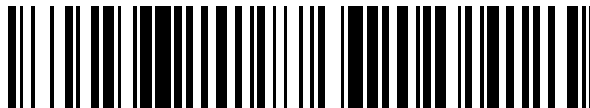


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 652**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2018 PCT/EP2018/059050**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2018 WO18202384**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2018 E 18716279 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.02.2022 EP 3619275**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato**

30 Prioridad:

05.05.2017 GB 201707222

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

09.05.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TULLY, RAYMOND, P;
BARNES, RORY;
LOANE, MARK y
COLEMAN, DEBORAH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 909 652 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de cianoacrilato

5 Antecedentes

Campo

10 La presente invención se refiere a composiciones que contienen cianoacrilato, que cuando se curan proporcionan una mejor resistencia al calor.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Las composiciones adhesivas de cianoacrilato son bien conocidas y se usan ampliamente como adhesivos instantáneos de fraguado rápido con una amplia variedad de usos. Véase H.V. Coover, D.W. Dreifus and J.T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" in Handbook of Adhesives, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 3rd ed. (1990). See also G.H. Millet, "Cyanoacrylate Adhesives" in Structural Adhesives: Chemistry and Technology, S.R. Hartshorn, ed., Plenum Press, Nueva York, pág. 249-307 (1986).

20 En el pasado, se han realizado esfuerzos para mejorar la resistencia al calor de los productos curados de composición de cianoacrilato, particularmente tras la exposición a temperaturas de 80 °C y mayores. Como los productos curados son de naturaleza termoplástica, tienden a ablandarse a medida que aumenta la temperatura, y cuando se supera la Tg del material, el producto curado comienza a fluir. A medida que avanza el aumento de temperatura, comienza una degradación y las propiedades físicas se deterioran. Como resultado, las aplicaciones comerciales de los cianoacrilatos donde la exposición a condiciones de temperatura elevada, probablemente han resultado complicadas y, en consecuencia, han sido limitadas.

Numerosos intentos de remediar esta situación se han llevado a cabo en el pasado.

30 La Patente U.S. No. 4,440,910 (O'Connor) fue pionera en composiciones de cianoacrilato endurecido con goma mediante el uso de ciertos polímeros orgánicos como aditivos endurecedores que son elastoméricos, es decir, gomosos, por naturaleza. Por lo tanto, la patente '910 se refiere y reivindica un adhesivo curable que comprende una mezcla sustancialmente libre de disolventes de: (a) un éster de cianoacrilato, y (b) aproximadamente 0.5 % a aproximadamente 20 % en peso de un polímero elastomérico. El polímero elastomérico se selecciona de copolímeros elastoméricos de un monómero de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico o (iii) acetato de vinilo. Más específicamente, la patente '910 señala que como aditivos endurecedores para cianoacrilatos, gomas acrílicas; uretanos de poliéster; acetatos de etileno-vinilo; gomas fluoradas; polímeros de isopreno-acrilonitrilo; polietilenos clorosulfinaos; y se encontró que los homopolímeros de acetato de polivinilo eran particularmente útiles.

40 Los polímeros elastoméricos se describen en la patente '910 bien sea como homopolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico; copolímeros de otro monómero polimerizable, tal como alquenos inferiores, con un éster de alquilo o alcoxi del ácido acrílico; y copolímeros de éster de alquilo o alcoxi de ácido acrílico. Otros monómeros insaturados que pueden ser copolimerizados con los ésteres de alquilo y alcoxi de acrílico incluyen dienos, compuestos insaturados que contienen halógeno reactivo y otros monómeros acrílicos tales como acrilamidas.

45 Un grupo de polímeros elastoméricos son los copolímeros de acrilato de metilo y etileno, fabricados por DuPont, bajo el nombre de VAMAC, tales como VAMAC N123 y VAMAC B-124. DuPont informa que VAMAC N123 y VAMAC B-124 son un lote maestro de elastómero de etileno/acrílico.

50 Durante varios años desde la presentación de la patente '910, Henkel Corporation (como sucesora de Loctite Corporation) ha vendido productos adhesivos de cianoacrilato endurecidos con goma bajo el nombre comercial BLACK MAX, que emplean como componente endurecedor de goma los materiales de DuPont llamados VAMAC B-124 y N123. Además, Henkel ha vendido en el pasado productos adhesivos de cianoacrilato endurecidos con goma transparentes y sustancialmente incoloros, a saber, LOCTITE 4203, 4204 y 4205, que emplean como componente de endurecimiento de la goma el material DuPont, VAMAC G. Mientras que VAMAC G no contiene estabilizadores ni agentes de relleno, contiene auxiliares de procesamiento.

60 En un esfuerzo por mejorar la resistencia térmica y a la humedad de los cianoacrilatos aplicados a sustratos contruidos con compuestos que contienen nitrógeno o azufre, tales como gomas sintéticas como goma de cloropreno y EPDM, y Baquelita, la Patente U.S. No. 5,536,799 divulga una composición adhesiva de cianoacrilato que comprende (a) un cianoacrilato y (b) al menos un éster difuncional o superior, tales como triacrilatos o metacrilatos superiores, que tienen un residuo de alcohol y que tienen un residuo de ácido, donde el residuo de alcohol es un residuo de dipentaeritritol y el residuo de ácido es un residuo de un ácido acrílico o metacrílico. Más específicamente, el éster difuncional o superior se informa como (i) un éster de un dipentaeritritol con un ácido acrílico o un ácido metacrílico, (ii) un éster de un alcohol modificado con un ácido acrílico o un ácido metacrílico, donde el alcohol modificado es un dipentaeritritol modificado mediante la adición de una lactona, y (iii) una combinación de un éster de un dipentaeritritol

con un ácido acrílico o un ácido metacrílico y un éster del alcohol modificado con un ácido acrílico o un ácido metacrílico.

5 La Patente U.S. No. 5,288,794 (Attarwala) está dirigida a una formulación adhesiva de monómero de cianoacrilato mejorada, donde una cantidad eficaz, para mejorar la resistencia térmica del adhesivo polimerizado, de un compuesto mono, poli o heteroaromático caracterizado por al menos tres sustituciones en un anillo aromático del mismo, proporcionadas dos o más de las sustituciones que son grupos extractores de electrones. Ejemplos del compuesto aromático se dan como 2,4-dinitrofluorobenceno; 2,4-dinitroclorobenceno; 2,4-difluoronitrobenzoceno; 3,5-dinitrobenzonitrilo; 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo; 4,4'-difluoro-3,3'-dinitrofenilsulfona; pentafluoronitrobenzoceno; pentafluorobenzonitrilo; α,α,α -2-tetrafluoro-p-tolunitrilo y tetracloroterftalonitrilo.

