

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 623**

51 Int. Cl.:

C08L 33/14 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C09J 4/04 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
H01F 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2015 PCT/JP2015/076942**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16059952**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2015 E 15851025 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3208307**

54 Título: **Composición de 2-cianoacrilato que tiene magnetismo**

30 Prioridad:

15.10.2014 JP 2014210656

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

26.06.2020

73 Titular/es:

**TOAGOSEI CO., LTD. (100.0%)
1-14-1, Nishi-Shimbashi, Minato-ku
Tokyo 105-8419, JP**

72 Inventor/es:

**OIKAWA, HIROSHIGE y
ANDO, YUSHI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 769 623 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

Composición de 2-cianoacrilato que tiene magnetismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición basada en 2-cianoacrilato que contiene un éster de ácido 2-cianoacrílico y un polvo magnético.

10 Antecedentes de la técnica

Las composiciones basadas en 2-cianoacrilato que contienen un éster de ácido 2-cianoacrílico pueden iniciar la polimerización debido a su polimerizabilidad aniónica mediante una poca cantidad de aniones tal como la escasa humedad que se adhiere a las superficies de los adherendos, y pueden unir firmemente varios materiales en un periodo de tiempo corto. Por lo tanto, se utilizan como los denominados adhesivos instantáneos en amplios sectores tales como los sectores industriales, médicos y domésticos. Aunque se han mezclado convencionalmente varios componentes tales como estabilizantes, aceleradores del curado, espesantes y plastificantes con composiciones basadas en 2-cianoacrilato para impartir las prestaciones requeridas, los componentes que se pueden mezclar con las mismas están limitados debido a la polimerizabilidad aniónica anterior. Por lo tanto, para proporcionar una porción de unión con magnetismo, era necesario cargar previamente la porción de unión con polvo magnético y después recubrir la porción con una composición basada en 2-cianoacrilato para fijar los adherendos entre sí, tal como se describe, por ejemplo, en la literatura de patentes 1.

Por otra parte, como composiciones adhesivas que tienen magnetismo se han propuesto y se han utilizado convencionalmente diversas composiciones adhesivas con el fin de, por ejemplo, impartir magnetismo a porciones de unión de componentes electrónicos y similares. Por ejemplo, la literatura de patentes 2 divulga un adhesivo ferromagnético que comprende una resina epoxi con la que se mezclan polvos ferromagnéticos tales como Fe y Fe-Si. Además, la literatura de patentes 3 divulga una composición adhesiva que comprende adhesivos acrílicos de dos partes, en los que una parte comprende polvo ferromagnético tal como polvo de hierro. Además, la literatura de patentes 4 divulga un adhesivo magnético compuesto por al menos una de entre una resina de silicona termoendurecible, una resina epoxi, una resina curable por humedad, una resina acrílica y una resina curable por radiación ultravioleta, y un polvo magnético de ferrita Mn-Zn.

El documento JP S60 110774 A tiene como objetivo la mejora de la conductividad eléctrica de una composición de 2-cianoacrilato y divulga que se puede obtener una composición que tenga buena estabilidad en almacenamiento y buena conductividad eléctrica eliminando el agua adherente del polvo metálico de, por ejemplo, Pt, Au, Ag o Cr, que se va a mezclar con el cianoacrilato.

El documento JP S61 155482 A tiene como objetivo proporcionar una composición de 2-cianoacrilato eléctricamente conductora que tenga una estabilidad en almacenamiento mejorada y enseña que la estabilidad en almacenamiento se puede mejorar mezclando un polvo eléctricamente conductor tratado con ácido, tal como polvo de plata, cobre, Ni o Al, y sílice pirógena con un 2-cianoacrilato.

