

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 852**

51 Int. Cl.:

**C09J 4/00** (2006.01)

**C08F 222/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/IB2015/056697**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16038514**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15774712 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3191561**

54 Título: **Adhesivo rápido y elástico**

30 Prioridad:

**12.09.2014 EP 14382343**

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

**02.03.2021**

73 Titular/es:

**AFINITICA TECHNOLOGIES, S. L. (100.0%)  
Edifici Eureka, Campus UAB, Bellaterra  
08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona), ES**

72 Inventor/es:

**PEJOAN JIMÉNEZ, ARNAU;  
DE LA FUENTE MOLINA, VERÓNICA y  
MCARDLE, CIARAN**

74 Agente/Representante:

**INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E  
INVENCIONES, SLP**

ES 2 808 852 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

**Adhesivo rápido y elástico****Campo de la técnica**

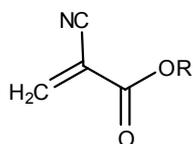
5

La presente invención se refiere a un adhesivo de dos componentes rápido y elástico, que además tiene un bajo olor, y se emplea para el pegado de sustratos que requiera un cierto grado de flexibilidad, así como para el sellado de juntas.

**Estado de la técnica anterior**

10

El cianoacrilato es el nombre genérico para una familia de adhesivos resistentes de acción rápida basados en ésteres del ácido 2-cianoacrílico. La estructura del monómero es la siguiente:



15

en donde R generalmente es un grupo alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, u octilo, o alcoxilquilo como, por ejemplo, 2-metoximetilo o 2-etoxietilo.

Dichos compuestos son bien conocidos desde hace tiempo, tal como se describe en, por ejemplo, S. Ebnasjjad Ed., Adhesives Technology Handbook, William Andrew, Norwich, 2008.

Otros monómeros que también se emplean como adhesivos de acción rápida son los malonatos de metilideno, como los descritos en las solicitudes de patente coreanas KR-A-2012-0128004 y KR-A-2012-0131802.

20

En muchas aplicaciones industriales y domésticas dichos compuestos se emplean en forma monocomponente, ya que polimerizan rápidamente cuando se encuentran en forma de película fina entre dos sustratos en presencia de aniones o especies nucleófilas. La rapidez con que se forma la unión y la comodidad de su uso han contribuido a su popularidad.

Los monómeros cianoacrilatos son generalmente líquidos que presentan una baja viscosidad a temperatura ambiente, si bien también se conocen monómeros sólidos como, por ejemplo, el cianoacrilato de neopentilo.

25

Las composiciones líquidas de dichos monómeros presentan inconvenientes, ya que no permiten una aplicación apropiada del adhesivo en superficies verticales o inclinadas, ya que se descuelga. También tienen dificultades en el pegado de superficies porosas, ya que el adhesivo líquido es absorbido por las mismas. Con la inclusión de polímeros orgánicos o cargas inorgánicas como espesantes se ha descrito la preparación de adhesivos tixotrópicos que no se descuelgan de superficies inclinadas.

30

Generalmente se considera que los cianoacrilatos son materiales quebradizos una vez curados. Al menos, este es el caso para ésteres de metilo y etilo, que forman polímeros vítreos con una temperatura de transición vítrea superior a 160° C. A medida que la cadena del grupo éster aumenta de longitud, el cianoacrilato es más flexible. Así, por ejemplo, los cianoacrilatos de n-butilo y 2-octilo se aplican en la unión de la piel, en donde la flexibilidad es importante, sin el empleo de sutura.

35

En el estado de la técnica se ha descrito el empleo de plastificantes para mejorar la fragilidad de los cianoacrilatos como, por ejemplo, en la patente norteamericana US2784127. Se trata de ésteres alquílicos de ácidos mono- o dicarboxílicos, y fosfonatos alifáticos o aromáticos. En la solicitud de patente europea EP-A-0239890 se describen composiciones adhesivas que incluyen un plastificante semicompatible, esto es, completamente compatible con el cianoacrilato monómero, pero incompatible con el cianoacrilato polímero. Dicho plastificante es, por ejemplo, terfenilo parcialmente

40

hidrogenado o di-2-etilhexanoato de trietilenglicol.

