

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 623**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C08F 220/66 (2006.01)

C08F 222/04 (2006.01)

C08F 222/32 (2006.01)

C08F 222/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014** **PCT/IB2014/000732**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14140798**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014** **E 14732934 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020** **EP 2970719**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313838303

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.07.2021

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

GOFF, CIARA;

PHELAN, MARISA;

GUTHRIE, JOHN;

DUFFY, CORMAC;

HORN, SABINE y

DESPOTPOULOU, CHRISTINA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 845 623 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de cianoacrilato

5 Antecedentes

Campo

10 La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas se refiere a un adhesivo que contiene cianoacrilato de alilo. composiciones con un componente aromático anhídrido, que cuando se cura confiere una mejor resistencia a la humedad, y además de los productos curados a partir de los mismos, al método para unir dos sustratos, al método para preparar la composición adhesiva y finalmente al método para mejorar la resistencia a la humedad de las composiciones de cianoacrilato curadas en ensamblajes.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

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

25 En el mercado industrial, la durabilidad a la humedad de los adhesivos de cianoacrilato curados podría mejorar. De hecho, la escasa durabilidad de la humedad es una característica de los adhesivos tisulares basados en cianoacrilatos (como los que se venden bajo el nombre comercial INDERMIL), ya que tales adhesivos para tejidos tienden a desprenderse después de lavarlos con agua tibia.

30 La falta de durabilidad a la humedad es particularmente evidente en sustratos metálicos, lo cual es un problema para el uso industrial. Los adhesivos de cianoacrilato curados son susceptibles a la hidrólisis cuando se exponen a la humedad, lo que resulta en una rápida reducción del peso molecular del cianoacrilato curado. Como resultado, la fuerza de la unión se ve comprometida.

En el pasado, se han realizado esfuerzos para mejorar la durabilidad de las composiciones de cianoacrilato curadas, con un enfoque particular en la exposición a temperaturas elevadas.

35 Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 3.832.334 está dirigida a la adición de anhídrido maleico, del cual se describe que produce adhesivos de cianoacrilato que tienen una mayor resistencia térmica (cuando se curan) mientras que preservan una velocidad de curado rápida.

40 La patente de Estados Unidos número 4.196.271 está dirigida a ácidos tri-, tetra-carboxílicos y carboxílicos superiores o sus anhídridos, que se describieron por ser útiles para mejorar la resistencia al calor de los adhesivos de cianoacrilato curados.

45 La patente de EE.UU. nº 4.450.265 está dirigida al uso de anhídrido ftálico para mejorar la resistencia al calor de adhesivos de cianoacrilato. Más específicamente, la patente '265 está dirigida y reivindica una composición adhesiva que comprende un constituyente cuya mayor parte comprende al menos un éster de ácido 2-cianoacrílico, caracterizado en que la composición comprende adicionalmente una proporción de anhídrido ftálico eficaz para influir favorablemente en la resistencia. y/o durabilidad de las uniones adhesivas formadas a partir de la composición, bajo exposición a humedad o temperatura elevada. La cantidad eficaz se indica como 0,1% a 5,0%, tal como 0,3% a 0,7%, en peso de la composición. La patente '265 describe la superioridad del anhídrido ftálico sobre las composiciones en las que no se utilizó ningún aditivo y en las que el anhídrido maleico (aunque menos pronunciado en el caso de la resistencia a la tracción del acero inoxidable que del aluminio).

55 La patente de EE.UU. nº 4.532.293 está dirigida al uso de ácido benzofenonetetracarboxílico o su anhídrido para proporcionar resistencia al calor superior para adhesivos de cianoacrilato.

60 La patente de EE.UU. nº 4.490.515 está dirigida a composiciones de cianoacrilato que contienen ciertos compuestos de maleimida o nadimida para mejorar las propiedades de resistencia al calor. CN 1995252 B (Dalian Inst. Light Industry) describe un fotopolimerizable aglutinante de cianoacrilato que comprende las siguientes partes: 65,00-90,00% en peso de α -cianoacrilato; 5,00-30,00% en peso (metil)acrilato 0,10-4,00% en peso de promotor de adherencia; 0,01-2,00% en peso de estabilizador; y 0,10-5,00% en peso de fotoiniciador: en el enlazante el α -cianoacrilato debe cumplir con la fórmula $H_2C = C(CN)-C(O)(OR)$, en la que R es un grupo hidrocarbonado C_1-C_8 , que a su vez puede ser un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo alilo.