45 Listado de citasLiteratura de patentes

Literatura de patentes 1: Publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S58-215476

50 Literatura de patentes 2: Publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° H1-289883

Literatura de patentes 3: Publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S59-91165

55 Literatura de patentes 4: Publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° H8-120234

Resumen de la invenciónProblema que se debe resolver por medio de la invención

60 No obstante, el procedimiento de fijación de la literatura de patentes 1 es problemático porque el polvo magnético y la composición basada en 2-cianoacrilato necesitan aplicarse uno a uno, lo que hace que la trabajabilidad sea deficiente, y el polvo magnético no puede cargarse en las superficies de las paredes y similares. La resina epoxi, la resina acrílica y similares divulgados en las literaturas de patentes 2 a 4 requieren una operación de mezclado debido al tipo curable de dos componentes. Además, la resina de silicona termoendurecible y la resina curable por radiación ultravioleta divulgadas en la literatura de patentes 4 requieren un aparato de calentamiento o un aparato de

irradiación ultravioleta. La literatura de patentes 4 se refiere a una resina curable por humedad, pero no divulga nada sobre polvos magnéticos adecuados para composiciones basadas en 2-cianoacrilato.

5 La presente invención se ha logrado a la luz de las situaciones convencionales anteriores, y tiene como objetivo proporcionar una composición basada en 2-cianoacrilato curable a temperatura ambiente de tipo un componente que tiene magnetismo.

Medios para resolver el problema

10 Los presentes inventores han descubierto que mezclando un polvo magnético específico con un éster de ácido 2-cianoacrilato se puede obtener una composición basada en 2-cianoacrilato con una buena estabilidad en almacenamiento, lo que conduce a la realización de la presente invención.

15 Es decir, la presente invención, según su único aspecto, proporciona una composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo, que comprende (a) un éster de ácido 2-cianoacrilato y (b) un polvo magnético dispersable en el éster de ácido 2-cianoacrilato, siendo el contenido del polvo magnético (b) de 5 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del éster de ácido 2-cianoacrilato (a), en la que el polvo magnético (b) es un acero inoxidable, que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable martensítico, acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable bifásico de austenita-ferrita y acero inoxidable endurecible por precipitación.

20 Según una forma de realización preferida de la presente invención, el acero inoxidable tiene un diámetro medio en base al volumen de 1 a 200 µm.

25 Según otra forma de realización preferida de la presente invención, la composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo comprende además una sílice pirógena, siendo el contenido de la sílice pirógena de 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del éster de ácido 2-cianoacrilato (a).

Efecto de la invención

30 La composición basada en 2-cianoacrilato de la presente invención comprende un éster de ácido 2-cianoacrilato y un polvo magnético específico, y por lo tanto presenta una buena estabilidad durante la producción y una buena estabilidad en almacenamiento. Además, dado que el polvo magnético es un acero inoxidable específico, se puede producir una composición basada en 2-cianoacrilato con mejor estabilidad durante la producción y mejor estabilidad en almacenamiento. En el caso en el que la composición basada en 2-cianoacrilato comprenda además una sílice pirógena, se puede evitar la sedimentación del polvo magnético. Utilizando esta composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo se pueden formar porciones magnéticas de forma muy sencilla sobre diversos adherendos.

Descripción de formas de realización

40 A continuación se describirá en detalle la composición basada en 2-cianoacrilato de la presente invención. La composición basada en 2-cianoacrilato de la presente invención comprende (a) un éster de ácido 2-cianoacrilato y (b) un polvo magnético dispersable en el éster de ácido 2-cianoacrilato, en la que el contenido del polvo magnético (b) es de 5 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del éster de ácido 2-cianoacrilato (a), en la que el polvo magnético (b) es un acero inoxidable, que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable martensítico, acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable bifásico de austenita-ferrita y acero inoxidable endurecible por precipitación.

50 Como el "éster de ácido 2-cianoacrilato (a)", se pueden utilizar ésteres de ácido 2-cianoacrilato que se utilizan comúnmente para composiciones basadas en 2-cianoacrilato de este tipo sin ninguna limitación particular. Los ejemplos de los ésteres de ácido 2-cianoacrilato incluyen ésteres metílico, etílico, cloroetílico, n-propílico, i-propílico, alílico, propargílico, n-butílico, i-butílico, n-pentílico, n-hexílico, ciclohexílico, fenílico, tetrahidrofurfurílico, heptílico, 2-etilhexílico, n-octílico, 2-octílico, n-nonílico, oxononílico, n-decílico, n-dodecílico, metoxietílico, metoxipropílico, metoxiisopropílico, metoxibutílico, etoxietílico, etoxipropílico, etoxiisopropílico, propoximetílico, propoxietílico, isopropoxietílico, propoxipropílico, butoximetílico, butoxietílico, butoxipropílico, butoxiisopropílico, butoxibutílico, 2,2,2-trifluoroetílico y hexafluoroisopropílico de ácido 2-cianoacrilato. Estos ésteres de ácido 2-cianoacrilato se pueden utilizar solos o en combinaciones de dos o más. Además, entre estos ésteres de ácido 2-cianoacrilato, se prefieren los ésteres de ácido 2-cianoacrilato que tienen un grupo alquilo con 3 o menos átomos de carbono ya que presentan una curabilidad excelente, y se prefieren aún más 2-cianoacrilato de etilo, 2-cianoacrilato de n-propilo o 2-cianoacrilato de i-propilo.