Los adhesivos derivados de monómeros que comprenden un éster del tipo alcoxiálquilo son más flexibles que los derivados de cianoacrilatos de álquilo de cadena corta C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0323720 o en Mirzrahi et al., Elasticity and safety of alkoxyethyl cyanoacrylate tissue adhesives, Acta Biomat., 2011, 7(8), 3150-3157.

5 Es importante señalar que la flexibilidad no es la misma propiedad que la elasticidad. Por ejemplo, el papel es flexible, pero no es elástico, mientras que las siliconas, gomas y caucho pueden ser flexibles y elásticos a la vez. La elasticidad es una propiedad de los cuerpos sólidos, en virtud de la cual recobran más o menos completamente su extensión y figura, tan pronto como cesa la acción de la fuerza que las alteraba. Los materiales que son flexibles y elásticos pueden ser fuertes o débiles, y se caracterizan por la carga que pueden soportar durante la extensión, la resistencia a la rotura y el

10 módulo de Young.

Los adhesivos elásticos son importantes en aplicaciones donde los sustratos a ser unidos pueden romperse fácilmente por impacto o choque, donde sea necesario una cierta libertad de movimiento relativo entre los sustratos debido a diferencias en los coeficientes de expansión lineal, especialmente en el caso de la unión de piezas grandes que experimentan fluctuaciones cíclicas de temperatura de forma regular.

15 Los adhesivos elásticos no solamente permiten la unión de sustratos, sino que pueden efectuar la función de sellar, que también requiere el curado en volumen en secciones relativamente gruesas.

Los adhesivos comerciales elásticos son generalmente polímeros de silicona, eventualmente modificados con epoxi, como, por ejemplo, la serie CEMEDINE® PM, que pueden llegar a una elongación de hasta el 200%, o THREEBOND® 1220, 1530 y 3950. Si bien los adhesivos siliconados son apropiados para la unión de sustratos y el curado en masa para

20 un sellado efectivo, son de curación lenta, ya que el tiempo de curado puede ser de entre varias horas hasta un día, y a menudo emiten subproductos tóxicos o corrosivos durante el curado. US4837260 describe una composición de cianoacrilato.

Tal como se ha mencionado, los adhesivos que comprenden monómeros del tipo alcoxiálquilo son más flexibles, y en el estado de la técnica se encuentran descritos adhesivos monocomponente en forma de gel que los contienen. Tienen la

25 ventaja que no presentan olor, no son lacrimógenos, ni irritantes. En Mirzrahi et al., *op. cit.*, también se ha sugerido que los polímeros curados a partir de dichos monómeros son elásticos, si se encuentran en forma de película delgada.

La solicitud de patente internacional WO-A-2014/140804 describe un adhesivo en dos partes que emplea:

- a) una primera parte que comprende un componente CA y un catalizador catiónico, y
- b) una segunda parte que comprende un componente curable catiónicamente, tal como un componente epoxi, un

30 componente episulfuro, un componente oxetano, un componente éter vinílico, y combinaciones de los mismos y un componente iniciador.

La solicitud de patente alemana DE-A-102008033378 describe una composición adhesiva para uso en terapia quirúrgica, que comprende los siguientes componentes:

- a) una mezcla líquida que incluye monómeros cianoacrilato y al menos un plastificante, donde la proporción del al

35 menos un plastificante en el componente a) es mayor que 10% en peso en base al peso total del componente a), y

- b) un líquido acuoso que incluye al menos un compuesto seleccionad de entre el grupo que consiste en sal borato, aminoácido básico, gelatina y un derivado de gelatina.