65 Se sabe que el cianoacrilato de alilo experimenta una reacción de reticulación a través de los grupos funcionales alilo, una vez sometidos a un post-horneado (ya sea como un paso de proceso adicional o como resultado del

entorno en el que se utilizan) después del proceso de cura. Esto proporciona una estabilidad térmica mejorada. A pesar de estos esfuerzos, ha existido un deseo de lograr un rendimiento más robusto, pero no se ha cumplido. a partir de composiciones de cianoacrilato, particularmente en condiciones de humedad relativa elevada. En consecuencia, sería bastante ventajoso dar una solución a ese deseo.

Resumen

La presente invención proporciona esa solución al describir una composición de cianoacrilato, que cuando se cura confiere una mejor resistencia a la humedad. En términos generales, la composición de cianoacrilato incluye (a) un alil-cianoacrilato y (b) un componente de anhídrido aromático.

Esta invención también está dirigida a un método para unir dos sustratos, dicho método incluye aplicar al menos a uno de los sustratos una composición como se describió anteriormente, y luego emparejar los sustratos, y a un método para mejorar la resistencia a la humedad de las composiciones de cianoacrilato curadas.

Además, la invención está dirigida a un método para preparar las composiciones de la invención.

Además, la presente invención está dirigida a productos de reacción de las composiciones de la invención.

La invención se entenderá más completamente mediante la lectura de la sección titulada "Descripción detallada", más adelante.

Breve descripción de las figuras

Fig. 1 muestra la fuerza de unión en sustratos de acero dulce (a una temperatura de 40 °C y 98% de humedad relativa) de etil-2-cianoacrilato con y sin aditivos de anhídrido, y alil-2-cianoacrilato con aditivos de anhídrido.

Fig. 2 muestra la fuerza de unión en sustratos de acero dulce (a una temperatura de 65 °C y 95% de humedad relativa) de etil-2-cianoacrilato con aditivos de anhídrido y alil-2-cianoacrilato.

Fig. 3 muestra la fuerza de unión a lo largo del tiempo (en semanas) a una temperatura de 65 °C y una humedad relativa del 95% de múltiples composiciones de cianoacrilato sobre sustratos de acero dulce.

Fig. 4 muestra la fuerza de unión a lo largo del tiempo (en semanas) a una temperatura de 40 °C y 98% de humedad relativa de múltiples composiciones de cianoacrilato que contienen niveles variables de cianoacrilato de alilo y etilo sobre sustratos de acero dulce.

Fig. 5 muestra la fuerza de unión a lo largo del tiempo (en semanas) a una temperatura de 65 °C y una humedad relativa del 95% de múltiples composiciones de cianoacrilato que contienen niveles variables de cianoacrilato de alilo y etilo sobre sustratos de acero dulce.

Descripción detallada

Como se señaló anteriormente, esta invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 está dirigida a una composición de cianoacrilato, que cuando se cura confiere una mejor resistencia a la humedad. La composición de cianoacrilato de las reivindicaciones 1 a 8 incluye (a) un cianoacrilato de alilo y (b) un componente anhídrido.

El alil-2-cianoacrilato se incluye en las composiciones en una cantidad dentro del intervalo del 50% al 99,98% en peso, siendo deseable el intervalo de 90% a 99% en peso, y aproximadamente 95% en peso de la composición total siendo particularmente deseable.

Más allá del alil-2-cianoacrilato, la composición de cianoacrilato también puede incluir otros monómeros de cianoacrilato, tales como los representados por $H_2C = C(CN)COOR$, donde R se selecciona entre alquilo C_{1-15} , alcoxilalquilo, cicloalquilo, grupos alquenoilo, aralquilo, arilo y haloalquilo. Deseablemente, el monómero de cianoacrilato se selecciona de cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos de butilo (como n-butil-2-cianoacrilato), cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de β -metoxietilo y combinaciones de los mismos. También se puede incluir bis-cianoacrilato.