65 El "polvo magnético (b)" es dispersable en el éster de ácido 2-cianoacrilato. A este respecto, la frase "dispersable en el éster de ácido 2-cianoacrilato" significa que una composición basada en 2-cianoacrilato que comprende un éster de ácido 2-cianoacrilato al que se añade un polvo magnético tiene fluidez durante 12 horas a temperatura ambiente (15 a 30 °C). Los ejemplos del polvo magnético incluyen polvos finos de metales y aleaciones distintas del polvo de hierro, y en particular incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable martensítico,

acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable bifásico de austenita-ferrita y acero inoxidable endurecible por precipitación, ya que poseen ferromagnetismo. Se puede utilizar un acero inoxidable austenítico que no esté incluido en los aceros inoxidables mencionados anteriormente si se somete a enfriamiento repetido para transformar su textura en martensita y que adquiera magnetismo.

5 El acero inoxidable es un acero aleado que contiene hierro como componente principal junto con cromo, níquel, manganeso, azufre y similares, prefiriéndose que el contenido de azufre del acero inoxidable sea del 0,03% en peso o inferior, y el contenido de níquel es del 0,6% en peso o inferior. También se prefiere que el contenido de manganeso sea del 0,5% en peso o inferior. El azufre, el níquel y el manganeso en el acero inoxidable son
10 elementos que promueven la polimerización del éster de ácido 2-cianoacrílico y, por lo tanto, se prefiere que sus cantidades sean lo más bajas posible. Cuando los contenidos de azufre, níquel y manganeso en el acero inoxidable se encuentran dentro de los intervalos anteriores, se mejora la dispersabilidad del acero inoxidable tras su adición al éster de ácido 2-cianoacrílico y la estabilidad en almacenamiento de la composición basada en 2-cianoacrilato.

15 El diámetro de partícula del polvo magnético se puede determinar mediante un analizador del tamaño de partícula por difracción láser, y se puede representar mediante un valor medio que se mide en un estado dispersado en agua desionizada y se analiza en base al volumen. Cuando el polvo magnético en uso tiene un diámetro de partícula demasiado pequeño, la dispersabilidad en el éster de ácido 2-cianoacrílico se vuelve deficiente y la viscosidad de la composición se vuelve demasiado alta, lo que empeora la trabajabilidad en algunos casos. Además, cuando el
20 diámetro de partícula es demasiado grande, el polvo magnético se sedimenta fácilmente en la composición y, por lo tanto, el diámetro medio es preferentemente de 1 a 200 μm , de forma más preferida de 10 a 150 μm , de forma aún más preferida de 20 a 100 μm , y de forma especialmente preferida de 55 a 75 μm . Cuando el diámetro medio del polvo magnético se encuentra en el intervalo de 55 a 75 μm , los productos curados muestran un magnetismo más fuerte.

25 El contenido del polvo magnético en la composición basada en 2-cianoacrilato es de 5 a 500 partes en peso asumiendo que el éster de ácido 2-cianoacrílico representa 100 partes en peso. El contenido del polvo magnético es preferentemente de 7 a 450 partes en peso, y de forma más preferida de 10 a 420 partes en peso. Cuando el contenido del polvo magnético es inferior a 5 partes en peso, las porciones curadas no pueden proveerse de un magnetismo suficiente. Además, cuando el contenido del polvo magnético es superior a 500 partes en peso, es probable que la fluidez de la composición basada en 2-cianoacrilato se vuelva deficiente y la trabajabilidad se deteriore. Además, la estabilidad en almacenamiento de la composición empeora en algunos casos.

