

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 607**

51 Int. Cl.:

C08F 222/10 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C08K 5/3437 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2021 PCT/EP2021/070997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2022 WO22037909**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2021 E 21754942 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2025 EP 4200344**

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

30 Prioridad:

18.08.2020 US 202063066980 P

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

16.06.2025

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.00%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**DEEGAN, BRIAN;
KNEAFSEY, BRENDAN;
SWEENEY, NIGEL;
O'DWYER, PATRICK;
FEARON, STEPHEN;
HABERLIN, GAVIN;
BIRKETT, DAVID;
CONDON, DAVID;
HAMM, MARC y
O'BRIEN, VINCENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 027 607 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).

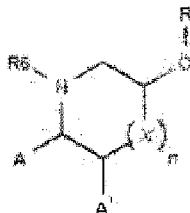
DESCRIPCIÓN

Aceleradores de curado para composiciones curables anaeróbicas

5 Antecedentes

Campo

10 La presente invención se refiere a aceleradores de curado que resultan útiles para composiciones curables anaeróbicas, tales como adhesivos y sellantes. Los aceleradores de curado pueden estar comprendidos de manera general en la estructura proporcionada a continuación:



15 en la que X es CH₂, O, S o C=O; R es hidrógeno o (meta)acrilo; y A y A' se seleccionan individualmente de hidrógeno o juntos crean una estructura de anillo de 5 a 12 átomos anulares en total, en donde la estructura de anillo puede ser cicloalifática, cicloheteroalifática o aromática, o combinaciones de las mismas, con o sin sustitución con uno o más grupos hidroxilo o (meta)acrilo; R⁶ es hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo y n es 0 o 1, con la condición de que siempre que R sea hidrógeno, A y A' no puedan ser ambos hidrógeno o juntos no puedan ser naftilo.

20 Breve descripción de la tecnología relacionada

25 Las composiciones adhesivas anaeróbicas son generalmente bien conocidas. Ver, p. ej., R.D. Rich, "Anaerobic Adhesives", en: Handbook of Adhesive Technology, 29, 467-79, A. Pizzi y K.L. Mittal, eds., Marcel Dekker, Inc., New York (1994), y referencias citadas en el mismo. Sus usos son numerosos y se siguen desarrollando nuevas aplicaciones.

30 Los adhesivos anaeróbicos convencionales generalmente incluyen un monómero de éster de acrilato polimerizable por radicales libres, junto con un iniciador peroxilo y un componente inhibidor. Frecuentemente dichas composiciones adhesivas anaeróbicas también contienen componentes aceleradores para incrementar la velocidad con la que se cura la composición.

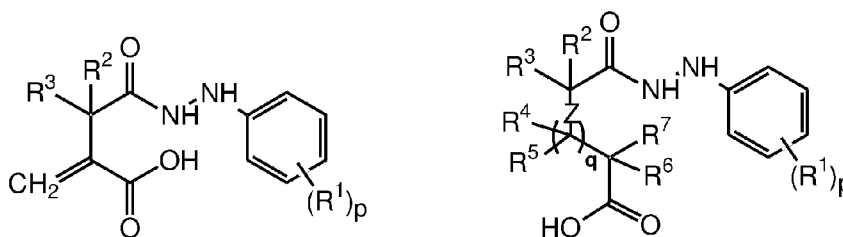
35 Entre las composiciones deseables para inducir y acelerar el curado anaeróbico se pueden incluir ordinariamente uno o más de sacarina, toluidinas, tales como N,N-dietil-p-toluidina ("DE-p-T") y N,N-dimetil-o-toluidina ("DM-o-T"), acetilfenilhidrazina ("APH") y ácido maleico.

40 La sacarina y la APH se utilizan como componentes estándar de acelerador de curado en sistemas de curado de adhesivos anaeróbicos. Sin embargo, estos componentes han sido objeto de un examen regulatorio en determinadas partes del mundo, y por lo tanto se han llevado a cabo esfuerzos para identificar candidatos como reemplazos.

45 Entre los ejemplos de otros agentes de curado para adhesivos anaeróbicos se incluyen tiocaprolactamo (p. ej., la patente US n.º 5.411.988) y las tioureas [p. ej., la patente US n.º 3.970.505 (Hauser) (tetrametiltiourea), documentos de patente alemana n.º DE 1 817 989 (alquiltioureas y N,N'-diciclohexiltiourea) y n.º 2 806 701 (etilentiourea), y documento de patente japonesa n.º JP 07-308.757 (acilo, alquilo, alquilideno, alquilén- y alquil-tioureas)], algunos determinados de estos últimos habían sido utilizados comercialmente hasta hace aproximadamente veinte años.

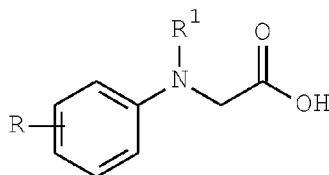
50 Loctite (R&D) Ltd. ha encontrado una nueva clase de materiales: los tritriazapentalenos, que resultan eficaces como agentes de curado para composiciones adhesivas anaeróbicas. La adición de estos materiales en adhesivos anaeróbicos como sustituto de los agentes de curado convencionales (tales como la APH) inesperadamente proporciona velocidades de curado y propiedades físicas como mínimo comparables de los productos de reacción formados a partir de ellos. Ver la patente US n.º 6.583.289 (McArdle).

55 La patente US n.º 6.835.762 (Klemarczyk) proporciona una composición curable anaeróbica basada en un componente (meta)acrilato con una composición inductora de curado anaeróbica sustancialmente libre de acetilfenilhidrazina y ácido maleico, y un compuesto anaeróbico acelerador de curado que presenta el enlace -C(=O)-NH-NH- y un grupo ácido orgánico en la misma molécula, con la condición de que el compuesto anaeróbico acelerador de curado excluya la 1-(2-carboxiacrilóil)-2-fenilhidrazina. El acelerador anaeróbico de curado está comprendido por:



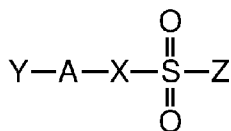
en donde R¹-R⁷ se seleccionan independientemente de hidrógeno y C₁₋₄; Z es un enlace sencillo carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono; q es 0 o 1; y p es un número entero entre 1 y 5, ejemplos de los cuales son 3-carboxiacriloil-fenilhidrazina, metil-3-carboxiacriloil-fenilhidrazina, 3-carboxipropanoíl-fenilhidrazina y metilén-3-carboxipropanoíl-fenilhidrazina.

La patente US n.º 6.897.277 (Klemarczyk) proporciona una composición anaeróbica curable a base de un componente de (meta)acrilato con una composición anaeróbica inductora de curado sustancialmente libre de sacarina y un compuesto anaeróbico acelerador de curado dentro de la estructura siguiente:



en la que R se selecciona de hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenoilo, hidroxialquilo, hidroxialquenoilo, carboxilo y sulfonato, y R¹ se selecciona de hidrógeno, alquilo, alquenoilo, hidroxialquilo, hidroxialquenoilo y alcarilo, un ejemplo de los cuales es fenilglicina y N-metilfenilglicina.

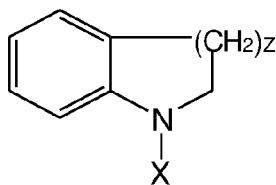
La patente US n.º 6.958.368 (Messana) proporciona una composición curable anaeróbica. Esta composición está basada en un componente (meta)acrilato con una composición anaeróbica inductora de curado sustancialmente libre de sacarina y dentro de la estructura siguiente:



en la que Y es un anillo aromático, opcionalmente sustituido en hasta cinco posiciones con grupos alquilo o alcoxi C₁₋₆, o grupos halo; A es C=O, S=O o bien O=S=O; X es NH, O o bien S y Z es un anillo aromático, opcionalmente sustituido en hasta cinco posiciones con grupos alquilo o alcoxi C₁₋₆, o grupos halo, o Y y Z juntos pueden estar unidos al mismo anillo aromático o sistema de anillos aromáticos, con la condición de que en el caso de que X sea NH, la sulfimida o-benzoica esté excluida de la estructura. Entre los ejemplos del compuesto anaeróbico acelerador de curado comprendido en la estructura anterior se incluye anhídrido cíclico de ácido 2-sulfobenzoico y el 3H-1,2-benzoditiol-3-ona-1,1-dióxido.

Three Bond Co. Ltd., Tokio, Japón, ha descrito anteriormente como componente en adhesivos y selladores anaeróbicos un componente denominado tetrahydroquinolina ("THQ").

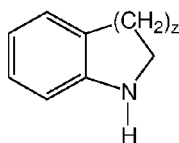
Y más recientemente la patente US n.º 8.362.112 describe un producto de reacción preparado a partir de reactivos, que comprende: (a) un compuesto cubierto por:



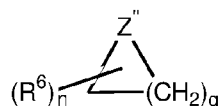
en donde X es alquilo C₁₋₂₀, alquenoilo C₂₋₂₀, o alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos y que están funcionalizados por como mínimo un grupo seleccionado de -OH, -NH₂ o -SH y z es 1 a 3 y (b) por lo menos un material funcional isocianato.