El componente de anhídrido aromático se selecciona de anhídrido ftálico o 4,4'-(4,4'-isopropilidona difenoxi)bis (anhídrido ftálico).

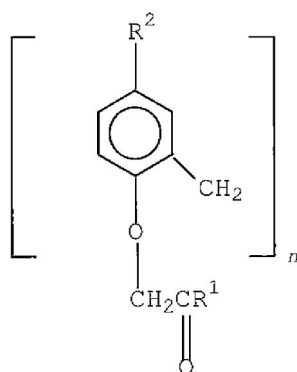
Además del componente de anhídrido aromático, también pueden incluirse anhídridos aromáticos hidrogenados o parcialmente hidrogenados. Un ejemplo de anhídrido aromático hidrogenado es un anhídrido ftálico hidrogenado, como como anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico. Versiones isoméricas del mismo y versiones parcialmente hidrogenadas de anhídrido ftálico también se puede utilizar.

El componente de anhídrido aromático se usa en una cantidad de hasta el 1% en peso, tal como dentro del rango de 0,05 al 0,5% en peso.

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

10 De los calixarenos y oxacalixarenos, muchos son conocidos y se describen en la literatura de patentes. Véase por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 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, los que están dentro de la siguiente estructura son útiles en la presente descripción:



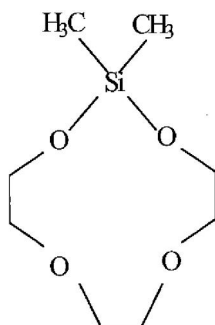
15 donde R¹ es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R² es H o alquilo; y n es 4, 6 u 8.

20 Un calixareno particularmente deseable es tetrabutil tetra[2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno.

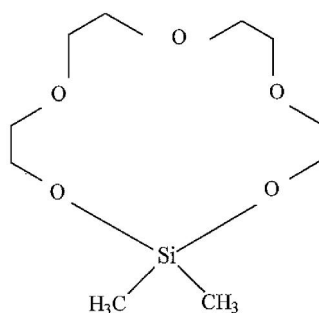
Se conocen una gran cantidad de éteres corona. Por ejemplo, los ejemplos que se pueden utilizar en el presente documento individualmente o en combinación, incluye 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil- 24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalyl-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-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo- 1,4-benzo-5-oxígeno-20-corona-7. Véase la patente de Estados Unidos nº 4.837.260 (Sato).

30 De los silacoronas, de nuevo se conocen muchos, un d se informan en la literatura.

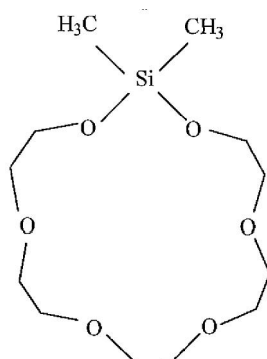
Los ejemplos específicos de compuestos de silacorona útiles en las composiciones de la invención incluyen:



35 dimetilsila-11-corona-4;



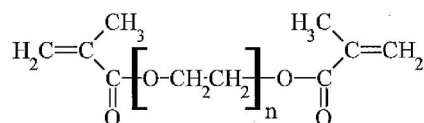
dimetilsila-14-corona-5;



y dimetilsila-17-corona-6. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos nº 4.906.317 (Liu).

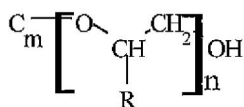
Se pueden usar muchas ciclodextrinas en relación con la presente invención. Por ejemplo, los descritos y reivindicados en la Patente de Estados Unidos nº 5.312.864 (Wenz), ya que los derivados del grupo hidroxilo de una α , β o γ -ciclodextrina serían opciones apropiadas como componente acelerador.

Por ejemplo, los di(met)acrilatos de poli(etilenglicol) adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos con la siguiente estructura:



donde n es mayor que 3, tal como dentro del rango de 3 a 12, con n siendo particularmente deseable 9. 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 PEG DMA particularmente deseable es PEG 400 DMA.