35 La composición basada en 2-cianoacrilato puede contener una sílice pirógena. La sílice pirógena se refiere a una sílice anhídrica ultrafina (que tiene un diámetro de partícula primario de 500 nm o inferior, especialmente de 1 a 200 nm). Esta sílice anhídrica es una sílice anhídrica ultrafina (que tiene un diámetro de partícula primario de 500 nm o inferior, especialmente de 1 a 200 nm) que se produce, por ejemplo, oxidando tetracloruro de silicio como materia prima en fase gaseosa bajo una llama de alta temperatura, e incluye sílice hidrófila que tiene alta hidrofiliidad y sílice hidrófoba que tiene alta hidrofobicidad. Se pueden utilizar ambas sílices pirógenas, pero se prefiere la sílice hidrófoba ya que presenta una buena dispersabilidad en el éster de ácido 2-cianoacrílico.

40 Como sílice hidrófila se pueden utilizar varios productos disponibles comercialmente; y los ejemplos de los mismos incluyen AEROSIL 50, 130, 200, 300 y 380 (las anteriores son denominaciones comerciales, y están fabricados por Nippon Aerosil Co., Ltd.). Las áreas superficiales específicas de estas sílices hidrófilas son $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ y $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Además, como sílices hidrófilas disponibles comercialmente se pueden utilizar REOSIL QS-10, QS-20, QS-30 y QS-40 (las anteriores son denominaciones comerciales, y están fabricadas por Tokuyama Corp.) y similares. Las superficies específicas de estas sílices hidrófilas son $140 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ y $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Además, también se
45 pueden utilizar sílices hidrófilas disponibles comercialmente fabricadas por Cabot Corp. o similares. Se prefiere que el área superficial específica de la sílice hidrófila sea de 20 a 600 m^2/g .

Además, como sílice hidrófoba, se pueden utilizar productos generados sometiendo sílices hidrófilas a tratamiento de superficie para su hidrofobización. El tratamiento de superficie de la sílice hidrófila se puede realizar, por ejemplo, llevando a un compuesto capaz de reaccionar con grupos hidroxilo presentes en la superficie de la sílice hidrófila a formar una capa de grupos hidrófobos sobre esa superficie, o a un compuesto capaz de ser adsorbido por la superficie de la sílice hidrófila a formar una capa hidrófoba sobre esa superficie, en contacto con la sílice hidrófila en presencia o ausencia de un disolvente, preferentemente con calentamiento.
55

Los ejemplos del compuesto utilizado para la hidrofobización de la sílice hidrófila mediante el tratamiento de superficie incluyen varios tipos de agentes de acoplamiento de silano basados en alquilo, arilo y aralquilo que tienen grupos hidrófobos tales como n-octiltrialcoxilano, agentes sililantes tales como metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano y hexametildisilazano, aceites de silicona tales como polidimetilsiloxano, alcoholes superiores tales como alcohol estearílico y ácidos grasos superiores tales como ácido esteárico. Las sílices hidrófobas pueden ser productos resultantes de la hidrofobización mediante el uso de cualquiera de estos compuestos.
60

65

Los ejemplos de sílices hidrófobas disponibles comercialmente incluyen AEROSIL RY200 y R202 que se han hidrofobizado por tratamiento de superficie con un aceite de silicona, AEROSIL R974, R972 y R976 que se han hidrofobizado por tratamiento de superficie con un agente de dimetilsililación, AEROSIL R805 que se ha hidrofobizado por tratamiento de superficie con n-octiltrimetoxisilano y AEROSIL RX200 y R812 que se han hidrofobizado por tratamiento de superficie con un agente trimetilsililante (las anteriores son denominaciones comerciales, y están fabricadas por Nippon Aerosil Co., Ltd.) y RELOSIL MT-10 (denominación comercial, fabricada por Tokuyama Corp.) que se ha hidrofobizado por tratamiento de superficie con metiltriclorosilano. Las áreas superficiales específicas de estas sílices hidrófobas son $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $170 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $260 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ y $120 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Se prefiere que el área superficial específica de la sílice hidrófoba sea de 20 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

Un contenido preferido de la sílice pirógena en la composición basada en 2-cianoacrilato es de 1 a 30 partes en peso asumiendo que el éster de ácido 2-cianoacrilico representa 100 partes en peso. Un contenido más preferido de la sílice pirógena es de 1 a 25 partes en peso, y un contenido especialmente preferido de la misma es de 2 a 20 partes en peso, aunque dependiendo del tipo de éster de ácido 2-cianoacrilico, el tipo de sílice pirógena, y similares. Cuando el contenido de la sílice pirógena es de 1 a 30 partes en peso, puede evitarse la sedimentación del polvo magnético de la composición basada en 2-cianoacrilato y proporcionarse la misma como una composición con una trabajabilidad satisfactoria sin perjudicar la curabilidad, la fuerza adhesiva y similares.