La patente US n.º 8.481.659 describe una composición anaeróbica curable que comprende (a) un componente

(meta)acrilato, (b) un sistema anaeróbico de curado, y (c) un producto de reacción preparado a partir de reactivos, que comprende: (i) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos representados por:



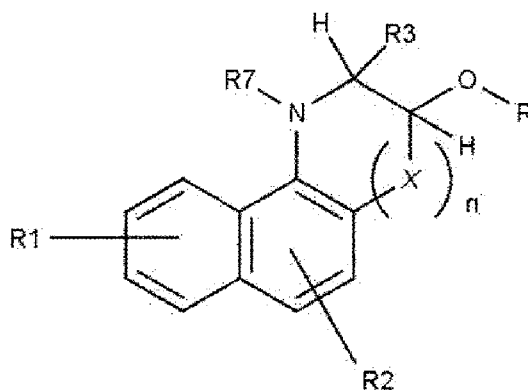
en donde z es 1 a 3, y (b) es ya sea: (i) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos representados por:



en el que Z'' se selecciona de -O-, -S- y -NH-; q es un valor entre 1 y 4; R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidroxialquilo, aminoalquilo y tialquilo; y n es por lo menos 1, en donde el producto de reacción comprende por lo menos dos grupos funcionales colgantes seleccionados independientemente de -OH, -NH₂ y -SH; o (ii) un agente alquilante, un agente alquenilante o un agente alcarilante.

Recientemente, la publicación de patente internacional n.º WO 2019/072686 ha dado a conocer una composición curable anaeróbica que comprende:

- (a) un componente de (meta)acrilato,
- (b) una composición inductora de curado anaeróbica, y
- (c) un acelerador de curado que comprende:



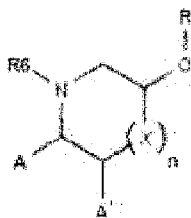
en donde X es CH₂, O, S, NR⁴, CR⁵R⁶ o C=O; R es uno o más de hidrógeno, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno o hidroxialquino; R¹ a R⁶ se seleccionan, cada uno individualmente, de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo; R⁷ es hidrógeno o CHR⁸R⁹, en donde R⁸ y R⁹ se seleccionan, individualmente, de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo, y n es 0 o 1.

Sin perjuicio del estado de la técnica, sigue existiendo el deseo de encontrar tecnologías alternativas para aceleradores de curado anaeróbico que diferencien los productos actuales y proporcionen garantías de suministro en caso de escasez o interrupción del suministro de materias primas. Además, debido a que determinados materiales en bruto utilizados en las composiciones convencionales que inducen el curado anaeróbico deben, en cierta medida, estar sujetos a un escrutinio regulatorio y pueden verse afectados por interrupciones en la cadena de suministro, resultaría deseable disponer de componentes alternativos para las composiciones que inducen el curado anaeróbico. De acuerdo con lo anterior, resultaría deseable identificar nuevos materiales que funcionen como componentes de curado en el curado de composiciones curables anaeróbicamente.

Descripción resumida

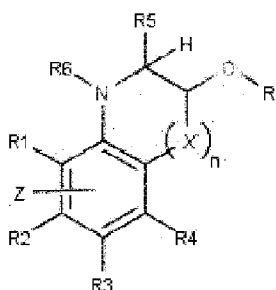
La presente invención se refiere a aceleradores de curado que resultan útiles para composiciones curables anaeróbicamente, tales como adhesivos y sellantes.

En general, los aceleradores de curado están ampliamente integrados en la estructura a continuación:



en la que X es CH₂, O, S o C=O; R es hidrógeno o (meta)acrilo; y A y A' se seleccionan individualmente de hidrógeno, o juntos crean una estructura de anillo de 5 a 12 átomos anulares en total, en donde la estructura de anillo puede ser cicloalifática, cicloheteroalifática o aromática, o combinaciones de las mismas, con o sin sustitución con uno o más grupos hidroxilo o (meta)acrilo; R⁶ es hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo y n es 0 o 1, con la condición de que, en el caso de que R sea hidrógeno, A y A' no puedan ser ambos hidrógeno o juntos no puedan ser naftilo.

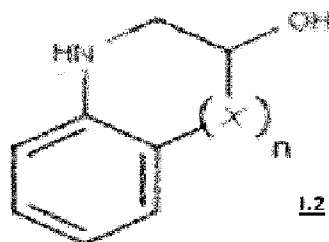
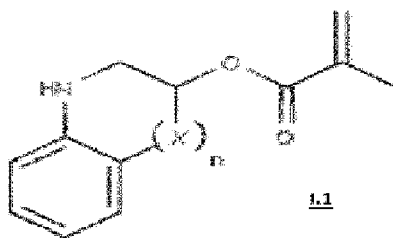
Dentro del género de estructura I se encuentran los aceleradores de curado comprendidos en el subgénero genérico representado por:

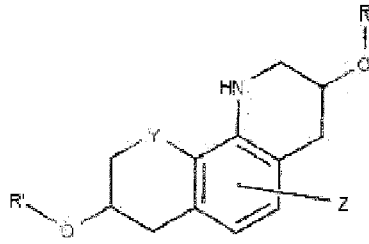


II

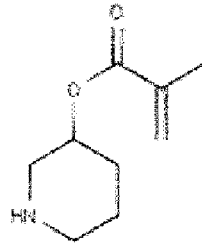
en el que X es CH₂, O, S o C=O; R es hidrógeno o (meta)acrilo; R¹ a R⁶ se seleccionan individualmente de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo, o R¹ y R², R² y R³, o R³ y R⁴ juntos forman un anillo carbocíclico de 5 a 7 elementos anulares, en donde uno o más de los elementos anulares puede ser O, S o NR¹⁰; R¹⁰ es hidrógeno o CHR⁸R⁹, en el que R⁸ y R⁹ se seleccionan individualmente de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo; Z está opcionalmente presente, aunque en caso de estar presente es halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo, y n es 0 o 1.

Resultan útiles una serie de aceleradores de curado representados por las estructuras químicas subgenéricas proporcionados a continuación:





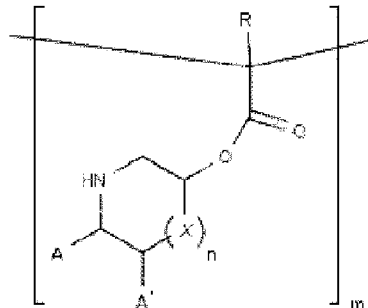
I.3



I.4

5 En las estructuras 1.1 a 1.2 cada uno de X y n son tal como se ha definido anteriormente. En la estructura 1.3, R y R', y Z son tal como se han definido anteriormente, e Y es NH.

Alternativamente, de manera general se puede utilizar una versión oligomérica o polimérica de la estructura I en la que R es (meta)acrilato en la estructura I para formar la estructura IA.



IA

15 en la que X, A y A'; R; y n son tal como se han definido anteriormente, y m es un valor entre 2 y 10.000, preferentemente entre 2 y 5.000, y todavía más preferentemente de entre 2 y 20.

Estos, y otros aceleradores de curado dados a conocer en la presente memoria resultan útiles en composiciones curables anaeróbicamente que comprenden un componente (meta)acrilato y un componente que induce el curado anaeróbico.

20 Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 representa un gráfico del par de rotura y par de aflojamiento de 24 horas de diversas composiciones adhesivas anaeróbicas presentadas en la Tabla 2A sobre tuercas y pernos M10 construidos en acero dulce/óxido negro.

25 La FIG. 2 representa un gráfico del par de rotura y par de aflojamiento de 24 horas de diversas composiciones adhesivas anaeróbicas presentadas en la Tabla 2B sobre tuercas y pernos M10 construidos en acero dulce/óxido negro.

30 Descripción detallada

La presente invención se refiere a la adición de aceleradores de curado en composiciones curables anaeróbicamente como sustitución de parte o la totalidad de la cantidad de aceleradores de curado anaeróbico convencionales [tales como toluidinas, THQ y/o acetil-fenilhidrazina ("APH")] y las inesperadas observaciones de por lo menos velocidades

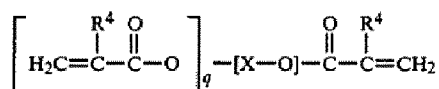
de curado comparables y propiedades físicas para los productos de reacción formados a partir de los mismos, en comparación con las observadas en las composiciones curables anaerómicamente convencionales.

Los monómeros de (meta)acrilato adecuados para la utilización como el componente de (meta)acrilato en la presente invención pueden seleccionarse de una amplia variedad de materiales, tales como los representados por $H_2C=CGCO_2R^{11}$, en donde G puede ser hidrógeno, halógeno o grupos alquilo que presenten entre 1 y aproximadamente 4 átomos de carbono, y R^{11} puede seleccionarse de grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alcarilo, aralquilo o arilo que presenten entre 1 y aproximadamente 16 átomos de carbono, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido o interrumpido según sea el caso con silano, silicio, oxígeno, halógeno, carbonilo, hidroxilo, éster, ácido carboxílico, urea, uretano, carbonato, amina, amida, azufre, sulfonato, sulfona y similares.

Entre los monómeros adicionales de (meta)acrilato adecuados para la utilización en la presente memoria como el componente (meta)acrilato en la presente invención o como un componente en la producción del producto de reacción se incluyen monómeros de (meta)acrilato polifuncionales, por ejemplo (meta)acrilatos di- o trifuncionales, tales como di(meta)acrilatos de polietilenglicol, (meta)acrilatos y di(meta)acrilatos de tetrahidrofurano, (meta)acrilato de hidroxipropilo ("HPMA", por sus siglas en inglés), di(meta)acrilato de hexanodiol, tri(meta)acrilatos de trimetilolpropano ("TMPTMA", por sus siglas en inglés), dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilatos de trietilenglicol ("TRIEGMA", por sus siglas en inglés), di(meta)acrilatos de tetraetilenglicol, di(meta)acrilatos de dipropilenglicol, di(meta)acrilatos de di(pentametilenglicol), di(meta)acrilatos de tetraetilen-diglicol, tetra(meta)acrilatos de diglicerol, di(meta)acrilatos de tetrametileno, di(meta)acrilatos de etileno, di(meta)acrilatos de neopentilglicol y mono y di(meta)acrilatos de bisfenol-A, tales como (meta)acrilato de bisfenol-A etoxilado ("EBIPMA", por sus siglas en inglés) y mono y di(meta)acrilatos de bisfenol-F, tales como mono y di(meta)acrilatos de bisfenol-F, tales como (meta)acrilato de bisfenol-A etoxilado.