La solicitud de patente internacional WO-A-2012/035112 describe un adhesivo CA en dos partes que emplea:

- a) una primera parte que comprende un componente CA y un catalizador catiónico, y
- b) una segunda parte que comprende un componente curable catiónicamente, tal como un componente epoxi, un

40 componente episulfuro, un componente oxetano, un componente éter vinílico, y combinaciones de los mismos.

La solicitud de patente internacional WO-A-2010/046412 describe sistemas iniciadores para sistemas adhesivos 2K CA.

La patente norteamericana US6617385 se refiere a una formulación CA de un único componente y describe el uso de triacetato de glicerina (GTA) como plastificante.

La solicitud de patente norteamericana US-A-2010/0062008 se refiere a un adhesivo anaeróbico que comprende agentes reductores.

- 5 Subsiste pues la necesidad de disponer de adhesivos flexibles y elásticos de curado rápido en volumen para solucionar problemas de pegado y de sellado, tanto permanente como temporal, y que además no tengan olor, no sean lacrimógenos, ni irritantes, y no produzcan depósitos blancos en los sustratos a pegar.

**Objeto de la invención**

10

El objeto de la presente invención es una composición de cianoacrilato.

También forma parte del objeto de la invención un adhesivo que comprende dicha composición de cianoacrilato.

Forma parte también del objeto de la invención un procedimiento de pegado/reparación/sellado.

También forma parte del objeto de la invención un material elástico obtenible de acuerdo con dicho procedimiento.

- 15 Forma parte también del objeto de la invención el uso de la composición de cianoacrilato.

**Descripción detallada de la invención**

El objeto de la presente invención es una composición de cianoacrilato que comprende:

20

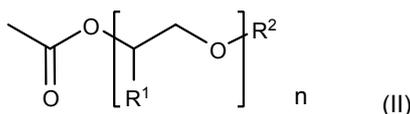
- 1) un componente A que comprende:

- a. un compuesto de fórmula general (I) como se describe en la reivindicación 1 en donde

A se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO<sub>2</sub>Me y CO<sub>2</sub>Et, y

D es un grupo definido por la fórmula general (II)

25



en donde

R<sup>1</sup> se selecciona de entre el grupo formado por H y Me,

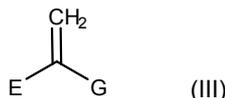
R<sup>2</sup> se selecciona de entre el grupo formado por Si(Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y una cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada,

30

y

n está comprendido entre 1 y 3,

opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III)



en donde

35

E se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO<sub>2</sub>Me y CO<sub>2</sub>Et, y

G es un resto éster carboxílico CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada, cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> trimetilsililada, aliilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, y resto éster acrílico.

- b. un espesante,
- c. un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice,
- d. un agente estabilizador, y

5 2) un componente B que comprende:

- a. un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo,
- b. un agente iniciador, y
- c. un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice.

10

Los autores de la presente invención han desarrollado una composición de cianoacrilato que permite la preparación de un adhesivo elástico de curación rápida y que cura en volumen, de modo que las propiedades elásticas del mismo pueden modularse en función de la composición para adaptarse a las necesidades técnicas de la unión. Dicha composición incluye un monómero que tiene un éster de alcoxilquilo que no es irritante, no es lacrimógeno, es prácticamente inodoro, y no produce depósitos blancos en el sustrato a pegar.

15

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las formas singulares “un”, “una” y “el” o “la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En esta descripción, los porcentajes (%) se expresan en peso sobre el peso total del componente A o del componente B, a no ser que se indique lo contrario, y en las composiciones, la suma de los porcentajes de los diferentes integrantes del componente A o del componente B son ajustados para sumar el 100% en cada caso.

20

En el contexto de la invención el término “cianoacrilato” incluye cianoacrilatos, compuestos de fórmula general (I) en donde A es el grupo CN, y malonatos de metilideno, en donde A es el grupo CO<sub>2</sub>Me o CO<sub>2</sub>Et.