Además de los componentes mencionados anteriormente, la composición basada en 2-cianoacrilato de la presente invención puede contener aceleradores de polimerización aniónica, estabilizantes, espesantes, plastificantes, colorantes, fragancias, disolventes, mejoradores de la fuerza y similares que se utilizan convencionalmente para el mezclado con composiciones que contienen ésteres de ácido 2-cianoacrilico, según fines y similares, en cantidades apropiadas dentro de los intervalos que no perjudican la curabilidad, la fuerza de adhesión o similares de la composición.

Los ejemplos del acelerador de polimerización aniónico incluyen óxidos de polialquileno, éteres corona, éteres silacorona, calixarenos, ciclodextrinas y compuestos cíclicos basados en pirogalol. Los óxidos de polialquileno son óxidos de polialquileno y derivados de los mismos, e incluyen, por ejemplo, los descritos en la publicación de patente japonesa (Kokoku) N° S60-37836, la publicación de patente japonesa (Kokoku) N° H1-43790, la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S63-128088, la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° H3-167279, la patente de Estados Unidos N° 4386193, la patente de Estados Unidos N° 4424327 y similares. Ejemplos concretos de los mismos incluyen (1) óxidos de polialquileno tales como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol, y (2) derivados de óxidos de polialquileno tales como ésteres monoalquílicos de polietilenglicol, ésteres dialquílicos de polietilenglicol, ésteres dialquílicos de polipropilenglicol, ésteres monoalquílicos de dietilenglicol, ésteres dialquílicos de dietilenglicol y ésteres dialquílicos de de dipropilenglicol. Los éteres corona incluyen, por ejemplo, los divulgados en la publicación de patente japonesa (Kokoku) N° S55-2236, la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° H3-167279 y similares. Ejemplos concretos de los mismos incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6, benzo-12-corona-4, benzo-15-corona-5, benzo-18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-terc-butil-18-corona-6 y 1,2-vinilbenzo-15-corona-5. Los éteres silacorona incluyen, por ejemplo, los divulgados en la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S60-168775 y similares. Ejemplos concretos de los mismos incluyen dimetilsila-11-corona-4, dimetilsila-14-corona-5 y dimetilsila-17-corona-6. Los calixarenos incluyen, por ejemplo, los divulgados en la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S60-179482, la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S62-235379, la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° S63-88152 y similares. Ejemplos concretos de los mismos incluyen 5,11,17,23,29,35-hexa-terc-butil-37,38,39,40,41,42-hexahidroxicalix[6]areno, 37,38,39,40,41,42-hexahidroxicalix[6]areno, 37,38,39,40,41,42-hexa-(2-oxo-2-etoxi)-etoxicalix[6]areno y 25,26,27,28-tetra-(2-oxo-2-etoxi)-etoxicalix[4]areno. Las ciclodextrinas incluyen, por ejemplo, las divulgadas en la publicación de patente japonesa (Kohyo) N° H5-505835. Ejemplos concretos de los mismos incluyen α -, β - o γ -ciclodextrina. Los compuestos cíclicos basados en pirogalol incluyen los divulgados en la publicación de patente japonesa (abierta a inspección pública) N° 2000-191600 y similares. Ejemplos concretos de los mismos incluyen 3,4,5,10,11,12,17,18,19,24,25,26-dodecaetoxicarbometoxi-C-1,C-8,C-15,C-22-tetrametil[14]-metaciclofano. Estos aceleradores de polimerización aniónica se pueden utilizar solos o en combinaciones de dos o más.