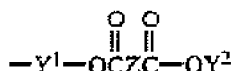
Entre todavía otros monómeros de (meta)acrilato que pueden utilizarse en la presente memoria se incluyen fracciones de (meta)acrilato de silicona ("SiMA", por sus siglas en inglés), tales como los enseñados y reivindicados en la patente US n.º 5.605.999 (Chu).

Entre otros monómeros adecuados se incluyen ésteres de poli(acrilato) representados por la fórmula:



en la que en la presente memoria R^4 es un radical seleccionado de hidrógeno, halógeno o alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; q es un número entero igual a por lo menos 1, y preferentemente igual a entre 1 y aproximadamente 4; y X es un radical orgánico que contiene por lo menos dos átomos de carbono y que presenta una capacidad de enlace total de q más 1. Con respecto al límite superior del número de átomos de carbono en X, existen monómeros utilizables de prácticamente cualquier valor. Sin embargo, como cuestión práctica, un límite superior general es de aproximadamente 50 átomos de carbono, preferentemente 30, y lo más preferentemente de aproximadamente 20.

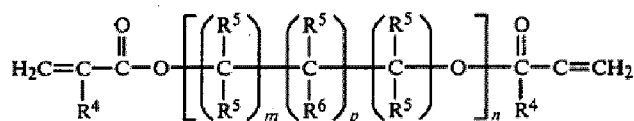
Por ejemplo, X puede ser un radical orgánico de fórmula:



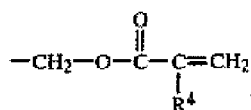
en la que cada uno de Y^1 y Y^2 es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, y preferentemente entre 2 y aproximadamente 10 átomos de carbono, y Z es un radical orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, que contiene por lo menos 1 átomo de carbono, y preferentemente entre 2 y aproximadamente 10 átomos de carbono.

Otras clases de monómeros útiles son los productos de reacción de di- o trialquilolaminas (p. ej., etanolaminas o propanolaminas) con ácidos acrílicos, tales como los dados a conocer en la patente francesa n.º 1.581.361.

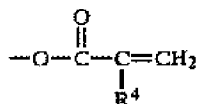
Entre los ejemplos de oligómeros de acrilato de éster útiles se incluyen aquellos que presentan la fórmula general siguiente:



en la que en la presente memoria R^5 representa un radical seleccionado de hidrógeno, alquilo inferior de entre 1 y aproximadamente 4 átomos de carbono, un hidroxialquilo de entre 1 y aproximadamente 4 átomos de carbono, y



en donde en la presente memoria R^4 es un radical seleccionado de hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de entre 1 y aproximadamente 4 átomos de carbono; R^6 es un radical seleccionado de hidrógeno, hidroxilo, o

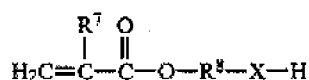


m es un número entero igual a por lo menos 1, p. ej., entre 1 y aproximadamente 15 o superior, y preferentemente de entre 1 y aproximadamente 8; n es un número entero igual a por lo menos 1, p. ej., de entre 1 y aproximadamente 40 o superior, y preferentemente de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10; y p es 0 o 1.

Entre los ejemplos típicos de oligómeros de éster de (meta)acrilato que corresponden a la fórmula general anteriormente indicada se 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.

Aunque pueden resultar deseables los di- y otros ésteres de poli(acrilato), y en particular los ésteres de poli(acrilato) descritos en los párrafos anteriores, pueden resultar deseables ésteres de acrilato monofuncional (ésteres que contienen un grupo acrilato). Al tratar con ésteres de acrilato monofuncionales, resulta altamente preferente utilizar un éster que presenta una fracción alcohólica relativamente polar. Dichos materiales son menos volátiles que los ésteres de alquilo de bajo peso molecular y, lo que es más importante, el grupo polar tiende a proporcionar atracción intermolecular durante y después del curado, produciendo de esta manera propiedades de curado más deseables, así como un sellador o adhesivo más duradero. Deseablemente, el grupo polar se selecciona de hidrógeno lábil, anillo heterocíclico, y los grupos polares hidroxilo, amino, ciano y 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.

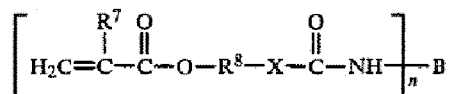
Otra clase útil de monómeros se prepara mediante la reacción de un éster de (meta)acrilato de alquilo o arilo monofuncionalmente sustituido que contiene un átomo de hidrógeno activo en el sustituyente funcional. Este material con terminación de (meta)acrilato monofuncional se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico en proporciones adecuadas para convertir todos los grupos isocianato en grupos uretano o ureido. Los ésteres de acrilato monofuncionales de alquilo y arilo son preferentemente los acrilatos y metacrilatos que contienen grupos funcionales hidroxilo o amino en la parte no acrilato de los mismos. Los ésteres de acrilato adecuados para la utilización presentan la fórmula:



en la que X se selecciona de $-\text{O}-$ o bien



y R^9 se selecciona de hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono; R^7 se selecciona de hidrógeno, cloro o radicales de metilo y etilo, y R^8 es un radical orgánico divalente seleccionado de alquilenilo inferior de entre 1 y 8 átomos de carbono, fenileno o naftileno. Dichos grupos, al reaccionar adecuadamente con un poliisocianato, producen un monómero de la siguiente fórmula general:



en la que n es un número entero entre 2 y aproximadamente 6; B es un radical orgánico polivalente seleccionado de radicales alquilo, alquilenilo, cicloalquilo, cicloalquilenilo, arilo, aralquilo, alcarilo o heterocíclico tanto sustituidos como no sustituidos; y R^7 , R^8 y X presentan los significados proporcionados anteriormente en este párrafo.

Entre los ejemplos de (meta)acrilatos funcionales con hidroxilo adecuados se incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo ("HEMA", por sus siglas en inglés), metacrilato de hidroxipropilo ("HPMA", por sus siglas en inglés), metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. Entre otros

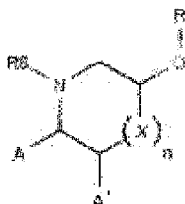
ejemplos de (meta)acrilatos con función hidroxilo adecuados se incluyen acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo ("HEMA"), triacrilato de pentaeritritol ("PETA", por sus siglas en inglés) y acrilato de 4-hidroxibutilo.

El (meta)acrilato con función hidroxilo puede presentar un peso molecular medio de entre aproximadamente 80 y aproximadamente 1.000 gramos/mol, o de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 800 gramos/mol, o de entre aproximadamente 110 y aproximadamente 600 gramos/mol.

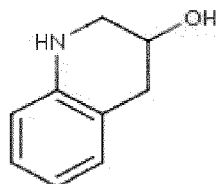
Evidentemente, también se pueden utilizar combinaciones de dichos monómeros de (meta)acrilato.

El componente de (meta)acrilato puede comprender entre aproximadamente 10 y aproximadamente 90 por ciento en peso de la composición, tal como entre aproximadamente 60 y aproximadamente 90 por ciento en peso, respecto al peso total de la composición.

Tal como se ha señalado anteriormente, se proporcionan en la presente memoria aceleradores de curado útiles para composiciones curables anaerómicamente, tales como adhesivos y selladores. Los aceleradores de curado están cubiertos generalmente por la estructura I, a continuación:



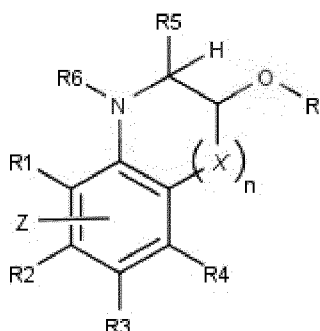
en la que X es CH₂, O, S o C=O; R es hidrógeno o (meta)acrilato; R⁶ es hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo; y A y A' se seleccionan individualmente de hidrógeno, o juntos crean una estructura de anillo de 5 a 12 átomos anulares en total, en donde la estructura de anillo puede ser cicloalifática, cicloheteroalifática o aromática, o combinaciones de las mismas, con o sin sustitución con uno o más grupos hidroxilo o (meta)acrilato; R⁶ es hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialquino o alcarilo y n es 0 o 1, con la condición de que, en el caso de que R sea hidrógeno, A y A' no puedan ser ambos hidrógeno o juntos no puedan ser naftilo. Un ejemplo particularmente deseable se muestra a continuación y se refiere a THQol:



THQol

Los aceleradores de curado cubiertos por la estructura I se muestran en la representación química a continuación:

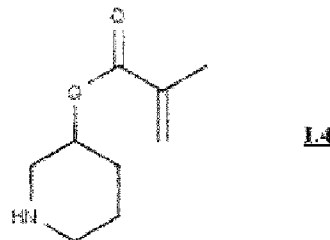
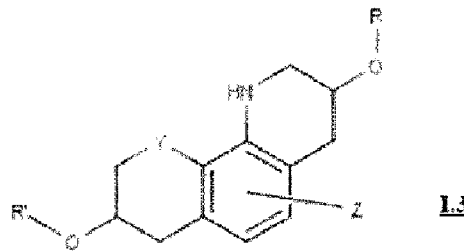
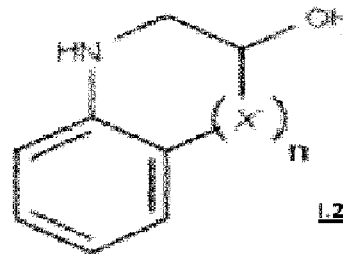
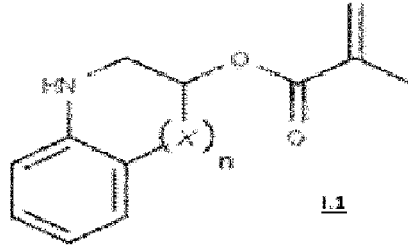
Ii



en el que en la presente memoria X es CH₂, O, S o C=O; R es hidrógeno o (meta)acrilato; R¹ a R⁶ se seleccionan individualmente de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo, o R¹ y R², R² y R³, o R³ y R⁴ juntos forman un anillo carbocíclico de 5 a 7 elementos anulares, en donde uno o más de los elementos anulares pueden ser O, S o NR¹⁰; R¹⁰ es hidrógeno o

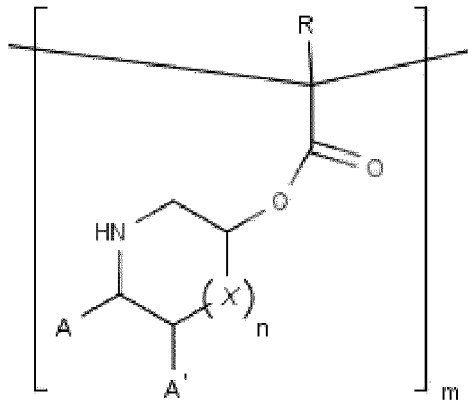
CHR⁸R⁹, en el que R⁸ y R⁹ se seleccionan individualmente de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo; Z está opcionalmente presente, aunque en caso de estar presente es halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo, y n es 0 o 1.

Resultan útiles en la presente memoria una serie de aceleradores de curado representados por las estructuras químicas subgenéricas proporcionados a continuación:



En las estructuras I.1 a I.2 cada uno de X y n son tal como se ha definido anteriormente. En la estructura I.3, R y R', y Z son tal como se han definido anteriormente, e Y es NH.

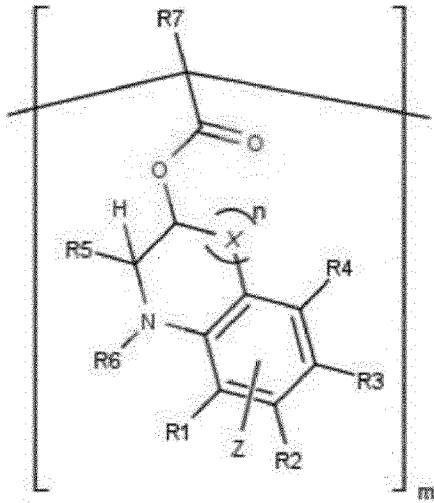
Alternativamente, de manera general se puede utilizar una versión oligomérica o polimérica de la estructura I en la que R es (meta)acrilato en la estructura I para formar la estructura IA:



IA

en la que X, A y A', R y n son tal como se han definido anteriormente, y m es un valor entre 2 y 10.000, preferentemente entre 2 y 5.000, y todavía más preferentemente entre 2 y 20.

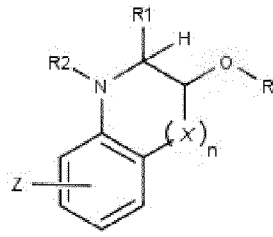
Alternativamente, también como se ha señalado anteriormente, se puede utilizar una versión oligomérica o polimérica de estructura I en la que R es (meta)acrilato en la estructura Ij para formar la estructura IiA, a continuación:



IiA

en la que en la presente memoria, X, Z, R¹ a R⁶, y n son tal como se han definido anteriormente; R⁷ es alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino, o alcarilo; y m es de 2 a 10.000, preferentemente de 2 a 5000 y todavía más preferentemente de 2 a 20.

Más específicamente, en una realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura II a continuación:

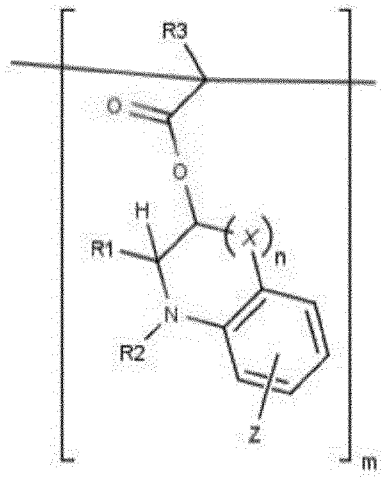


II

en la que R, R¹, R², X, Z y n son tal como se ha definido anteriormente.

5 Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura II se muestra en la estructura IIA, a continuación:

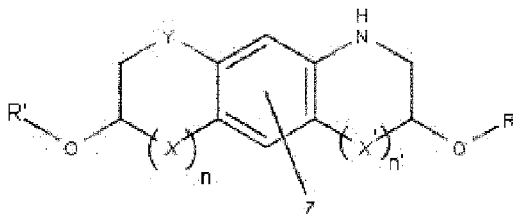
IIA



10 en donde en la presente memoria, R¹, R², X, Z y n y m se definen tal como se han definido anteriormente; y R³ se define como R⁷ en la estructura IIa.

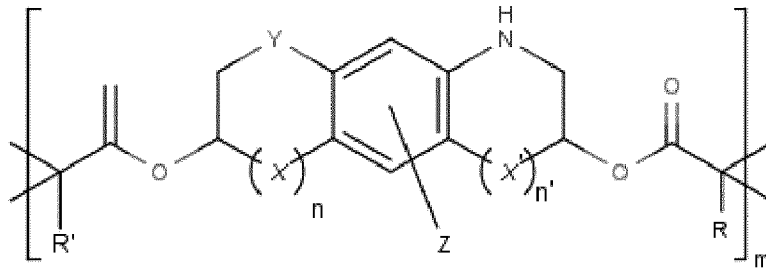
Más específicamente, en otra realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura III, a continuación:

III



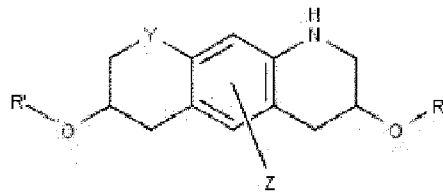
15 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definidos anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Y y Z son tal como se han definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha
20 definido anteriormente para n.

Dentro de la estructura III, en la que X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R', Y y Z son tal como se ha mencionado anteriormente), la estructura III.1 se muestra a continuación:



III.1

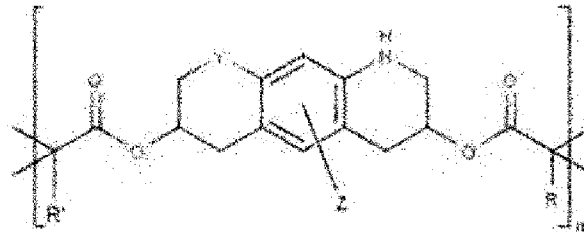
5 Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura III se muestra en la estructura IIIA, a continuación:



IIIA

10 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Y y Z son tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

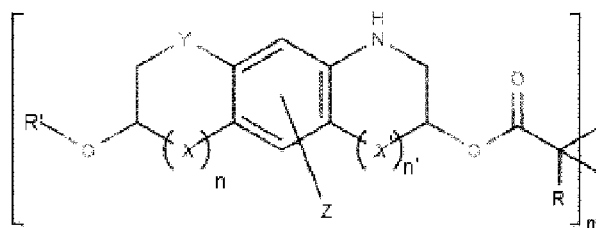
15 Y todavía otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura IIIA se muestra en la estructura III.1A, a continuación:



III.1A

20 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; e Y y Z son tal como se ha definido anteriormente, y m es también como se ha definido anteriormente.

25 Y todavía otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura III se muestra en la estructura IIIB, a continuación:

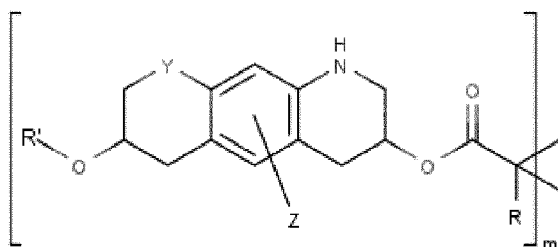


IIIB

30 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido

anteriormente para R; X, X', Y y Z son tal como se han definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

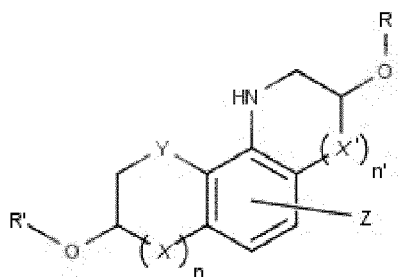
Y todavía otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura III se muestra en la estructura III.1B, a continuación:



III.1B

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; Y y Z son tal como se han definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

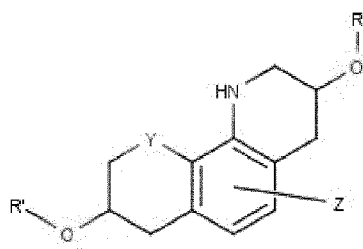
Más específicamente, en todavía otra realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura IV, a continuación:



IV

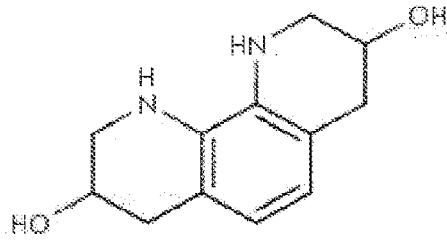
en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente; Y y Z son tal como se han definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n.