En el contexto de la invención se entiende por material elástico aquél que presenta una elongación a rotura no inferior al 175%, un módulo de Young no superior a 6 MPa y que recupera las dimensiones originales si se somete a una tensión de estiramiento por debajo de la elongación a rotura.

25

#### Componente A

El componente A es una composición que comprende el monómero de polimerización rápida, un espesante, un agente tixotrópico, y un agente estabilizador. Además, puede incluir otros componentes opcionales como un agente plastificante, un promotor de adhesión, una carga, o mezclas de los mismos. Cuando el agente tixotrópico es orgánico, el componente A puede incluir además un agente acelerador.

30

#### *Monómeros: compuestos de fórmula general (I) y (III)*

El componente A incluye un compuesto de fórmula general (I), ya mencionado, que es un monómero que polimeriza rápidamente debido a que los grupos A y D polarizan la molécula y la hacen susceptible de un ataque nucleófilo. Se trata de un monómero sustancialmente exento de olor, esto significa que o bien no tiene olor, o que el olor del mismo es muy bajo.

35

Cuando A es el grupo CN, se trata de un cianoacrilato; cuando A es el grupo CO<sub>2</sub>Me, se trata del éster metílico del malonato de metilideno, y cuando A es el grupo CO<sub>2</sub>Et, se trata del éster etílico del malonato de metilideno.

40

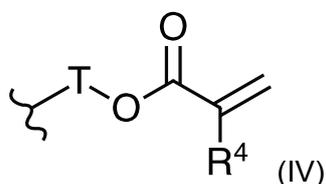
Los ésteres de fórmula general (II) se pueden definir genéricamente como ésteres alcoxilquilos, entre los que se pueden mencionar los siguientes: 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-butoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-hexiloxietilo, 2-

amiloxietilo, 2-etoxibutilo, 2-metoxipropilo, y 2-(1-metoxi)propilo, entre otros. Otros ejemplos de monómeros del tipo alcoxialquilo se pueden encontrar descritos en la patente norteamericana US6977278.

En una realización preferida, en el compuesto de fórmula general (I), A es el grupo CN. En otra realización preferida R<sup>1</sup> es H y R<sup>2</sup> es Me o Et. En otra realización preferida n es 1. En una realización más preferida A es el grupo CN, R<sup>1</sup> es H, R<sup>2</sup> es Me o Et, y n es 1, esto es, en esta realización más preferida el compuesto de fórmula general (I) es cianoacrilato de 2-metoxietilo o cianoacrilato de 2-etoxietilo. En otra realización preferida A es el grupo CN, R<sup>1</sup> es Me, R<sup>2</sup> es Me, y n es 1, esto es, en esta realización preferida el compuesto de fórmula general (I) es cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo.

Opcionalmente, el adhesivo de la invención incluye un compuesto de fórmula general (III), ya mencionado, que es un monómero que polimeriza rápidamente debido a que los grupos E y G polarizan la molécula y la hacen susceptible de un ataque nucleófilo. Preferiblemente E es CN.

Por R<sup>3</sup> igual a resto éster acrílico se entiende un compuesto de fórmula (IV):



en donde T es: (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, en donde z está comprendido entre 2 y 12, preferiblemente entre 2 y 8, y más preferiblemente 2 y 6; cadena alquílica ramificada C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, y más preferiblemente C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; ciclohexilo; bisfenilo; bisfenol, y R<sup>4</sup> es H, Me, CN o CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, en donde R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Cuando R<sup>4</sup> es H o Me, se trata de un resto acrilato o metacrilato respectivamente. Cuando R<sup>4</sup> es CN se trata de un resto cianoacrilato. Un ejemplo es el biscianoacrilato de 1,6-hexilo, en donde en el compuesto de fórmula general (III), E es CN.