10 La Patente U.S. No. 3,832,334 describió composiciones de cianoacrilato que comprenden anhídrido maleico, que se informa que produce adhesivos de cianoacrilato que tienen una mayor resistencia térmica (cuando se curan) mientras conservan una rápida velocidad de curado.

15 La Patente U.S. No. 4,196,271 está dirigida a ácidos tri-, tetra- y carboxílicos superiores o sus anhídridos, que se informa que son útiles para mejorar la resistencia al calor de los adhesivos de cianoacrilato curados.

20 La Patente U.S. No. 4,450,265 está dirigida al uso de anhídrido ftálico para mejorar la resistencia al calor de los adhesivos de cianoacrilato. Más concretamente, la patente '265 se refiere a y reivindica una composición adhesiva que comprende un constituyente polimerizable cuya mayor parte comprende al menos un éster del ácido 2-cianoacrílico, caracterizada porque la composición comprende adicionalmente una proporción de anhídrido ftálico eficaz por influir favorablemente la resistencia y/o durabilidad de las uniones adhesivas formadas a partir de la composición, bajo exposición a la humedad o temperatura elevada. La cantidad eficaz se informa como 0.1 % a 5.0 %, tal como 0.3 % a 0.7 %, en peso de la composición. La patente '265 informa de la superioridad del anhídrido ftálico sobre las composiciones en las que no se utilizó ningún aditivo y en las que se utilizó anhídrido maleico (aunque menos pronunciado en el caso de cizallamientos por traslape de acero inoxidable que en las de aluminio).

25 La Patente U.S. No. 4,532,293 está dirigido al uso de ácido benzofenonetetracarboxílico o su anhídrido para proporcionar una resistencia superior al calor para adhesivos de cianoacrilato.

30 La Patente U.S. No. 4,490,515 está dirigida a composiciones de cianoacrilato que contienen ciertos compuestos de maleimida o nadimida para mejorar las propiedades de resistencia en caliente.

35 La Patente U.S. No. 4,560,723 describe ciertos adhesivos de cianoacrilato que contienen un cierto endurecedor de copolímero tratado y un compuesto "sustentador" que tiene ciertas propiedades de compatibilidad que se dice que proporciona una mejor retención de la dureza en el envejecimiento por calor del adhesivo curado. Diversos compuestos de arilo sustituidos se identifican como "sustentadores" adecuados, incluidos nitrobenzoceno, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y bromoclorobenceno.

40 Composiciones adhesivas adicionales a base de cianoacrilato se describen en los documentos US 2014/124137 A1 y WO 2010/029134 A1.

45 Una forma de mejorar la estabilidad térmica sin recurrir a la química aditiva implica el uso de un 2-cianoacrilato de alilo, en su totalidad o en parte, como componente de cianoacrilato. Se cree que el 2-cianoacrilato de alilo sufrirá una reacción de reticulación a través de los grupos funcionales alilo, una vez que se le dé un horneado posterior (ya sea como un paso adicional del proceso o como resultado del entorno en el que se usan) después de que ocurra el curado inicial.

50 Si bien la aplicación de un horneado posterior sin duda proporciona un adhesivo que contiene 2-cianoacrilato de alilo con mejoras significativas en la durabilidad térmica (véase la Figura 1), el procesamiento de horneado posterior no está exento de problemas. Por ejemplo, el paso adicional de un horneado posterior requiere mano de obra, tiempo y gastos adicionales para el proceso. Además, un horneado posterior da como resultado una pérdida considerable en el rendimiento inicial mientras los enlaces cruzados se forman térmicamente. Esta pérdida se denomina como "la caída", y la recuperación de la resistencia de unión se produce después de aproximadamente una semana a una temperatura de 150 °C. (Véase la Figura 1.)

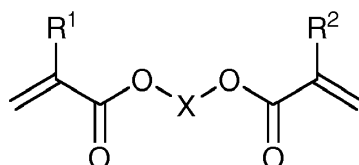
55 A pesar de estos esfuerzos, desde hace mucho tiempo existe el deseo de lograr un rendimiento térmico y de humedad más sólido a partir de composiciones de cianoacrilato. En consecuencia, sería bastante ventajoso proporcionar otra solución para satisfacer ese deseo.

Resumen

60 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de cianoacrilato que comprende:

65 (a) un componente de cianoacrilato;

- (b) un agente endurecedor que comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende del 30 % en peso de acetato de vinilo al 95 % en peso de acetato de vinilo con base en el peso total del copolímero;
 (c) un componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato que tiene la fórmula:



- 5
 en la que R¹ y R² son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H o Me; y en la que X es una cadena de alquilo C₄ a C₃₀ y en la que dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos funcionales acrilato y/o metacrilato, y/o uno o más grupos alquilo C₁-C₁₀;
 10 (d) un componente de benzonitrilo; y
 (e) un componente de anhídrido.

El agente endurecedor comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende del 30 % en peso de acetato de vinilo al 95 % en peso de acetato de vinilo con base en el peso total del copolímero.

El agente endurecedor puede estar presente en una cantidad de 2 % en peso a 25 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 3 % en peso a 12 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