Y de los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que puedan emplearse), se pueden elegir entre aquellos que presentan la siguiente estructura:



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} .

Cuando se usa, el acelerador abarcado por las estructuras anteriores debe incluirse en las composiciones en una cantidad dentro del rango de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso, con un rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso siendo deseable, y siendo particularmente deseable aproximadamente 0,4% en peso de la composición total.

También se encuentra normalmente un paquete estabilizador en las composiciones de cianoacrilato. El paquete estabilizador puede incluir uno o más estabilizadores de radicales libres y estabilizadores aniónicos, cada uno de cuya identidad y cantidad son bien conocidas los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, Patentes de EE.UU. nº 5.530.037 y 6.607.632.

Se pueden incluir otros aditivos en las composiciones de cianoacrilato de la invención, tales como ciertos materiales ácidos (como ácido cítrico), tixotropía o agentes gelificantes, endurecedores de caucho, espesantes, tintes y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para unir dos sustratos, cuyo método incluye aplicar al menos a uno de los sustratos una composición como se describe anteriormente, y luego juntar los sustratos durante un tiempo suficiente para permitir que el adhesivo se fije. Para muchas aplicaciones, el sustrato debe fijarse por las composiciones de la invención en menos de aproximadamente 150 segundos, y dependiendo del sustrato en menos de aproximadamente 30 segundos.

En otro aspecto más de la invención, se proporcionan productos reactivos curados de las composiciones así descritas.

En otro aspecto más de la invención, se proporciona un método para preparar las composiciones así descritas.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Todas las muestras se prepararon mezclando los componentes indicados durante un período de tiempo suficiente para garantizar homogeneidad sustancial de los componentes. Normalmente, unos 30 minutos deberían ser suficientes, dependiendo, por supuesto, de la cantidad de los componentes utilizados.

Inicialmente, se evaluó una variedad de anhídridos aromáticos e hidrogenados en composiciones de cianoacrilato de etilo, cada uno contiene 6,5 por ciento en peso de PMMA, 0,1 por ciento en peso de un éter corona y 7 ppm de BF₃, para formar Muestras B-E (con la Muestra A sin un anhídrido usado como control). Los detalles de la formulación se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Componentes		Muestra / (cantidad/% peso)			
Tipo	Identidad	A	B	C	D
CA	CA de etilo	92,82	92,73	92,32	92,55
Anhídrido	Anhídrido ftálico	-	0,09	0,5	0,09
	4,4'-(4,4'-isopropilidona difenoxi)bis(anhídrido ftálico)	-	-	-	0,09
	Anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico	-	-	-	0,09

También se evaluó una variedad de anhídridos aromáticos e hidrogenados aromáticos en una composición de cianoacrilato de alilo ("CA alilo" o "ACA"), cada uno con un 6,5 por ciento en peso de PMMA, un 0,1 por ciento en peso de una corona éter y 7 ppm de BF₃, para formar las Muestras F-J. La muestra E se usa como control. Los detalles de la formulación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes		Muestra / (cantidad/% peso)					
Tipo	Identidad	E	F	G	H	I	J
Anhídrido	Anhídrido ftálico	-	0,09			0,09	0,5
	4,4'-(4,4'-isopropilidona difenoxi)bis (anhídrido ftálico)	--	--	--	0,09	0,09	
	Anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico	--		0,09		0,09	

Las tablas 3-5 capturan el mantenimiento de la resistencia de la unión a lo largo del tiempo en conjuntos de adhesión por solapamiento de acero dulce al 98% o 95% de humedad relativa y una temperatura de 40 °C o 65 °C. Referir a las Fig. 1-3 que muestran este dato gráficamente.

A continuación, se utilizaron cianoacrilato de alilo y cianoacrilato de etilo ("CA etilo" o "ECA") individualmente y en combinación en incrementos de 10 partes, aumentando o disminuyendo como se muestra en la Tabla 6. PMMA a 6,5 partes, 0,1 por ciento en peso de un éter corona, 7 ppm de BF₃ y anhídrido ftálico a 0,5 partes también se utilizaron en cada una de las muestras.