Además, los estabilizantes incluyen (1) inhibidores de la polimerización aniónica, tales como dióxido de azufre, ácidos sulfónicos alifáticos tales como ácido metanosulfónico, ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido p-toluenosulfónico, trifluoruro de boro, dietiléter, HBF_4 y trialkilborato, y (2) inhibidores de polimerización por radicales tales como hidroquinona, hidroquinona-monometiléter, t-butil-catecol, catecol y pirogalol. Estos estabilizantes pueden utilizarse solos o en combinaciones de dos o más.

Los espesantes incluyen metacrilato de polimetilo, caucho acrílico, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, ésteres de celulosa, poli(2-cianoacrilatos de alquilo) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Estos espesantes pueden utilizarse solos o en combinaciones de dos o más.

Los plastificantes incluyen citrato de trietil-acetilo, citrato de tributil-acetilo, adipato de dimetilo, adipato de dietilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de dihexilo, ftalato de diheptilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisononilo, ftalato de diisotridecilo, ftalato de dipentadecilo, tereftalato de dioctilo, isoftalato de diisononilo, toluato de decilo, alcanforato de bis(2-etilhexilo), carboxilato de 2-etilhexilciclohexilo, fumarato de diisobutilo, maleato de diisobutilo, triglicérido caproico, benzoato de 2-etil-hexilo y dibenzoato de dipropilenglicol. Entre los mismos, los preferidos desde el punto de vista de una buena compatibilidad con el éster de ácido 2-cianoacrílico y una alta eficacia plastificante son citrato de tributil-acetilo, adipato de dimetilo, ftalato de dimetilo, benzoato de 2-etilhexilo y dibenzoato de dipropilenglicol. Estos plastificantes pueden utilizarse solos o en combinaciones de dos o más. El contenido del plastificante no está especialmente limitado, pero es preferentemente de 3 a 120 partes en peso, y de forma más preferida de 10 a 100 partes en peso asumiendo que el éster de ácido 2-cianoacrílico representa 100 partes en peso. Cuando el contenido del plastificante es de 3 a 120 partes en peso, se puede impartir una flexibilidad adecuada a los productos curados de la composición basada en 2-cianoacrilato.

La composición basada en 2-cianoacrilato de la presente invención se puede producir mezclando el éster de ácido 2-cianoacrílico y el polvo magnético, y los componentes anteriores según se requiera, según un procedimiento conocido. Cuando se produce la composición basada en 2-cianoacrilato y después se almacena, el polvo magnético a veces sedimenta dependiendo de la formulación, pero en dicho caso, la composición, si se mezcla nuevamente, puede utilizarse.

Ejemplos

En adelante, la presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos; y pueden realizarse diversas modificaciones o diversos cambios a la presente invención sin apartarse de la esencia de la presente invención. A este respecto, las partes y el % se basan en el peso, a menos que se especifique lo contrario.

1. Procedimientos de evaluación

(1) Diámetro medio (d50) de polvo magnético

La medición se llevó a cabo utilizando un analizador del tamaño de partículas por difracción láser, y el resultado se analizó en base al volumen. La medición del diámetro de partícula d50 del polvo magnético se llevó a cabo dispersando en primer lugar el polvo magnético en agua desionizada, tratando la dispersión ultrasónicamente a 70 W durante 2 minutos o más, y después llevando a cabo la medición utilizando el analizador del tamaño de partícula por difracción láser y analizando el resultado en base al volumen.

(2) Estabilidad de la composición

El éster de ácido 2-cianoacrílico y el polvo magnético se mezclaron entre sí, y después se evaluó la estabilidad tras la producción de la composición. Posteriormente, se cargaron 20 g de la composición en un recipiente de polietileno y se almacenaron en un ambiente de 23 °C y el 50% de HR, y después se evaluó la fluidez (estabilidad en almacenamiento) del líquido. El resultado de la evaluación indica el número de días durante los cuales se mantuvo la fluidez.

(3) Sedimentación de polvo magnético

El éster de ácido 2-cianoacrílico y el polvo magnético se mezclaron entre sí, y después se observó visualmente la sedimentación del polvo magnético. Posteriormente, se cargaron 20 g de la composición en un recipiente de polietileno y se almacenaron en un ambiente de 23 °C y el 50% de HR, y después se evaluó la separación del líquido y el polvo magnético. El resultado de la evaluación indica un periodo de tiempo durante el cual no se observó ningún tipo de separación visual.