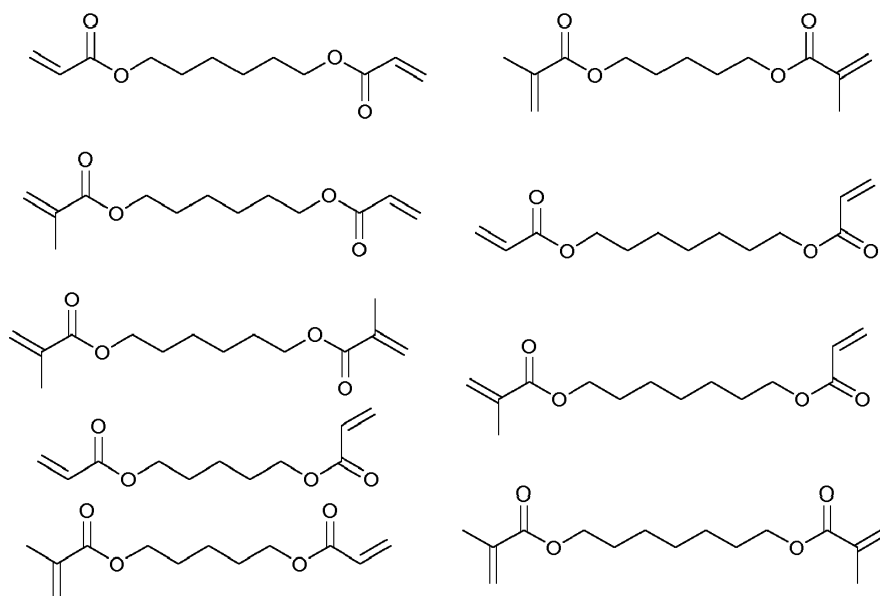
El componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede estar presente en una cantidad de 1.5 % en peso a 20 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 3 % en peso a 12 % en peso, o de 4 % en peso a 8 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

El componente de benzonitrilo puede estar presente en una cantidad de 0.01 % en peso a 10 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 0.1 % en peso a 3 % en peso, o de 0.2 % en peso a 1.2 % en peso, con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

El componente de anhídrido puede estar presente en una cantidad de 0.05 % en peso a 5 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 0.1 % en peso a 3 % en peso de 0.2 % en peso a 1.2 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

El componente de cianoacrilato puede comprender etilo-2-cianoacrilato y/o 2-cianoacrilato de alilo.

El componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede seleccionarse de:



Por ejemplo, el componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede ser diacrilato de hexanodiol.

El componente de benzonitrilo se puede seleccionar de 3,5-dinitrobenzonitrilo, 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo, pentafluorobenzonitrilo, 2-fluoro-4-(trifluorometil)benzonitrilo, tetraclorotereftalonitrilo, tetrafluoroftalonitrilo y tetrafluoroisofталonitrilo, preferiblemente el componente de benzonitrilo es tetrafluoroftalonitrilo, o tetrafluoroisofталonitrilo.

El componente de anhídrido puede ser un anhídrido aromático, tal como anhídrido ftálico.

Alternativamente, el anhídrido puede ser un anhídrido hidrogenado, tal como un anhídrido tetrahidroftálico.

La composición de cianoacrilato curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para unir entre sí dos sustratos, que comprende los pasos de aplicar una composición de cianoacrilato de acuerdo con la invención, a al menos uno de los sustratos, y acoplar entre sí las sustancias durante un tiempo suficiente para permitir una unión adhesiva para formarse a partir de la composición de cianoacrilato entre los sustratos acoplados.

En aún un aspecto adicional, la presente invención proporciona un ensamblaje unido que comprende:

un primer sustrato que tiene una primera superficie;

un segundo sustrato que tiene una segunda superficie; y

una composición de cianoacrilato curado dispuesta entre dichas primera y segunda superficies, comprendiendo dicha composición, antes del curado, una composición de cianoacrilato de acuerdo con la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un gráfico X-Y del rendimiento térmico de 2-cianoacrilato de alilo en acero dulce granallado, después del envejecimiento a una temperatura de 150 °C. En el gráfico, X es el tiempo (días) e Y es la resistencia a la unión [N/mm²].

Descripción detallada

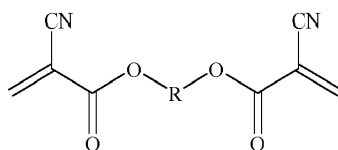
El componente de cianoacrilato incluye al menos un monómero de cianoacrilato que puede seleccionarse con una serie de sustituyentes, tales como los representados por $H_2C=C(CN)-COOR$, donde R se selecciona de grupos alquilo C₁₋₁₅, alcoialquilo C₂₋₁₅, cicloalquilo C₃₋₁₅, alqueno C₂₋₁₅, aralquilo C₆₋₁₅, arilo C₅₋₁₅, alilo C₂₋₁₅ y haloalquilo. Deseablemente, el monómero de cianoacrilato se selecciona de al menos uno de cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo (tales como n-butil-2-cianoacrilato), cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β-metoxietilo y combinaciones de los mismos. Un monómero de cianoacrilato particularmente deseable incluye 2-cianoacrilato de etilo. De manera adecuada, el monómero de cianoacrilato puede ser 2-cianoacrilato de etilo o 2-cianoacrilato de alilo. Opcionalmente, el componente de cianoacrilato comprende 2-cianoacrilato de etilo y 2-cianoacrilato de alilo.

El componente de cianoacrilato debe incluirse en las composiciones en una cantidad dentro del rango de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99.98 % en peso, siendo deseable el rango de aproximadamente 70 % a aproximadamente 90 % en peso de la composición total.

Opcionalmente, la composición de cianoacrilato puede comprender un componente de cianoacrilato multifuncional. Los componentes de cianoacrilato multifuncional imparten propiedades favorables de resistencia al calor a las composiciones de cianoacrilato curadas de la invención.

Los componentes de cianoacrilato multifuncionales son normalmente bis-cianoacrilatos, pero también pueden ser trifuncionales, tetrafuncionales o pentafuncionales.

Los bis-cianoacrilatos están incluidos en la siguiente estructura:



donde R es un enlace seleccionado de $(CH_2)_n$, siendo n 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12, tal como un alqueno de cadena lineal o ramificada. Los bis-cianoacrilatos de este tipo se pueden preparar mediante una reacción de transesterificación usando un diol apropiado para producir el segmento central de alqueno para "R". Ejemplos

deseables de estos bis-cianoacrilatos incluyen bis-cianoacrilato de 1,10-decanodiol, bis-cianoacrilato de 1,8-octanodiol y bis-cianoacrilato de 1,6-hexano. Un método sintético apropiado para producir tales bis-cianoacrilatos se puede encontrar generalmente en las Patentes U.S. Nos. 3,975,422 (Buck), 4,012,402 (Buck), y 6,096,848 (Gololobov), y la Publicación de Patente Internacional No. WO 2010/091975.

5 El componente de cianoacrilato multifuncional puede incluirse en las composiciones en una cantidad dentro del rango de 5 % a 30 % en peso, siendo deseable el rango de 10 % a 20 % en peso de la composición total.