La Tabla 3 muestra los datos de resistencia de la unión generados a lo largo del tiempo en conjuntos de adhesión por solapamiento de acero dulce. Con referencia a la Fig. 1, se observa que la adición de anhídrido ftálico al 0,5% a

la composición de cianoacrilato de alilo (Muestra J) supera a la composición de cianoacrilato de etilo de su contraparte (muestra C). Se hicieron observaciones similares al comparar la adición de los tres anhídridos a la composición de cianoacrilato de alilo (Muestra I) y la composición de cianoacrilato de etilo (Muestra D). La Tabla 4 muestra los datos de resistencia de la unión generados a lo largo del tiempo en sustratos de acero dulce. Con referencia a la Fig. 2, se ve que la adición de los tres anhídridos a niveles inferiores al 0,09 % a la composición de cianoacrilato de alilo (Muestra I) supera significativamente a la contraparte de la composición de cianoacrilato de etilo (Muestra D). La tabla 5 muestra los datos de resistencia de la unión generados a lo largo del tiempo en sustratos de acero dulce. Con referencia a la Fig. 3, se ve que la adición de cualquiera de los anhídridos a las composiciones de cianoacrilato de alilo - Muestras F, H, I y J - superan significativamente a la contraparte de las composiciones de cianoacrilato de etilo.

Tabla 3

Muestra	Tiempo (semanas)/Mpa			
	0	1	2	4
A	12,6	7,6	6,4	5,7
C	13,7	8,0	6,6	6,6
J	16,4	12,5	14,9	15,5
D	16,0	10,4	9,4	7,8
I	15,6	14,8	15,6	19,1

Tabla 4

Muestra	Tiempo (semanas)/Mpa			
	0	1	2	4
A	12,6	5,6	5,1	4,5
C	13,7	9,0	9,2	4,6
J	16,4	20,0	18,5	16,5
D	16,0	9,3	7,7	4,4
I	15,6	24,6	24,3	19,3

Tabla 5

Muestra	Tiempo (semanas)/Mpa			
	0	1	2	4
F	14,2	10,3	15,5	15,9
H	14,4	11,1	10,1	12,2
G	15,2	8,6	7,5	8,7
I	15,6	14,8	15,6	19,1
E	16,4	7,3	5,6	6,1
LOCTITE 401	8,1	7,9	5,7	5,4
J	16,4	12,5	14,9	15,5

Tabla 6

Muestra nº	CAA	CAE
1	0	100
2	0	100
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0
13	100	0

Se aplicó cada uno de los números de muestra 1-13 a adhesiones por solapamiento de acero dulce y se prepararon conjuntos adheridos para la evaluación de su rendimiento frente a la humedad. Las tablas 7 y 8 capturan el mantenimiento de la resistencia de la unión a lo largo del tiempo para conjuntos de adhesión por solapamiento de acero al 98% o 95% de humedad relativa y 40 °C o 65 °C. Los datos que se muestran en la Tabla 7 se pueden ver gráficamente con referencia a la Fig. 4; los datos mostrados en la Tabla 8 pueden verse gráficamente con referencia a la Fig. 5.

Tabla 7

Muestra nº	Tiempo (semanas) / Mpa			
	0	1	2	4
1	12,7	7,6	6,4	5,7
2	13,7	8,0	6,6	6,6
3	15,4	8,1	9,8	8,2
4	15,2	9,5	10,1	8,8
5	17,8	9,7	11,7	9,1
6	18,2	11,6	14,3	10,2
7	18,2	12,3	19,4	13,2
8	16,9	13,0	19,9	13,7
9	18,5	14,9	21,6	16,1
10	16,3	15,2	21,7	21,9
11	17,9	16,5	24,6	20,1
12	16,4	19,5	16,6	17,3
13	16,4	7,3	5,6	6,1