(4) Magnetismo

Con 100 mg de la composición basada en 2-cianoacrilato se recubrió una placa de resina ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) (50 mm de largo x 25 mm de ancho x 3 mm de espesor), y se curó a temperatura ambiente (15 a 30 °C). Cuando un imán de neodimio (10 mm de diámetro x 10 mm de grosor) se acercó al cuerpo curado, se observó si el primero se adhería al último. ○ indica que se produjo adherencia; y × indica que no se produjo adherencia.

2. Procedimiento de producción de la composición basada en 2-cianoacrilato

• Ejemplo 1

Después de mezclar 40 ppm de dióxido de azufre y 1.000 ppm de hidroquinona con 2-cianoacrilato de etilo (con la condición de que el 2-cianoacrilato de etilo represente 100 partes en peso), 100 partes en peso de un acero inoxidable ferrítico ("SUS410L", fabricado por Daido Steel Co., Ltd., diámetro medio: 61 µm, Cr: 12,57% en peso, Ni: 0,10% en peso, Mn: 0,14% en peso, S: 0,003% en peso) se añadieron a los mismos, y se agitó y se mezcló a temperatura ambiente (15 a 30 °C) durante 1 minuto para producir así una composición. Después, se evaluó la estabilidad tras la producción, la estabilidad en almacenamiento y el magnetismo. Los resultados son tal como se muestran en la tabla 1.

• Ejemplo 2

Después de mezclar 40 ppm de dióxido de azufre y 1.000 ppm de hidroquinona con 2-cianoacrilato de etilo (con la condición de que el 2-cianoacrilato de etilo represente 100 partes en peso), se disolvieron 10 partes en peso de un espesante (poli(metacrilato de metilo), peso molecular: 300.000). A este líquido se añadieron 11 partes en peso del mismo acero inoxidable ferrítico que en el ejemplo 1, y se agitó y se mezcló a temperatura ambiente (15 a 30 °C) durante 1 minuto para producir así una composición. Después, se evaluó la estabilidad tras la producción, la estabilidad en almacenamiento y el magnetismo. Los resultados son tal como se muestran en la tabla 1.

• Ejemplos 3 a 5 y ejemplos comparativos 1 a 3

Las composiciones basadas en 2-cianoacrilato se produjeron y evaluaron de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que sus composiciones se cambiaron tal como se indica en las tablas 1 a 3. Los polvos magnéticos que se utilizaron en los mismos fueron los siguientes, y los resultados se muestran en las tablas 1 a 3)

SUS430: fabricado por Daido Steel Co., Ltd., un acero inoxidable ferrítico, diámetro medio: 61 µm (Cr: 16,15% en peso, Ni: 0,12% en peso, Mn: 0,16% en peso, S: 0,003% en peso)

Polvo de hierro: "TK-H", fabricado por JFE Steel Corp., diámetro medio: 65 µm

Polvo de aleación: "JEMK-S", fabricado por Kinsei Matec Co., Ltd., diámetro medio de partícula: 25 µm (valor de catálogo)

Óxido de hierro (II)-dihierro (III): diámetro medio: 76 µm

• Ejemplo 6

Después de mezclar 40 ppm de dióxido de azufre y 1.000 ppm de hidroquinona con 2-cianoacrilato de etilo (con la condición de que el 2-cianoacrilato de etilo represente 100 partes en peso), 5 partes en peso de sílice pirógena ("AEROSIL RX200" (nombre comercial), fabricada por Nippon Aerosil Co., Ltd.) se dispersaron en los mismos por medio de un dispersador. A este líquido se añadieron 100 partes en peso del mismo acero inoxidable ferrítico que en el ejemplo 1, y se agitó y se mezcló a temperatura ambiente (15 a 30 °C) durante 1 minuto para producir así una composición. Después, se evaluó la estabilidad tras la producción, la estabilidad en almacenamiento y el magnetismo. Los resultados son tal como se muestran en la tabla 2.

• Ejemplos 7 a 9

Se produjeron y evaluaron composiciones basadas en 2-cianoacrilato de la misma forma que en el ejemplo 6, excepto que sus composiciones se cambiaron tal como se indica en la tabla 2. Los resultados son tal como se muestran en la tabla 2.