10 El agente endurecedor comprende un copolímero de polietileno y acetato de polivinilo. Los agentes que son particularmente adecuados para uso de acuerdo con la presente invención son aquellos agentes que comprenden copolímeros de polietileno y acetato de polivinilo que se venden bajo el nombre comercial LEVAMELT por Lanxess Limited.

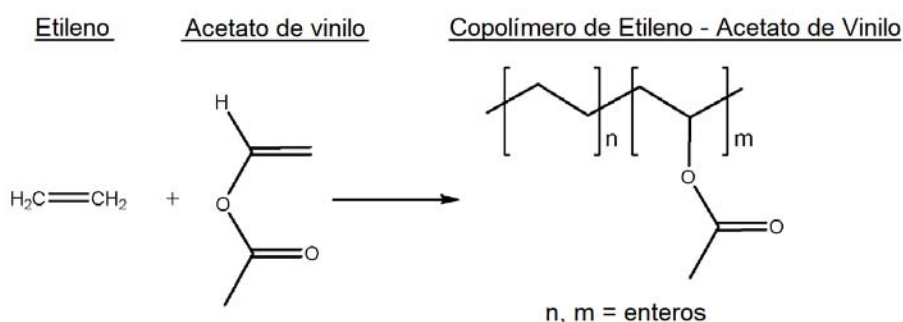
15 Hay disponible un rango de agentes LEVAMELT que incluye, por ejemplo, LEVAMELT 400, LEVAMELT 600 y LEVAMELT 900. Estos agentes difieren en la cantidad de acetato de vinilo presente. Por ejemplo, LEVAMELT 400 representa un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende 40 % en peso de acetato de vinilo con base en el peso total del copolímero. Los productos LEVAMELT se suministran en forma granular. Los gránulos son casi incoloros y están espolvoreados con sílica y talco. El producto también puede ser suministrado en pacas de 25 kg bajo el nombre comercial LEVAPREN.

20 El uso de un agente endurecedor que comprende un copolímero de polietileno y acetato de polivinilo permite formar diferentes ésteres de cianoacrilato como adhesivos de dureza.

25 El agente endurecedor comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende del 30 % en peso de acetato de vinilo al 95 % en peso de acetato de vinilo con base en el peso total del copolímero. Por ejemplo, el copolímero puede comprender del 50 % al 95 % en peso de acetato de vinilo, o del 70 % al 95 % en peso de acetato de vinilo, con base en el peso total del copolímero. El agente endurecedor puede comprender un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende 70 % en peso de acetato de vinilo, 80 % en peso de acetato de vinilo o 90 % en peso de acetato de vinilo con base en el peso total del copolímero.

30 Un agente endurecedor particularmente preferido para uso de acuerdo con la presente invención comprende un polímero de polietileno y acetato de polivinilo en el que el acetato de vinilo está presente en una cantidad del 90 % en peso con base en el peso total del copolímero.

35 A continuación se representa una representación estructural del agente endurecedor:



40 Los elastómeros LEVAMELT son elastómeros de alto rendimiento. Diversos grados de elastómeros LEVAMELT están disponibles en Lanxess Limited. Se disuelven más fácilmente que otros endurecedores usados actualmente en la técnica, por ejemplo, VAMAC. Están fácilmente disponibles en ambos monómeros y funcionan mejor que VAMAC en cianoacrilato de etilo. LEVAMELT consiste en unidades de metileno que forman una cadena principal saturada con grupos colgantes de acetato. La presencia de una cadena principal completamente saturada es una indicación de que LEVAMELT es un polímero particularmente estable. No contiene dobles enlaces reactivos que hacen que las gomas convencionales sean propensas a reacciones de envejecimiento, ozono y luz ultravioleta. El esqueleto saturado lo hace robusto.

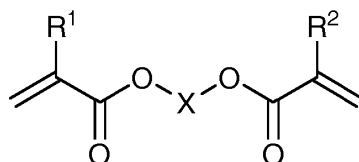
50 Además, los elastómeros LEVAMELT están disponibles sin ninguno de los auxiliares de procesamiento que se utilizan para la mayoría de los elastómeros VAMAC. Como resultado, estos elastómeros facilitan el uso de otros monómeros tales como cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo, cianoacrilatos de octilo, cianoacrilatos de alilo, cianoacrilato de β-metoxietilo, cianoacrilato de propargilo y mezclas de los mismos. Esto permite formular diferentes ésteres de cianoacrilato como adhesivos de dureza.

Los elastómeros LEVAMELT están disponibles en forma de gránulos y son más fáciles de formular que otros agentes endurecedores elastoméricos conocidos. Además, estos elastómeros son menos costosos que otros elastómeros conocidos. Por lo tanto, estos elastómeros permiten la formulación de una composición de cianoacrilato endurecido más rentable que proporciona un mejor rendimiento en comparación con las composiciones de cianoacrilato endurecido conocidas.

El agente endurecedor puede estar presente en una cantidad de 2 % en peso a 25 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. De manera adecuada, el agente endurecedor puede estar presente en una cantidad de 2 % en peso o más a una cantidad de 25 % en peso o menos con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. El agente endurecedor puede estar presente en una cantidad del 2 % en peso o más, tal como el 4 % en peso o el 6 % en peso o el 8 % en peso o el 10 % en peso con base en el peso total del cianoacrilato. De manera adecuada, el agente endurecedor puede estar presente en una cantidad del 25 % en peso o menos, tal como el 20 % en peso o el 18 % en peso o aproximadamente el 16 % en peso o el 14 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

Por ejemplo, el agente endurecedor puede estar presente en una cantidad de 2 % en peso a 18 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 4 % en peso a 16 % en peso, o en una cantidad de 6 % en peso a 14 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

El componente que tiene al menos dos componentes de (met)acrilato tiene la fórmula



en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H o Me; y en la que X es una cadena de alquilo C_4 a C_{30} y en la que dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos funcionales funciones acrilato y/o metacrilato, y/o uno o más grupos alquilo C_1 - C_{10} .

Opcionalmente R^1 y R^2 son metilo.

X puede ser una cadena de alquilo C_4 , o una cadena de alquilo C_5 , o una cadena de alquilo C_6 , o una cadena de alquilo C_7 , o una cadena de alquilo C_8 , o una cadena de alquilo C_9 , o una cadena de alquilo C_{10} , o una cadena de alquilo C_{11} , o una cadena de alquilo C_{12} .

De manera adecuada, la cadena de alquilo tiene uno o más grupos funcionales colgantes de (met)acrilato.