Tabla 8

Muestra nº	Tiempo (semanas) / Mpa			
	0	1	2	4
1	12,7	5,6	5,1	4,5
2	13,7	9,0	9,2	4,61
3	15,4	12,0	8,6	6,5
4	15,2	13,5	9,7	6,6
5	17,8	13,9	9,7	8,8
6	18,2	17,4	9,9	8,5
7	18,2	21,5	13,8	9,9
8	16,9	21,8	12,9	14,1
9	18,5	23,4	16,5	17,3
10	16,3	22,5	18,9	17,6
11	17,9	26,3	18,7	20,8
12	16,4	23,6	21,7	20,0
13	16,4	8,3	7,1	8,0

- 5 Con referencia a las Fig. 4 y 5, se ve que las composiciones de cianoacrilato/anhídrido de alilo superan el rendimiento de las composiciones de cianoacrilato de etilo/anhídrido de etilo, particularmente cuando se ven datos generados a partir de composiciones donde el nivel de cianoacrilato de alilo es mayor o igual al 40% en peso de la composición total.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de cianoacrilato, que comprende:

- 5 (a) de 50 a 99,98 % en peso, basado en el peso de la composición, de alil-2-cianoacrilato, y
 (b) un componente de anhídrido aromático en una cantidad de hasta 1% en peso, basado en el peso de la
 composición, donde dicho componente de anhídrido aromático se selecciona de anhídrido ftálico y 4,4'-
 (4,4'-isopropilidona difenoxi)bis(anhídrido ftálico).

10 2. La composición de la reivindicación 1 que comprende además uno o más estabilizadores de radicales libres y
 estabilizadores aniónicos y un inhibidor de radicales.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un monómero de cianoacrilato
 15 seleccionado de materiales dentro la estructura $H_2C=C(CN)-COOR$, donde R se selecciona entre grupos alquilo C_{1-15} ,
 alcoxialquilo, cicloalquilo, alqueno, aralquilo, arilo y haloalquilo.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un monómero de biscianoacrilato.

20 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un componente acelerador
 seleccionado del grupo que consiste de calixareno, oxacalixareno, silacorona, ciclodextrina, éter corona,
 di(met)acrilato de poli(etilenglicol), compuesto hídrico etoxilado y combinaciones de los mismos.

25 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el éter corona se selecciona de miembros dentro del
 grupo que consiste de 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-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y
 1,2- benzo-1,4-benzo-5-oxígeno-20-corona-7 y combinaciones de los mismos.

30 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de anhídrido aromático es anhídrido
 ftálico.

35 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un componente de anhídrido
 aromático hidrogenado.

9. Productos curados de la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

40 10. Un método para unir dos sustratos, que comprende los pasos de:

aplicar una composición adhesiva de cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, al menos a uno de los
 sustratos; y
 haciendo coincidir los sustratos durante un tiempo suficiente para permitir que el adhesivo se fije.

45 11. Un método para preparar una composición adhesiva de cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, que
 comprende los pasos de:

proporcionar alil-2-cianoacrilato, y
 combinarlo con la mezcla de un componente anhídrido.

50 12. Un método para mejorar la resistencia a la humedad de las composiciones de cianoacrilato curadas en conjuntos
 que tienen al menos un sustrato construido de acero, que comprende los pasos de:

55 aplicar una composición adhesiva de cianoacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, al menos a uno de los
 sustratos, en el que
 al menos uno de los sustratos a acoplar está construido de acero; y
 haciendo coincidir los sustratos durante un tiempo suficiente para permitir que el adhesivo se fije.