ES 2 769 623 T3

Tabla 1

		Ejemplo				
		1	2	3	4	5
Composición (partes)	2-cianoacrilato de etilo	100	100		100	
	2-cianoacrilato de isopropilo					100
	2-cianoacrilato de etoxietilo			100		
	Espesante		10			
	AEROSIL RX200					
	AEROSIL R202					
	SUS410L	100	11	400		
	SUS430				100	100
Resultados de la evaluación	Estabilidad tras la producción	buena	buena	buena	buena	buena
	Estabilidad en almacenamiento (días)	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
	Sedimentación de sustancia magnética (horas)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	Magnetismo	o	o	o	o	o

Tabla 2

		Ejemplo			
		6	7	8	9
Composición (partes)	2-cianoacrilato de etilo	100		100	
	2-cianoacrilato de isopropilo		100		
	2-cianoacrilato de etoxietilo				100
	Espesante			3	
	AEROSIL RX200	5		5	
	AEROSIL R202		5		5
	SUS410L	100		200	
	SUS430		100		200
Resultados de la evaluación	Estabilidad tras la producción	buena	buena	buena	buena
	Estabilidad en almacenamiento (días)	> 10	> 10	> 10	> 10
	Sedimentación de sustancia magnética (horas)	> 3	> 3	> 3	> 3
	Magnetismo	o	o	o	o

Tabla 3

		Ejemplo comparativo		
		1	2	3
Composición (partes)	2-cianoacrilato de etilo	100		
	2-cianoacrilato de isopropilo		100	
	2-cianoacrilato de etoxietilo			100
	polvo de hierro	100		
	polvo de aleación		100	
	óxido de hierro (II)-dihierro (III)			100
Resultados de la evaluación	Estabilidad tras la producción	solidificado	solidificado	solidificado

- 5 Según los resultados de las tablas 1 y 2, cuando una composición basada en 2-cianoacrilato contenía un polvo magnético de acero inoxidable ferrítico dispersable en un éster de ácido 2-cianoacrílico (ejemplos 1 a 9), la composición se volvió satisfactoria en estabilidad en almacenamiento. También se confirmó que los productos curados de las composiciones basadas en 2-cianoacrilato obtenidas tenían magnetismo. Por el contrario, en los ejemplos comparativos 1 a 3 tal como se muestra en la tabla 3, las composiciones basadas en 2-cianoacrilato se solidificaron cuando se produjeron, y no fueron utilizables.

Aplicabilidad industrial

- 10 La composición basada en 2-cianoacrilato de la presente invención es una composición curable a temperatura ambiente del tipo de un componente, y puede formar fácilmente porciones que tienen magnetismo sobre diversos adherendos. Por lo tanto, la composición se puede utilizar en una amplia gama de productos y campos técnicos en diversas industrias.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo, que comprende (a) un éster de ácido 2-cianoacrílico y (b) un polvo magnético dispersable en el éster de ácido 2-cianoacrílico, siendo el contenido del polvo magnético (b) de 5 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del éster de ácido 2-cianoacrílico (a), en el que el polvo magnético (b) es un acero inoxidable, que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable martensítico, acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable bifásico de austenita-ferrita y acero inoxidable endurecible por precipitación.
- 10 2. La composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo según la reivindicación 1, en la que el acero inoxidable tiene un diámetro medio en base al volumen de 1 a 200 μm , determinado mediante un analizador del tamaño de partícula por difracción láser y representado por un valor medio que se mide en un estado dispersado en agua desionizada y se analiza en base al volumen.
- 15 3. La composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo según la reivindicación 2, en la que el acero inoxidable tiene un diámetro medio en base al volumen de 55 a 75 μm , determinado mediante un analizador del tamaño de partícula por difracción láser y representado por un valor medio que se mide en un estado dispersado en agua desionizada y se analiza en base al volumen.
- 20 4. La composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido de azufre del acero inoxidable es del 0,03% en peso o inferior, el contenido de níquel del acero inoxidable es del 0,6% en peso o inferior y el contenido de manganeso del acero inoxidable es del 0,5% en peso o inferior.
- 25 5. La composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además una sílice pirógena, siendo el contenido de la sílice pirógena de 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del éster de ácido 2-cianoacrílico (a).
- 30 6. La composición basada en 2-cianoacrilato que tiene magnetismo según la reivindicación 5, en la que la sílice pirógena es una sílice hidrófoba.