El componente que tiene al menos dos componentes de (met)acrilato puede ser, por ejemplo, diacrilato de hexanodiol o dimetacrilato de hexanodiol.

El componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede estar presente en una cantidad de 1.5 % en peso o más a una cantidad de 20 % en peso o menos con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. El componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede estar presente en una cantidad de 1.5 % en peso o más, tal como 3 % en peso, 4 % en peso, 5 % en peso, 6 % en peso u 8 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. El componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede estar presente en una cantidad del 20 % en peso o menos, tal como el 18 % en peso, el 16 % en peso, el 14 % en peso, el 12 % en peso o el 10 % en peso, con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

De manera adecuada, el componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato puede estar presente en una cantidad de 2 % en peso a 14 % en peso, tal como de aproximadamente 3 % en peso a 12 % en peso, o de 4 % en peso a 11 % en peso, o de 5 % en peso a 10 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

El componente de benzonitrilo puede estar presente en una cantidad de 0.01 % en peso a 10 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. Por ejemplo, el componente de benzonitrilo puede estar presente en una cantidad de 0.01 % en peso o más, tal como en una cantidad de 0.05 % en peso, 0.1 % en peso, 0.2 % en peso, 0.3 % en peso, 0.4 % en peso, o 0.5 % en peso, o 1 % en peso, o 2 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. El componente de benzonitrilo puede estar presente en una cantidad de 10 % en peso o menos, tal como en una cantidad de 8 % en peso o 6 % en peso o 4 % en peso o 2 % en peso o 1 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

De manera adecuada, el componente de benzonitrilo puede estar presente en una cantidad de 0.1 % en peso a 3 % en peso, o de 0.2 % en peso a 1.2 % en peso, con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

El componente de benzonitrilo es de manera adecuada tetrafluorofaltonitrilo o tetrafluoroisofaltonitrilo. Las formulaciones que comprenden tetrafluoroisofaltonitrilo demostraron un rendimiento de resistencia a la tracción superior después del envejecimiento térmico, particularmente después del envejecimiento térmico a 120 °C durante 6 semanas.

El componente de anhídrido puede estar presente en una cantidad de 0.05 % en peso a 5 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. Por ejemplo, el componente anhídrido puede estar presente en una cantidad de 0.05 % en peso o más, tal como 0.1 % en peso o 0.2 % en peso o 0.3 % en peso o 0.4 % en peso o 0.5 % en peso o 1 % en peso, con base en el peso total de la composición de cianoacrilato. El componente de anhídrido puede estar presente en una cantidad de 5 % en peso o menos, tal como 4 % en peso, 3 % en peso, 2 % en peso o 1 % en peso, con base en el peso total de la composición.

De manera adecuada, el componente de anhídrido puede estar presente en una cantidad de 0.1 % en peso a 3 % en peso, o de 0.2 % en peso a 1.2 % en peso, o de 0.3 % en peso a 1 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

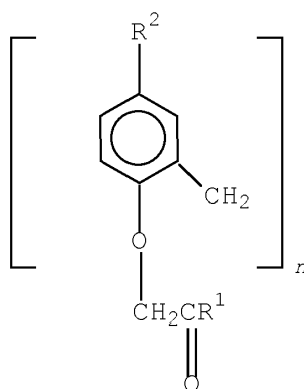
También se pueden añadir agentes que confieren resistencia térmica. Incluidos entre tales agentes están ciertos compuestos que contienen azufre, tales como sulfonatos, sulfonatos, sulfatos y sulfitos como se establece en Patente U.S. No. 5,328,944 (Attarwala).

Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente aditivos que confieren propiedades de resistencia térmica tales como anhídrido de ácido 2-sulfobenzoico, trietilenglicol di(p-tolueno sulfonato), trifluoroetil p-tolueno sulfonato, dimetil dioxolano-4-ilmetil p-tolueno sulfonato, anhídrido p-toluenosulfónico, anhídrido metanosulfónico, sulfito de 1,3 propileno, dióxido de dioxatioleno, 1,8-naftosulfona, sultona 1,3-propano, sultona 1,4-buteno, alil fenil sulfona, 4-fluorofenil sulfona, dibenzotiofensulfona, bis(4-fluorofenil)sulfona, p-toluenosulfonato de etilo, anhídrido trifluorometanosulfónico.

Pueden incluirse aceleradores en las composiciones de cianoacrilato de la invención, tales como uno o más seleccionados de calixarenos y oxacalixarenos, silacoronas, éteres corona, ciclodextrinas, poli(etilenglicol) di(met)acrilatos, compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

De los calixarenos y oxacalixarenos, se conocen muchos y se describen en la bibliografía de patentes. Véase por ejemplo Patentes U.S. Nos. 4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966, y 4,855,461.

Por ejemplo, en lo que respecta a los calixarenos, son útiles en este documento aquellos dentro de la siguiente estructura:

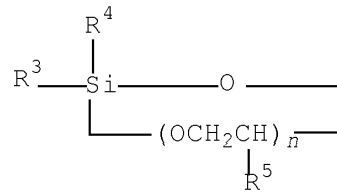


donde R¹ es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R² es H o alquilo; y n es 4, 6 u 8.

Un calixareno particularmente deseable es el tetrabutiltetra[2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno.

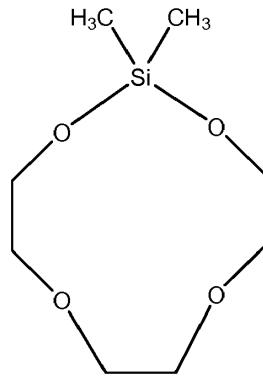
Se conocen una gran cantidad de éteres corona. Por ejemplo, ejemplos que se pueden usar aquí individualmente o en combinación, o en combinación con otro primer acelerador incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, 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-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butilciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxígeno-20-corona-7. Véase la Patente U.S. No. 4.837.260 (Sato).