Dentro de la estructura IV, en la que X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R', Y y Z son tal como se ha mencionado anteriormente), la estructura IV.1 se muestra a continuación:



IV.1

Un acelerador de curado particularmente deseable cubierto por la estructura IV.1 se muestra a continuación como estructura IV.2 (o, ortodiol OHPQ):

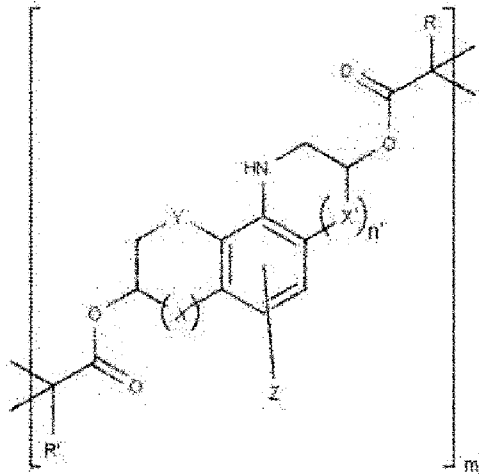


ortodiol OHPQ

IV.2

En la estructura IV.2, R y R' son cada uno hidrógeno, Y es NH y Z no está presente en la estructura IV.1.

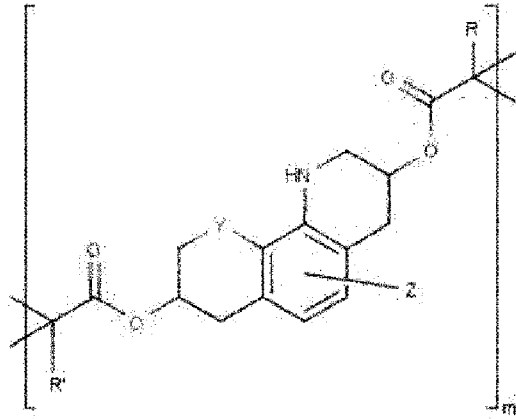
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura IV se muestra en la estructura IVA, a continuación:



IVA

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Y y Z son tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

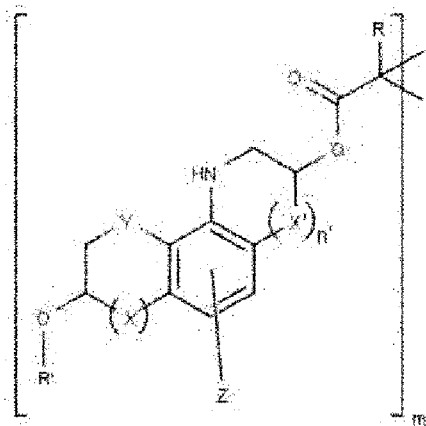
Y otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de la estructura IV se muestra en la estructura IV.1A, a continuación, en donde X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R', Y y Z son tal como se ha indicado anteriormente):



IV.1A

5 en donde en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero se definen tal como se ha definido anteriormente para R; e Y, Z y m son todos tal como se han definido anteriormente.

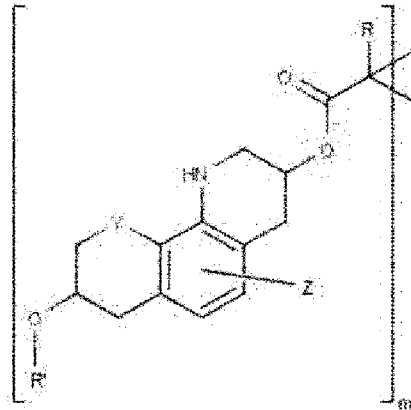
Y todavía otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura IV se muestra en la estructura IVB, a continuación:



IVB

10 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Y y Z son tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha
15 definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

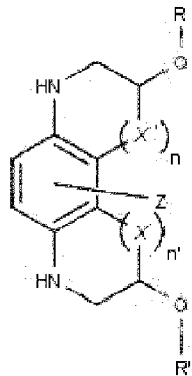
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura IV se muestra en la estructura IV.1B, a continuación:



IV.1B

5 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; Z es tal como se ha definido anteriormente; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

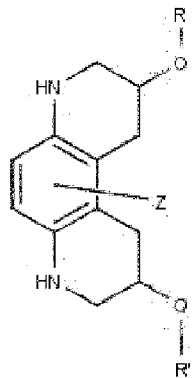
Más específicamente, en todavía otra realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura V, a continuación:



V

10 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definidos anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Z es tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n.

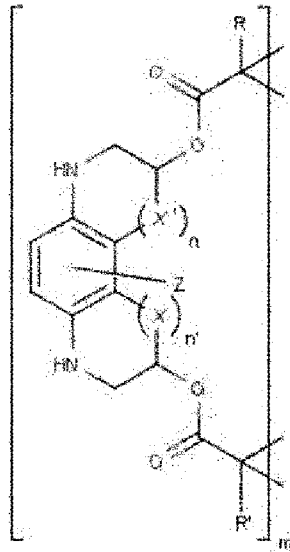
Dentro de la estructura V, en la que X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R' y Z son tal como se han definido anteriormente), la estructura V.1 se muestra a continuación:



V.1

20

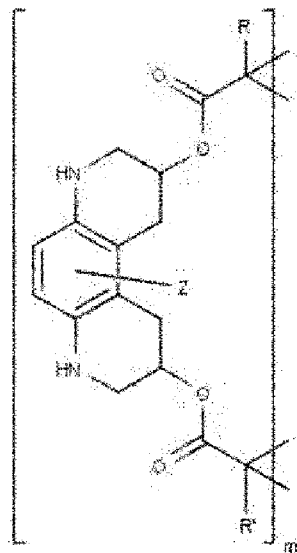
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura V se muestra en la estructura VA, a continuación:



VA

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Z son tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

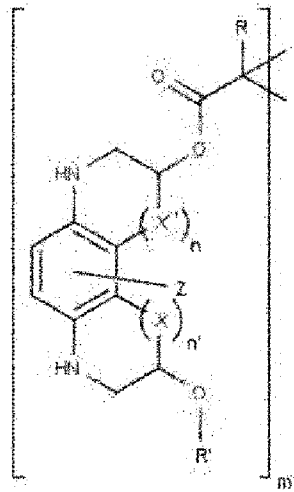
Y otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura V se muestra en la estructura V.1A, a continuación:



V.1A

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son cada uno tal como se ha definido anteriormente.

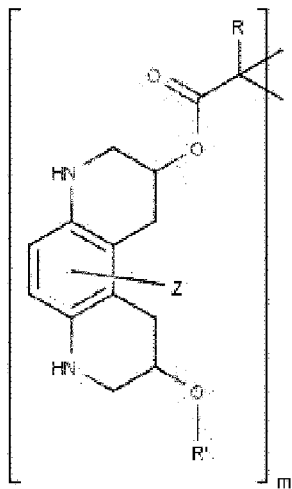
Y otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura V se muestra en la estructura V.B, a continuación:



VB

5 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Z son tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

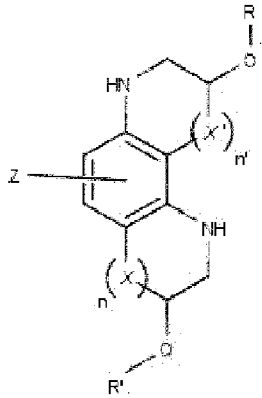
10 Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura V se muestra en la estructura V.1B, a continuación:



V.1B

15 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Z son tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y m es tal como se ha definido anteriormente.

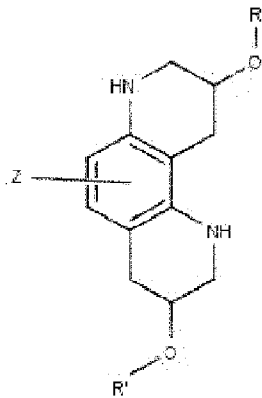
20 Más específicamente, en todavía otra realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura VI, a continuación:



VI

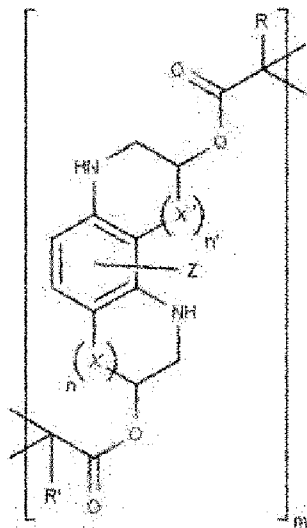
5 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definidos anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; Z es tal como se ha definido anteriormente; y n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n.