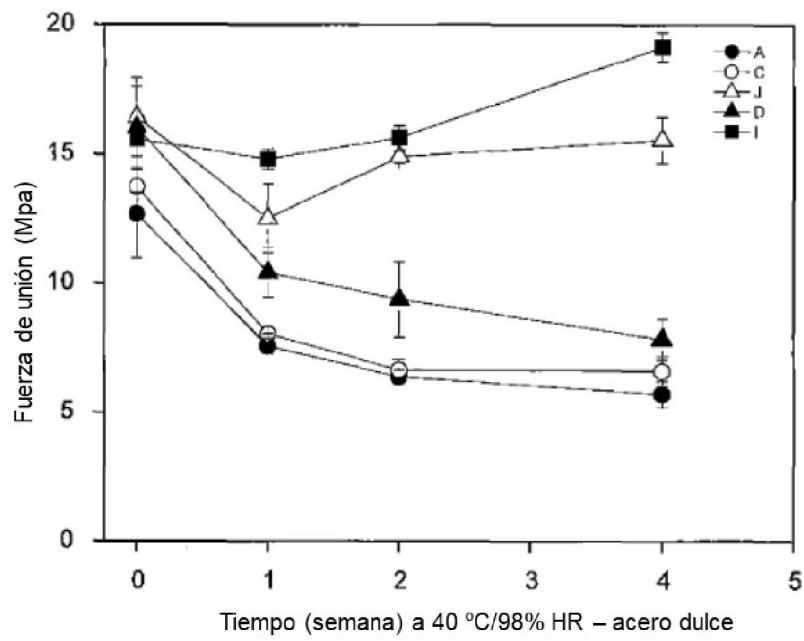


FIG.1

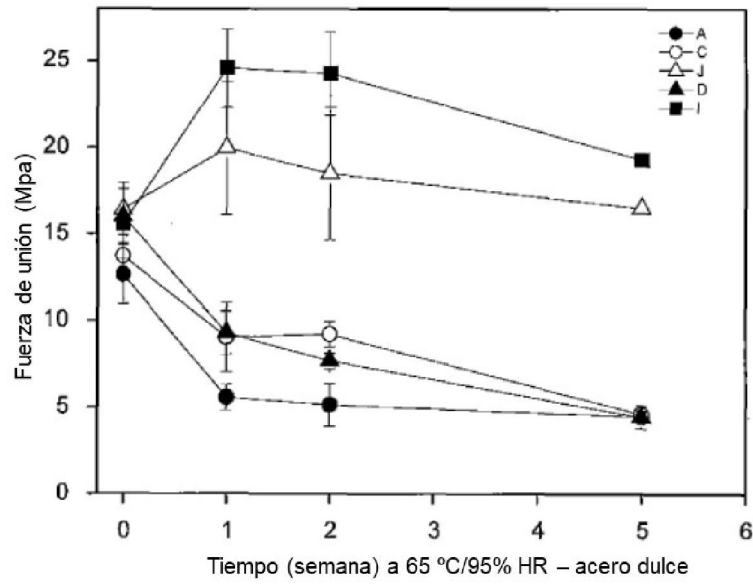


FIG.2

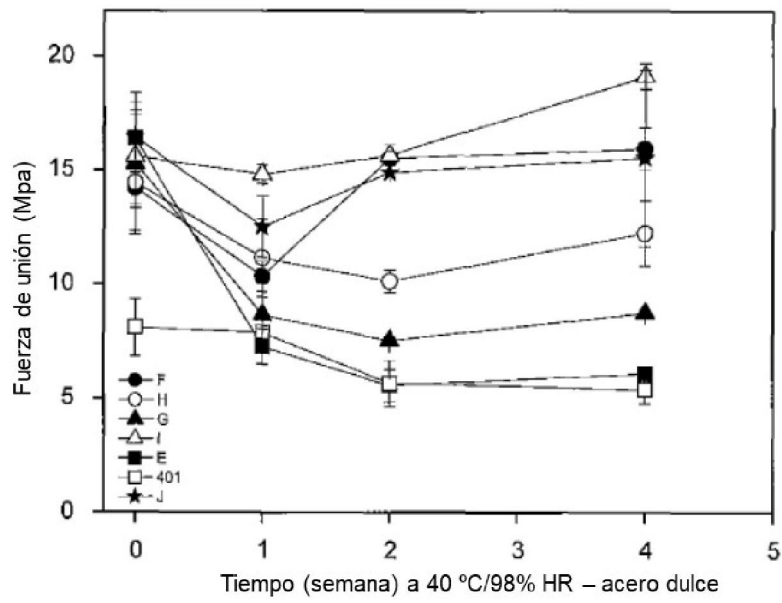