De los silacoronas, nuevamente se conocen muchos y se informan en la literatura. Por ejemplo, una silacorona típica puede representarse dentro de la siguiente estructura:

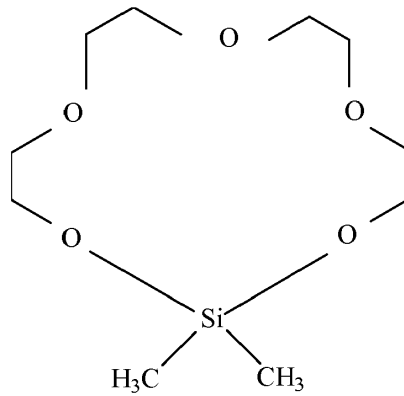


5 donde R³ y R⁴ son grupos orgánicos que por sí mismos no provocan la polimerización del monómero de cianoacrilato, R⁵ es H o CH₃ y n es un número entero entre 1 y 4. Ejemplos de grupos R³ y R⁴ adecuados son grupos R, grupos alcoxí, tales como grupos metoxi, y ariloxi, tales como fenoxi. Los grupos R³ y R⁴ pueden contener halógeno u otros
10 sustituyentes, siendo un ejemplo trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como grupos R⁴ y R⁵ son grupos básicos, tales como amino, amino sustituido y alquilamino.

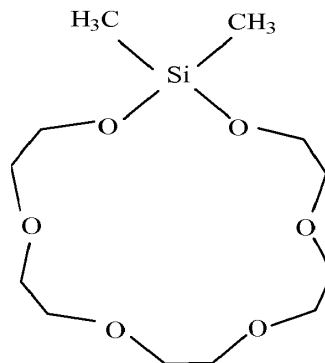
Ejemplos específicos de compuestos de silacorona útiles en las composiciones inventivas incluyen:



15 dimetilsila-11-corona-4;



20 dimetilsila-14-corona-5;

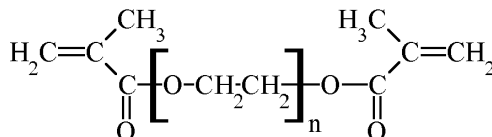


y dimetilsila-17-corona-6.

Véase por ejemplo la Patente U.S. No. 4,906,317 (Liu).

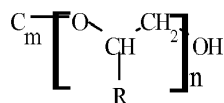
5 Se pueden usar muchas ciclodextrinas en relación con la presente invención. Por ejemplo, las descritas y reivindicadas en la Patente U.S. No. 5,312,864 (Wenz), ya que los derivados del grupo hidroxilo de una α , β o γ -ciclodextrina que es al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato serían elecciones apropiadas.

10 Por ejemplo, los di(met)acrilatos de poli(etilenglicol) adecuados para uso en el presente documento incluyen aquellos dentro de la siguiente estructura:



15 donde n es mayor que 3, tal como dentro del rango de 3 a 12, siendo n 9 como particularmente deseable. Ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA (donde n es aproximadamente 4), PEG 400 DMA (donde n es aproximadamente 9), PEG 600 DMA (donde n es aproximadamente 14) y PEG 800 DMA (donde n es aproximadamente 19), donde el número (por ejemplo, 400) representa el peso molecular promedio de la porción de glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresado como gramos/mol (es decir, 400 g/mol). Un
20 PEG DMA particularmente deseable es el PEG 400 DMA.

Y de los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que se pueden emplear), se pueden elegir los apropiados entre los que están dentro de la siguiente estructura:



25 donde C_m puede ser una cadena de alquilo o alqueno lineal o ramificada, m es un número entero entre 1 y 30, tal como de 5 a 20, n es un número entero entre 2 y 30, tal como de 5 a 15, y R puede ser H o alquilo, tal como alquilo C_{1-6} .

30 Ejemplos comercialmente disponibles de materiales dentro de la estructura anterior incluyen los ofrecidos bajo el nombre comercial DEHYDOL de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

35 Cuando se usa, el acelerador abarcado por las estructuras anteriores debe incluirse en las composiciones en una cantidad dentro del rango de aproximadamente de 0.01 % a aproximadamente de 10 % en peso, siendo deseable el rango de aproximadamente de 0.1 a aproximadamente de 0.5 % en peso, y siendo particularmente deseable aproximadamente de 0.4 % en peso de la composición total.

40 Un paquete estabilizador también se encuentra normalmente en las composiciones de cianoacrilato. El paquete estabilizador puede incluir uno o más estabilizadores de radicales libres y estabilizadores aniónicos, cuya identidad y cantidad son bien conocidas por los expertos en la técnica. Véase por ejemplo las Patentes Nos. U.S. 5,530,037 y 6,607,632.

45 Los estabilizadores de radicales libres usados comúnmente incluyen hidroquinona, mientras que los estabilizadores aniónicos usados comúnmente incluyen trifluoruro de boro, trifluoruro-eterato de boro, trióxido de azufre (y productos hidrolíticos de los mismos), dióxido de azufre y ácido metanosulfónico.

50 Se pueden incluir otros aditivos para conferir propiedades físicas adicionales, tales como resistencia mejorada a los golpes (por ejemplo, ácido cítrico), espesor (por ejemplo, metacrilato de polimetilo), tixotropía (por ejemplo, sílica ahumada) y color.

55 Estos otros aditivos pueden usarse en las composiciones de la invención individualmente en una cantidad de 0.05 % a 20 %, tal como 1 % a 15 %, deseablemente 5 % a 10 % en peso, dependiendo por supuesto de la identidad del aditivo. Por ejemplo, y más específicamente, el ácido cítrico se puede usar en las composiciones de la invención en una cantidad de 5 a 500 ppm, deseablemente de 10 a 100 ppm.

Ejemplos

Tabla 1					
Componente	Formulación (% en peso)				
	A	B	C	D	E
2-cianoacrilato de etilo	93	80	79	79	79
Solución de estabilización	0.5	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac VSC 5500		10	10	-	-
Levamelt 900		-	-	10	-
Metacrilato de polimetilo (PMMA)	6.5	-	-	-	10
Diacrilato de hexanodiol (HDDA)		8	8	8	8
Anhídrido tetrahidroftálico (THPA)		0.1	0.1	0.1	0.1
Tetrafluoroisofaltonitrilo (TFIPN)		-	1	1	1
Iniciales (MPa)					
GBMS 1 semana	20.6	21.6	20.2	15.4	19.9
100 °C (MPa)					
GBMS 3 semanas	10.5	23.1	25.2	24.5	14.1
GBMS 6 semanas	8.8	24.2	27.8	26.6	14.7
120 °C (MPa)					
GBMS 3 semanas	7.3	7.6	24.7	24.4	16
GBMS 6 semanas	4.2	4.4	20.7	25.3	13.4
40 °C/98 % HR (MPa)					
GBMS 3 semanas	12.3	17.2	17	12.6	14.2
GBMS 6 semanas	12.1	18.3	18.5	9.5	15

La Formulación A es una formulación estándar de cianoacrilato flexible que comprende:

5 Etil-2-cianoacrilato, polimetilmetacrilato y un estabilizador. El estabilizador usado en la formulación 1 anterior es una combinación de ácido metanosulfónico y dióxido de azufre.