10 Dentro de la estructura VI, en la que X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R' y Z son tal como se han definido anteriormente), la estructura VI.1 se muestra a continuación:



VI.1

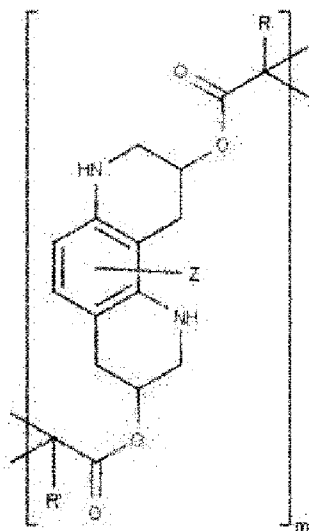
15 Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VI se muestra en la estructura VIA, a continuación:



VIA

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

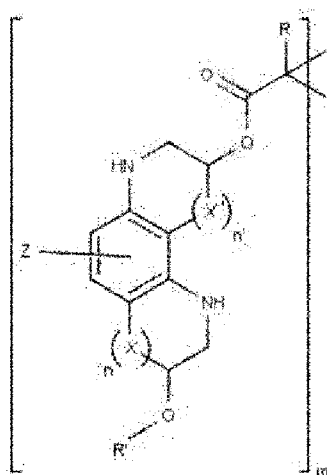
Y otra versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VI se muestra en la estructura VI.1A, a continuación:



VI.1A

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VI se muestra en la estructura VIB, a continuación:

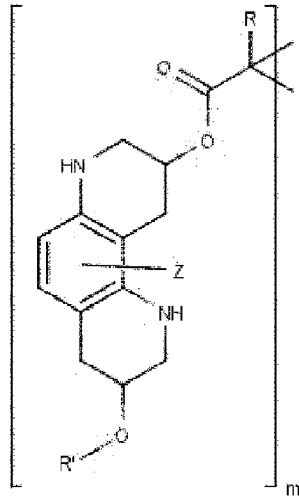


VIB

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

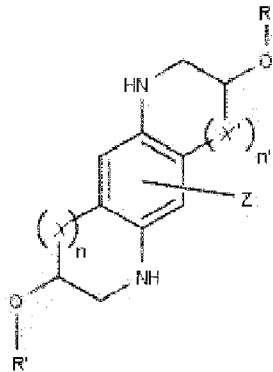
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VI se muestra en la estructura VI.1B, a continuación:

VI.1B



en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

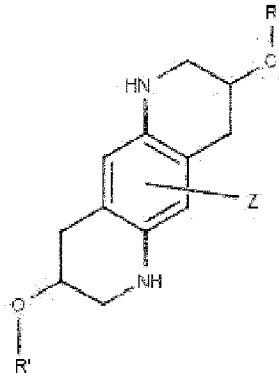
Más específicamente, en todavía otra realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura VII, a continuación:



VII

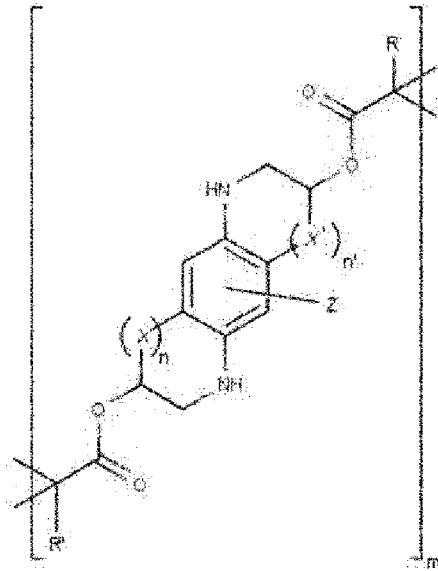
en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z es tal como se ha definido anteriormente.

Dentro de la estructura VII, en la que X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R' y Z son tal como se han definido anteriormente), la estructura VII.1 se muestra a continuación:



VII.1

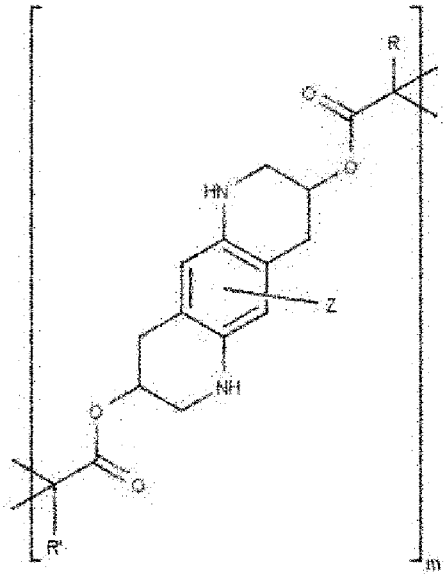
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VII se muestra en la estructura VII.A, a continuación:



VII.A

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

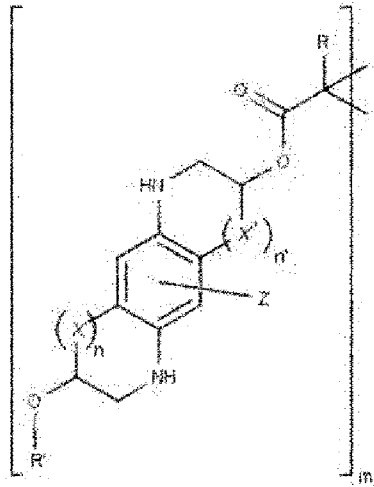
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VII se muestra en la estructura VII.1A, a continuación:



VII.1A

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VII se muestra en la estructura VIIB, a continuación:

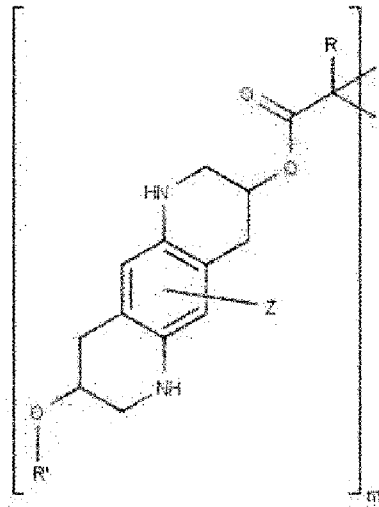


VIIB

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

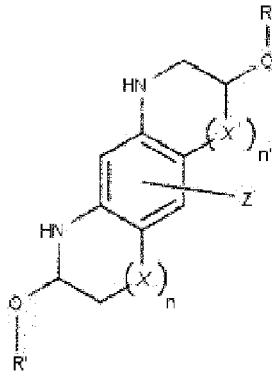
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VII se muestra en la estructura VII.1B, a continuación:

VII.1B



en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

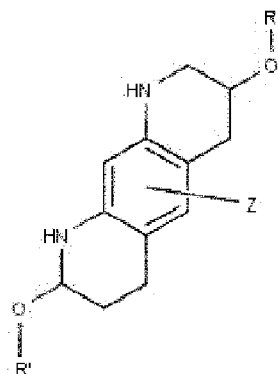
Más específicamente, en todavía otra realización, el acelerador de curado se muestra como la estructura VIII, a continuación:



VIII

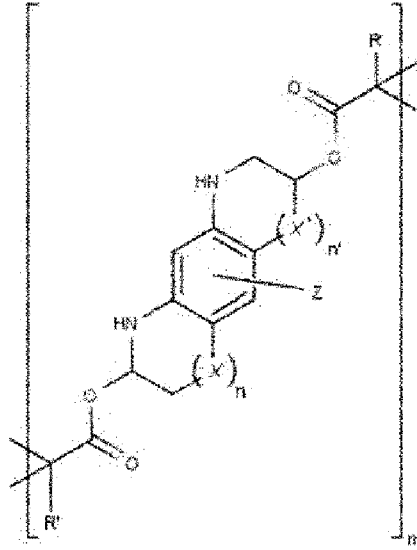
en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

Dentro de la estructura VIII, en la que X y X' son cada uno CH₂, y n y n' son cada uno 1 (y R, R', Y y Z son tal como se ha mencionado anteriormente), la estructura VIII.1 se muestra a continuación:



VIII.1

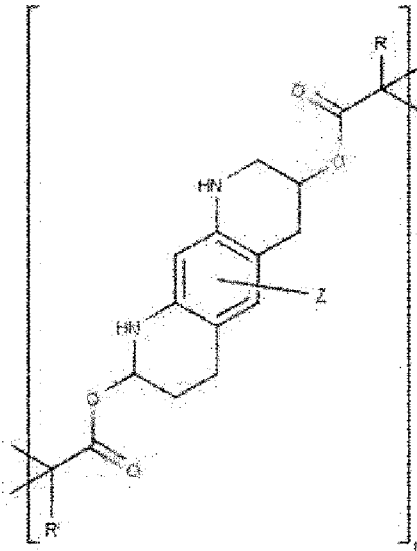
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VIII se muestra en la estructura VIII A, a continuación:



VIIIA

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

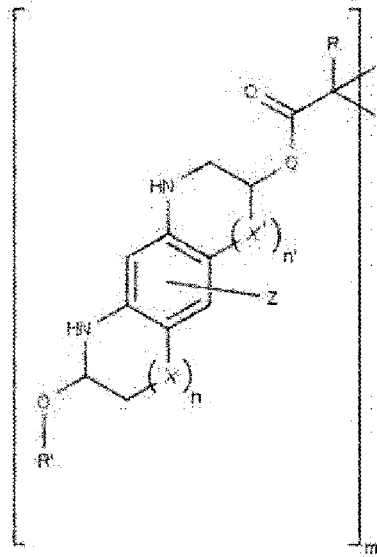
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VIII se muestra en la estructura VIII.1A, a continuación:



VIII.1A

en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

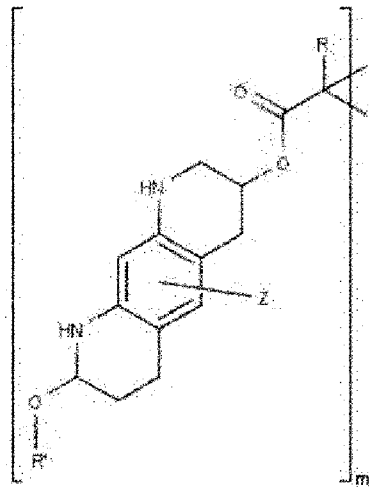
Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VIII se muestra en la estructura VIII B, a continuación:



VIII B

5 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para R; X y X' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para X; n y n' son independientes uno del otro, pero son tal como se ha definido anteriormente para n, y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

10 Y una versión oligomérica o polimérica del acelerador de curado de estructura VIII se muestra en la estructura VIII.1B, a continuación:



VIII.1B

15 en la que en la presente memoria R y R' son independientes uno de otro pero son tal como se ha definido anteriormente para R; y Z y m son tal como se ha definido anteriormente.