FIG.3

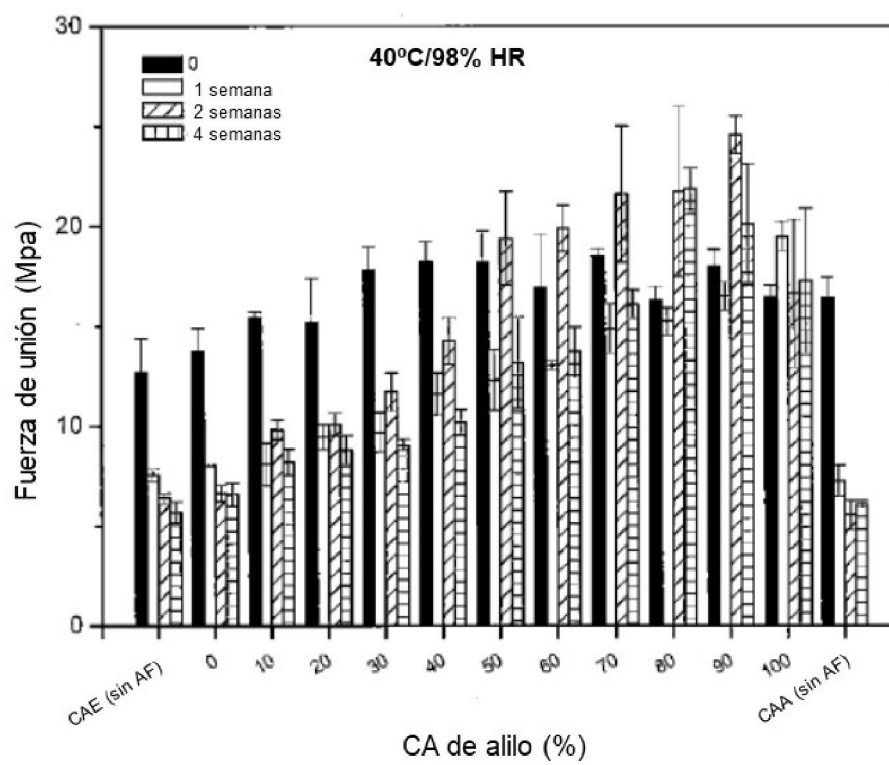


FIG.4

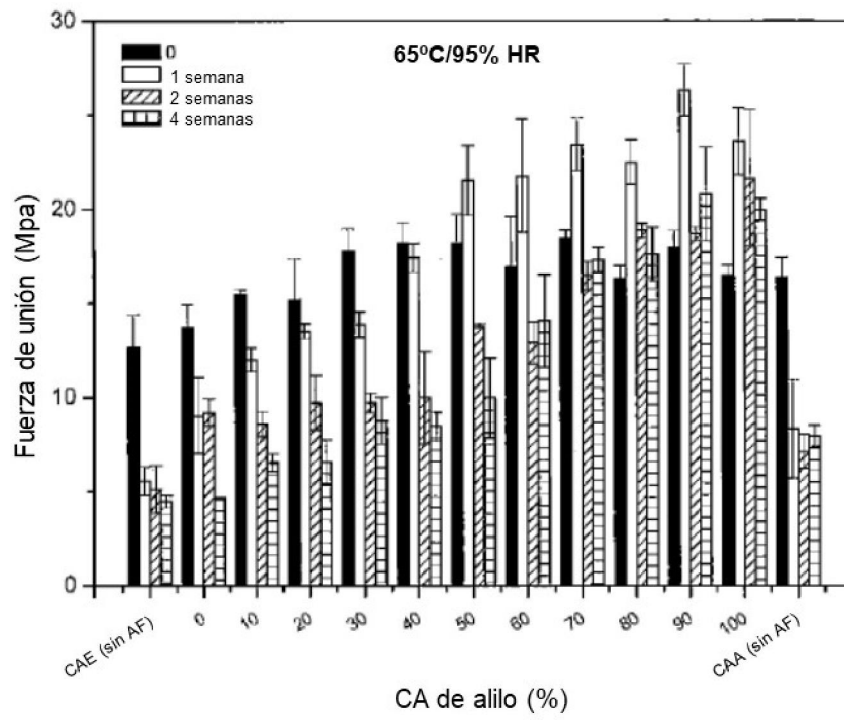


FIG.5