10 La resistencia a la tracción para cada una de las composiciones de la Tabla 1 se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1002 para la determinación de la resistencia al cizallamiento de adhesivos utilizando muestras de cizallamiento por traslape. Cada una de las formulaciones A a E se aplica a cizallamientos por traslape de acero dulce granallado y se preparan ensamblajes adheridos para la evaluación del rendimiento térmico.

El rendimiento de la resistencia a la tracción inicial se determina después del curado durante 1 semana a temperatura ambiente.

15 La Tabla 1 muestra el rendimiento de las composiciones de cianoacrilato de la técnica anterior y las composiciones de cianoacrilato de acuerdo con la invención. La Formulación A es una composición típica de cianoacrilato, con PMMA utilizado como espesante. El envejecimiento térmico tanto a 100 °C como a 120 °C conduce a una disminución significativa en el rendimiento de la resistencia a la tracción. De manera similar, el rendimiento de resistencia a la tracción de la formulación A después del envejecimiento térmico a 40 °C en una humedad relativa del 98 % después de 3 y 6 semanas fue significativamente menor que el rendimiento de resistencia a la tracción inicial. El envejecimiento térmico durante 6 semanas a 100 °C resultó en una caída porcentual típica para un producto de tipo cianoacrilato a aproximadamente el 40 % de su valor inicial, con aproximadamente el 20 % del valor inicial mantenido después del envejecimiento térmico a 120 °C durante 6 semanas. El envejecimiento térmico a 40 °C en una humedad relativa del 98 % dio como resultado que se mantuviera aproximadamente el 60 % de su valor inicial.

25 La formulación B muestra el beneficio del envejecimiento térmico mejorado a 100 °C con la adición de diacrilato de hexanodiol en combinación con goma Vamac y anhídrido tetrahidroftálico. Sin embargo, no se observa mejora después del envejecimiento térmico a 120 °C. La adición de TFIPN en la formulación C muestra una mejora significativa a 100 °C y en particular a 120 °C.

30

5 Si bien el rendimiento de resistencia a la tracción inicial para la formulación D se reduce en comparación con las formulaciones A a C, el rendimiento de resistencia a la tracción de la formulación D, que comprende Levamelt en lugar de la goma Vamac, muestra un rendimiento de resistencia a la tracción excepcional después del envejecimiento por calor tanto a 100 °C como 120 °C. La formulación E que comprende PMMA utilizado en lugar de los agentes endurecedores Vamac y Levamelt tuvo un rendimiento de resistencia a la tracción inicial comparable al de las formulaciones A a C, y aunque se observó una mejora en el rendimiento de resistencia a la tracción después del envejecimiento térmico con respecto a la formulación A, las formulaciones que comprenden Vamac o Levamelt se desempeñaron significativamente mejor en los experimentos de envejecimiento térmico.

Tabla 2						
Componentes	Formulación (% en peso)					
	F	G	H	I	J	K
2-cianoacrilato de etilo	87.1	85.1	83.1	85.1	39.6	-
2-cianoacrilato de alilo	-	-	-	-	41.5	81.1
Solución de estabilización	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Levamelt 900	4.0	6.0	8.0	8.0	10.0	10.0
diacrilato de hexanodiol	6.0	6.0	6.0	4.0	6.0	6.0
anhídrido ftálico	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
tetrafluoroisofalonnitrilo	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Iniciales (MPa)						
GBMS Cura de 1 Semana	18.8	19.2	20.2	20.2	17.7	18.2
100 °C						
3 semanas	18.5	20.1	21.5	18.6	18.3	18.3
6 semanas	16.9	19.1	21.0	17.9	18.3	15.9
120 °C						
3 semanas	21.1	23.7	25.1	22.1	18.3	10.1
6 semanas	22.4	26.0	23.1	21.1	8.1	9.8
150 °C						
3 semanas	1.0	0.0	0.0	0.0	10.8	8.8
6 semanas	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	10.4
40 °C/98 % HR						
3 semanas	20.5	22.6	22.9	21.5	18.4	13.9
6 semanas	22.1	19.3	18.5	19.0	16.3	12.5

10 Las formulaciones F a H investigan el efecto de diversos niveles de Levamelt en el envejecimiento por calor. Los niveles más altos de Levamelt generalmente muestran un rendimiento mejorado, en particular a 100 °C. La formulación I busca cargas más bajas de HDDA y demuestra que el 6 % muestra un envejecimiento mejorado sobre la formulación correspondiente al 4 %.

15 Las formulaciones J y K demuestran el efecto del 2-cianoacrilato de alilo sobre el envejecimiento por calor. Se muestra un claro beneficio a 150 °C donde las formulaciones a base de etilo no muestran durabilidad.

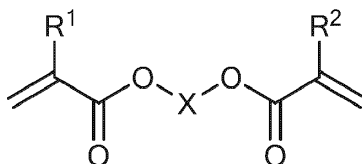
20 Las palabras "comprende/que comprende" y las palabras "que tiene/que incluye", cuando se usan aquí con referencia a la presente invención, se usan para especificar la presencia de características, números enteros, pasos o componentes establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más otras características, números enteros, pasos, componentes o grupos de los mismos.

25 Se aprecia que ciertas características de la invención, que se describen, para mayor claridad, en el contexto de realizaciones separadas, también pueden proporcionarse en combinación en una sola realización. A la inversa, diversas características de la invención que, por razones de brevedad, se describen en el contexto de una sola realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación adecuada.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de cianoacrilato que comprende:

- 5 (a) un componente de cianoacrilato;
 (b) un agente endurecedor que comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende del 30 % en peso de acetato de vinilo al 95 % en peso de acetato de vinilo con base en el peso total del copolímero;
 (c) un componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato que tiene la fórmula:



en la que R¹ y R² son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H o Me; y en la que X es una cadena de alquilo C₄ a C₃₀ y en la que dicha cadena está opcionalmente sustituida con uno o más grupos funcionales acrilato y/o metacrilato, y/o uno o más grupos alquilo C₁-C₁₀;

- 15 (d) un componente de benzonitrilo; y
 (e) un componente de anhídrido.

2. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el agente endurecedor está presente en una cantidad de 2 % en peso a 25 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

20

3. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato está presente en una cantidad de 1.5 % en peso a 20 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 3 % en peso a 12 % en peso, o de 4 % en peso a 8 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

25

4. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de benzonitrilo está presente en una cantidad de 0.01 % en peso a 10 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 0.1 % en peso a 3 % en peso de 0.2 % en peso a 1.2 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

30

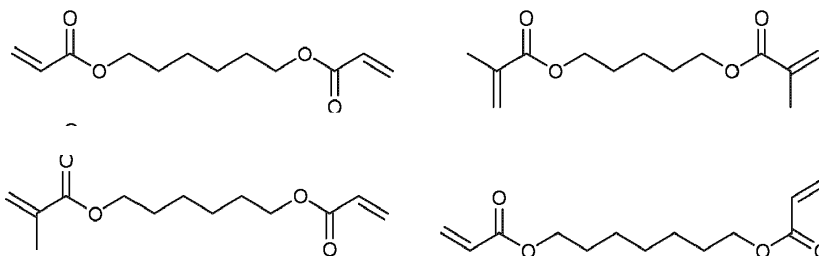
5. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente anhídrido está presente en una cantidad de 0.05 % en peso a 5 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato, tal como en una cantidad de 0.1 % en peso a 3 % en peso de 0.2 % en peso a 1.2 % en peso con base en el peso total de la composición de cianoacrilato.

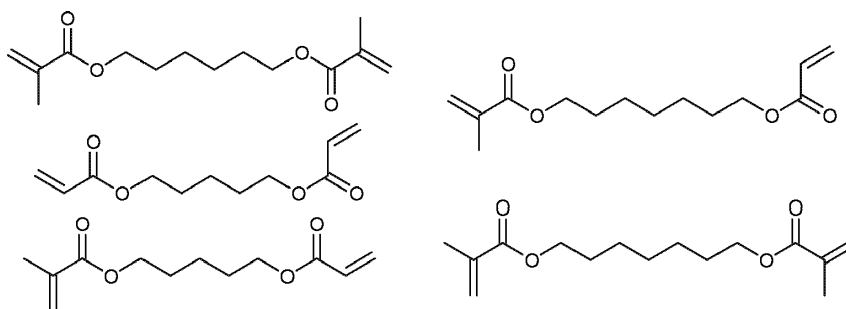
35

6. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de cianoacrilato comprende 2-cianoacrilato de etilo o 2-cianoacrilato de alilo.

40 7. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de cianoacrilato comprende 2-cianoacrilato de etilo y 2-cianoacrilato de alilo.

45 8. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato se selecciona de:





9. La composición de cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el componente que tiene al menos dos grupos funcionales (met)acrilato es diacrilato de hexanodiol.

5 10. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de benzonitrilo se selecciona de 3,5-dinitrobenzonitrilo, 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo, pentafluorobenzonitrilo, 2-fluoro-4-(trifluorometil)benzonitrilo, tetraclorotereftalonitrilo, tetrafluoroftalonitrilo y tetrafluoroisofталonitrilo, preferiblemente el componente de benzonitrilo es tetrafluoroisofталonitrilo.

10 11. La composición de cianoacrilato de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el componente anhídrido es un anhídrido aromático, tal como anhídrido ftálico.

15 12. La composición de cianoacrilato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el anhídrido es un anhídrido hidrogenado, tal como un anhídrido tetrahidroftálico.

13. La composición de cianoacrilato curado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.

20 14. Un método para unir entre sí dos sustratos, que comprende los pasos de aplicar una composición de cianoacrilato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, a al menos uno de los sustratos, y acoplar entre sí las sustancias durante un tiempo suficiente para permitir que se forme una unión adhesiva de la composición de cianoacrilato entre los sustratos acoplados.

25 15. Un ensamblaje unido que comprende:

un primer sustrato que tiene una primera superficie;
 un segundo sustrato que tiene una segunda superficie; y
 una composición de cianoacrilato curado dispuesta entre dichas primera y segunda superficies, comprendiendo dicha composición, antes del curado, una composición de cianoacrilato de acuerdo con una cualquiera de las
 30 reivindicaciones 1 a 12.

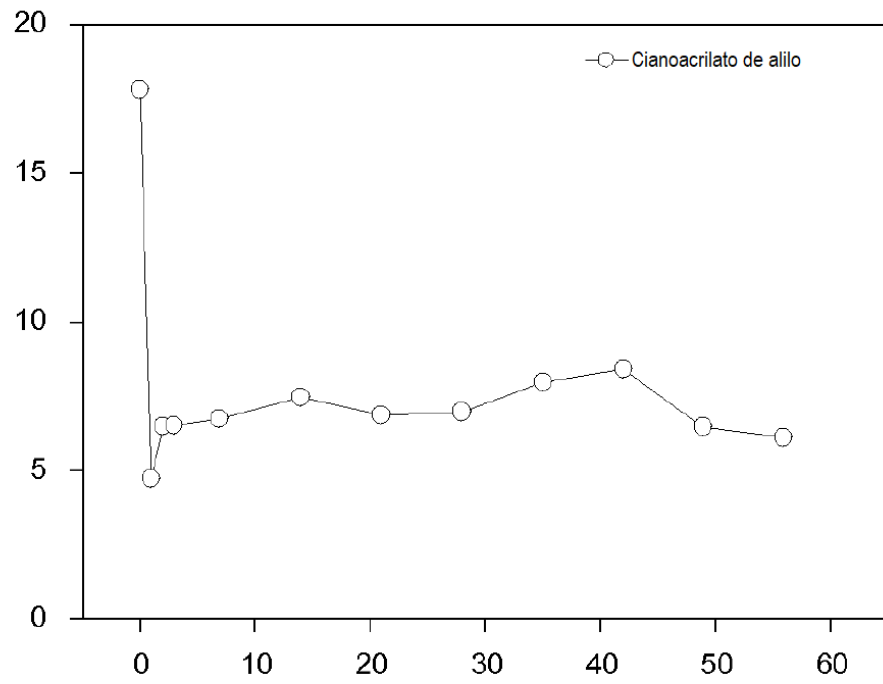


Figura 1.