20 El acelerador de curado de la invención puede estar presente en una cantidad comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 5 por ciento en peso, tal como de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2 por ciento en peso, deseablemente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,5 por ciento en peso, respecto al peso total de la composición. Los aceleradores de curado pueden utilizarse en combinación y/o con aceleradores convencionales (en la presente memoria denominados coaceleradores, aunque ordinariamente a niveles más bajos que dichos aceleradores convencionales).

25 Las composiciones de inducción de curado anaeróbico habitualmente incluyen iniciadores de radicales libres, coaceleradores e inhibidores de radicales libres, así como catalizadores metálicos.

Se pueden utilizar varios iniciadores de radicales libres bien conocidos, incluyendo, aunque sin limitación, compuestos de peróxido tales como hidroperóxidos, como el hidroperóxido de cumeno ("CHP"), hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de t-butilo ("TBH"), hidroperóxido de diisopropilbenceno y perbenzoato de t-butilo. Entre otros peróxidos útiles se incluyen peróxido de benzoílo, peróxido de dibenzoílo, 1,3-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-ino, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano y combinaciones de los mismos.

Dichos compuestos de peróxido de este tipo se utilizan normalmente en la presente invención en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 por ciento en peso, respecto al peso total de la composición, en donde resulta deseable un intervalo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 por ciento en peso.

Tal como se ha señalado, los aceleradores convencionales de la polimerización por radicales libres también se pueden utilizar junto con los aceleradores de curado utilizados en la presente invención, aunque en cantidades menores a las utilizadas anteriormente. Dichos aceleradores (denominados en la presente memoria como coaceleradores) son típicamente del tipo hidrazina (p. ej., APH), tal como se da a conocer en las patentes US n.º 4.287.330 (Rich) y n.º 4.321.349 (Rich). En el caso de que se seleccione APH como coacelerador para la utilización en la presente memoria, también se añadiría habitualmente ácido maleico. Uno de los beneficios de la presente invención es que los aceleradores de curado anaeróbico de la invención hacen innecesaria la utilización de dichos ácidos en la preparación de composiciones adhesivas anaeróbicas.

También pueden utilizarse otros coaceleradores en las composiciones de la presente invención, incluyendo, aunque sin limitación, amidas e imidas orgánicas, tales como sulfimida benzoica (también conocida como sacarina) (ver la patente US n.º 4.321.349). Evidentemente, también podría utilizarse THQ como un coacelerador.

Los estabilizadores e inhibidores (tales como los fenoles, incluyendo la hidroquinona y las quinonas) resultan útiles para controlar y evitar la descomposición prematura del peróxido y la polimerización de la composición de la presente invención, así como los agentes quelantes [tales como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA", por sus siglas en inglés)] para atrapar cantidades traza de contaminantes metálicos de la misma. En caso de utilizarse, los agentes quelantes pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de entre aproximadamente 0,001 por ciento en peso y aproximadamente 0,1 por ciento en peso, respecto al peso total de la composición.

Al componente (meta)acrilato, la composición inductora de curado anaeróbico y el acelerador de curado pueden ser componentes añadidos que se han incluido en adhesivos anaeróbicos tradicionales para alterar las propiedades físicas ya sea de la formulación o de los productos de reacción de la misma. Por ejemplo, se pueden incluir uno o más de los componentes de maleimida, correactivos que confieren resistencia térmica, componentes diluyentes reactivos a temperaturas elevadas, mono- o polihidroxialcanos, plastificantes poliméricos y quelantes (ver la patente US n.º 6.391.993) para modificar la propiedad física y/o el perfil de curado de la formulación y/o la resistencia mecánica o a la temperatura del adhesivo curado.

En el caso de que se utilice, la maleimida, correactivo, diluyente reactivo, plastificante y/o mono- o poli-hidroxialcanos pueden estar presentes en una cantidad comprendida dentro del intervalo de entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 30 por ciento en peso, respecto al peso total de la composición.

Otros aditivos, tales como espesantes, plastificantes no reactivos, agentes de carga, agentes de refuerzo (tales como elastómeros y cauchos) y otros aditivos bien conocidos, pueden utilizarse en las composiciones de la invención en donde lo considere deseable el experto en la materia.

La presente exposición proporciona, además, métodos para preparar y utilizar las composiciones adhesivas anaeróbicas de la invención, así como los productos de reacción de las composiciones.

Las composiciones de la invención pueden prepararse utilizando métodos convencionales que son bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, los componentes de las composiciones de la invención pueden mezclarse en cualquier orden conveniente que sea consistente con los roles y funciones que los componentes deben realizar en las composiciones. Se pueden utilizar técnicas de mezcla convencionales utilizando aparatos conocidos.

Las composiciones de la invención pueden aplicarse a una variedad de sustratos para funcionar con los beneficios y ventajas deseados que se describen en la presente memoria. Por ejemplo, pueden construirse sustratos apropiados a partir de acero, latón, cobre, aluminio, zinc y otros metales y aleaciones, cerámicas y polímeros termoendurecibles. Las composiciones de la presente invención muestran una resistencia de adhesión particularmente buena en acero, latón, cobre y zinc. Se puede aplicar un imprimador apropiado para composiciones curables anaeróbicamente en una superficie del sustrato seleccionado para mejorar la tasa de curado. O pueden aplicarse los aceleradores de curado anaeróbico de la invención en la superficie de un sustrato a modo de imprimador. Ver, p. ej., la patente US n.º 5.811.473 (Ramos).

Además, la exposición proporciona un método para preparar una composición curable anaerómicamente, una de cuyas etapas incluye mezclar un componente de (meta)acrilato, una composición inductora de curado anaeróbico y un producto de reacción de acelerador de curado anaeróbico.

Y la presente exposición proporciona un método para utilizar un compuesto acelerador de curado anaeróbico, que incluye (I) mezclar el compuesto acelerador de curado anaeróbico en una composición curable anaeróbica o (II) aplicar sobre una superficie de un sustrato el compuesto acelerador de curado anaeróbico y aplicar sobre ello una composición curable anaerómicamente. Evidentemente, la presente exposición proporciona además, una unión formada entre sustratos acoplados con la composición de la invención.

En vista de la descripción anterior de la presente invención, resulta evidente que se proporciona un amplio abanico de oportunidades prácticas. Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no deben interpretarse de ninguna manera como limitativos de las enseñanzas en la presente memoria.

Ejemplos

Los componentes mencionados en las cantidades indicadas en las Tablas 1A y 1B a continuación se utilizaron para formular una serie de muestras en las que se varió el acelerador o se omitió por completo de la muestra.

Tabla 1A

Componente	Muestra/Cantidad (% en peso)						
	A	B	C	D	E	F	G
Dimetacrilato de PEG 200	70,22	70,22	70,22	70,22	70,22	70,22	70,22
Quelante	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
Sacarina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Agente de carga orgánico	26,75	26,75	26,75	26,75	26,75	26,75	26,75
Iniciador	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
Acelerador	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	--

El acelerador en la muestra A, un control, es THBQol; en la muestra B es ortodiol OHPQ; en la muestra C es THQol; en la muestra D es THBQMA; en la muestra E es piperidín-3-metacrilato ("PipMA"), mostrado a continuación; en la muestra F, otro control, es piperidín-3-ol, y en la muestra G, otro control, no se añadió ningún acelerador.

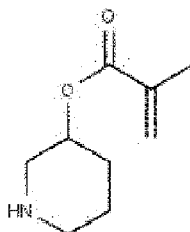


Tabla 1B

Componente	Muestra/Cantidad (% en peso)						
	H	I	J	K	L	M	N
metacrilato de 2-hidroxi-etilo	48,11	48,11	48,11	48,11	48,11	48,11	48,11
Quelante	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Resina de polimetacrilato	45,31	45,31	45,31	45,31	45,31	45,31	45,31
Sacarina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Iniciador	3	3	3	3	3	3	3
Ácido acrílico	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
Acelerador	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	--

El acelerador en la muestra H, un control, es APH; en la muestra I es ortodiol OHPQ; en la muestra J es THQol; en la muestra K es THBQMA; en la muestra L es piperidín-3-metacrilato ("PipMA"); en la muestra M es piperidín-3-ol, y en la muestra N, otro control, no se añadió ningún acelerador.

Al preparar las muestras, se mezclaron los componentes utilizando un mezclador tipo hélice de acero inoxidable.

Se evaluaron estas muestras para el par de rotura y el par de aflojamiento. Los resultados se muestran en las Tablas 2A y 2B, proporcionadas a continuación.

ES 3 027 607 T3

El par de ruptura es el par inicial requerido para reducir o eliminar la carga axial en un conjunto no asentado. El par de aflojamiento, después de la rotura inicial de la unión, se mide en cualquier punto durante la rotación de 360° de la tuerca. El par predominante se determina normalmente a 180° de rotación de la tuerca.

Como sustratos, se desgrasaron los pernos de acero dulce M10 y las tuercas de óxido negro, se aplicó adhesivo en el perno y se atornilló la tuerca en el perno. Se ensamblaron cinco especímenes de tuercas y pernos para cada formulación de adhesivo sometida a ensayo. Para las evaluaciones de par de rotura/aflojamiento, los especímenes se mantuvieron a temperatura ambiente (25 °C) y 45 % a 50 % de humedad relativa, durante 24 horas después del ensamblaje. A continuación, se registraron los pares de rotura y aflojamiento (N·m) para cinco especímenes de cada muestra. Se midieron los pares de torsión utilizando un analizador de par automático calibrado. Los datos para las evaluaciones del par de rotura (o ruptura) y del par de aflojamiento (o mantenido) se presentan en las Tablas 2A y 2B, a continuación.

Tabla 2A

Muestra	Fractura (Nm)	Aflojamiento (Nm)
A	29,6	27,8
B	19,9	17,9
C	24,6	23,2
D	31,7	34,3
E	11,8	10,6
F	1,3	0,3
G	0	0

Tabla 2B

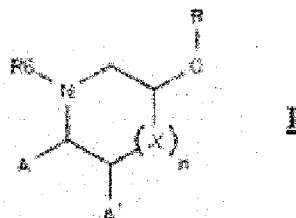
Muestra	Fractura (Nm)	Aflojamiento (Nm)
H	29,4	29,4
I	48,8	34,5
J	35,9	24,3
K	52,5	34,8
L	31,8	18,4
M	4,2	0,9
N	0	0

Los datos capturados en las Tablas 2A y 2B indican que las muestras B a E e I a L mostraron propiedades de par de ruptura/par de aflojamiento a temperatura ambiente en comparación con los controles que contienen aceleradores (muestras A y H) cuando se aplicaron y curaron sobre los sustratos.

REIVINDICACIONES

1. Composición curable anaerómicamente, que comprende:

- (a) un componente de (meta)acrilato,
- (b) una composición inductora de curado anaeróbico, y
- (c) un acelerador de curado que comprende la estructura I, a continuación:



en la que:

X es CH₂, O, S o C=O,

R es hidrógeno o (meta)acrilato,

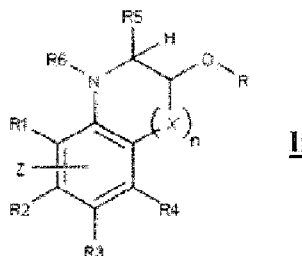
R⁶ es hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo,

A y A' se seleccionan, cada uno individualmente, de hidrógeno o, juntos crean una estructura de anillo de 5 a 12 átomos anulares en total, en donde la estructura de anillo puede ser cicloalifática, cicloheteroalifática o aromática, o combinaciones de las mismas, con o sin sustitución con uno o más grupos hidroxilo o (meta)acrilato, y

n es 0 o 1,

con la condición de que, en el caso de que R sea hidrógeno, A y A' no pueden ser ambos hidrógeno o juntos no pueden ser naftilo.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el acelerador de curado está representado por la estructura II, a continuación:



en la que:

X es CH₂, O, S o C=O,

R es hidrógeno o (meta)acrilato,

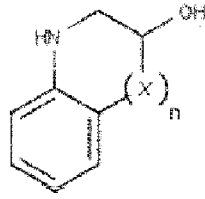
R¹ a R⁶ se seleccionan, cada uno individualmente, de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino, o alcarilo, o R¹ y R², R² y R³, o R³ y R⁴ juntos forman un anillo carbocíclico de 5 a 7 elementos anulares, en donde uno o más de los elementos anulares puede ser O, S o NR¹⁰,

R¹⁰ es hidrógeno o CHR⁸R⁹, en donde R⁸ y R⁹ se seleccionan, cada uno individualmente, de hidrógeno, halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo,

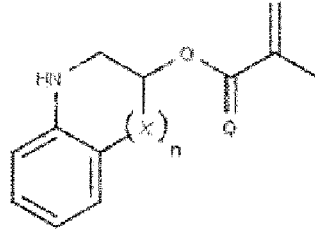
Z está presente opcionalmente, pero cuando está presente es halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alqueno, alquino, hidroxialquilo, hidroxialqueno, hidroxialquino o alcarilo, y

n es 0 o 1.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que el acelerador de curado se selecciona del grupo que consiste en:

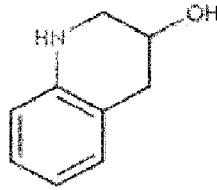


y

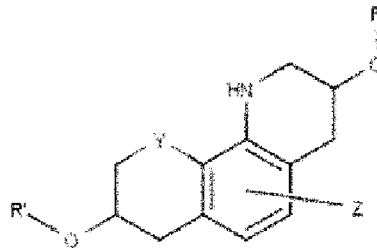


en la que: X y n son tal como se ha definido anteriormente.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que el acelerador de curado es:



5. Composición según la reivindicación 2, en la que el acelerador de curado es:



en la que:

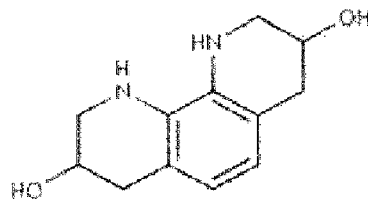
R es hidrógeno o (meta)acrilo,

R' es hidrógeno o (meta)acrilo,

Z está presente opcionalmente, pero cuando está presente es halógeno, amino, carboxilo, nitro, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo o alcarilo, e

Y es NH.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que el acelerador de curado es:



7. Composición según la reivindicación 1, en la que el acelerador de curado es:

ES 3 027 607 T3

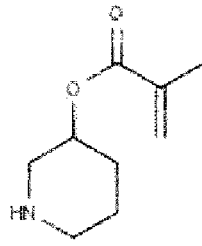


FIG. 1

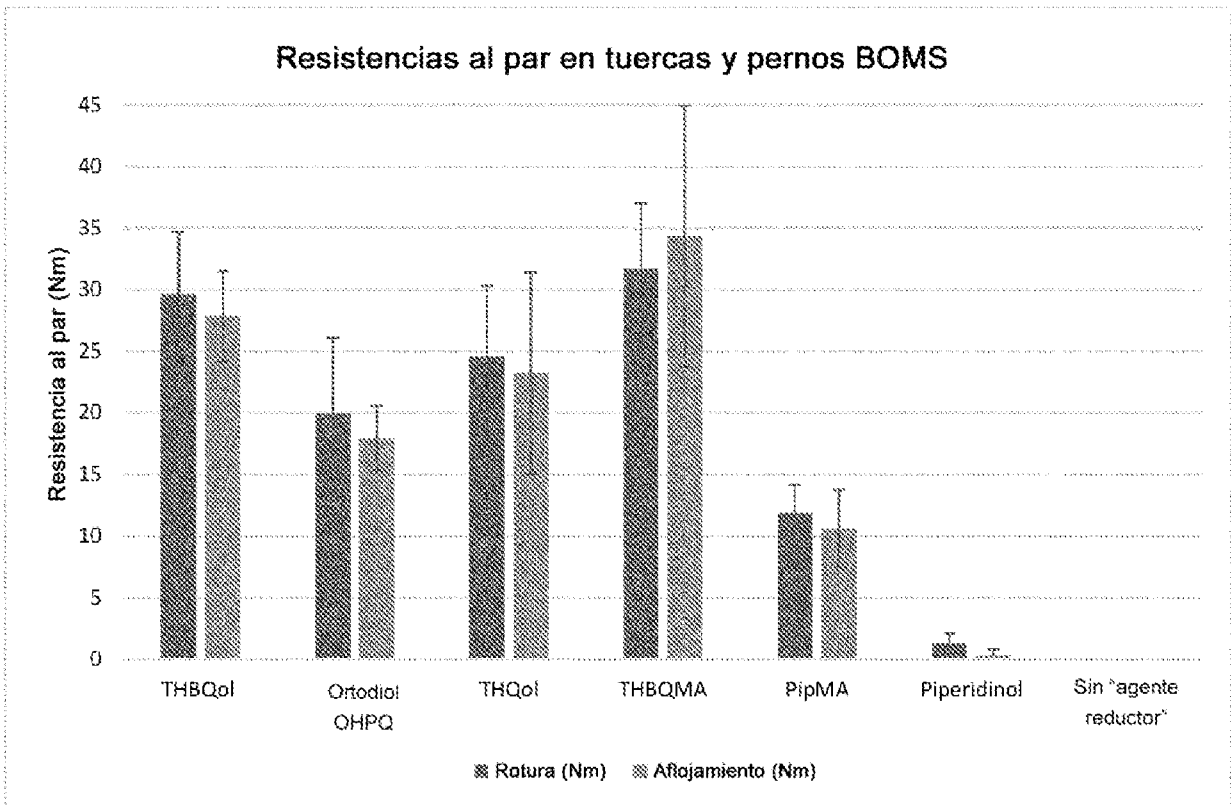


FIG. 2