Dicho monómero puede ser sustancialmente exento de olor, tener un bajo olor, o tener olor. En el contexto de la invención, dentro de los monómeros sustancialmente exentos de olor o con bajo olor se incluyen también aquellos monómeros que no son lacrimógenos, y aquéllos cuyos vapores no polimerizan, de modo que no producen depósitos blancos en los sustratos a pegar. Estas características están asociadas con bajas presiones de vapor. Así, por ejemplo, cuando R<sup>3</sup> en el compuesto de fórmula general (III) es 2-etilhexilo, furfurilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, trimetilsililmetilo o trimetilsililetilo, el monómero está sustancialmente exento de olor o presenta un bajo olor.

En el caso de que el monómero opcional de fórmula general (III) presente cierto olor, la cantidad del mismo no debe influir significativamente sobre la volatilidad global de la composición. La presencia eventual de dicho monómero de fórmula general (III) puede ser deseada por una variedad de razones como, por ejemplo, las siguientes: la incorporación pequeñas cantidades de cianoacrilato de etilo sirve para optimizar el coste o modular la reactividad; la inclusión de cianoacrilato de butilo o de 2-etilhexilo proporciona una mejor capacidad de disolución de componentes adicionales; la reticulación se puede conseguir mediante cianoacrilatos bifuncionales; el ajuste de la temperatura de transición vítrea se puede efectuar mediante la incorporación del cianoacrilato de 2-octilo, y para potenciar la hidrofobicidad se pueden incluir cianoacrilatos de alquilo parcialmente fluorados o sililados. El adhesivo de la invención puede incluir la combinación de dos o más monómeros para ajustar las propiedades aplicativas del mismo.

En una realización preferida, en el compuesto de fórmula general (III), E es el grupo CN. En otra realización preferida G es un resto éster carboxílico CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada, cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> trimetilsililada, ciclohexilo, ciclohexenilo, y furfurilo, más preferiblemente entre Me, Et, *i*-Pr, Bu, 2-etilhexilo, y 2-octilo.

En otra realización más preferida, el adhesivo de la invención comprende un compuesto de fórmula general (III) en el que E es el grupo CN, y G es un resto éster carboxílico CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por Me, Et, *i*-Pr, Bu, 2-etilhexilo, y 2-octilo

Los monómeros que se emplean en el adhesivo de la invención se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente norteamericana US6245933 y las referencias mencionadas en la misma, o bien con el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP14382127.

5 *Agente espesante*

Un agente espesante apropiado para el componente A puede seleccionarse de entre aquéllos que son compatibles con los monómeros que contiene. Entre ellos se pueden mencionar poli(met)acrilatos, polímeros de celulosa acilada, por ejemplo acetato de celulosa, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, polivinilpirrolidonas, polioxilatos, policaprolactonas, policianoacrilatos, copolímeros de acetato de vinilo, por ejemplo, con cloruro de vinilo, copolímeros de (met)acrilatos con butadieno y estireno, copolímeros de cloruro de vinilo y acrilonitrilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poli[butilenterftalato-co-poli(etilenglicolterftalato)] y copolímeros de ácido láctico y caprolactona. Estos agentes espesantes son bien conocidos por el experto en la materia y han sido descritos en el estado de la técnica. Así, por ejemplo, los poli(met)acrilatos en las patentes norteamericanas US3282773, US3572841 y US3692752; los copolímeros de (met)acrilatos con butadieno y estireno, y los copolímeros de cloruro de vinilo y acrilonitrilo en la patente norteamericana US4102945; los polioxilatos (poliésteres del ácido oxálico), las policaprolactonas y los copolímeros de ácido láctico y caprolactona en la solicitud de patente internacional WO-A-01/12243; el polímero poli[butilenterftalato-co-poli(etilenglicolterftalato)] en la solicitud de patente internacional WO-A-2007/049258, los policianoacrilatos en la patente norteamericana US2794788; los polímeros de celulosa acilada en la patente norteamericana US3699127, y copolímeros de acetato de vinilo y cloruro de vinilo en la solicitud de patente internacional WO-A-2004/061030.

20 Preferiblemente, en el adhesivo de la invención el agente espesante se selecciona de entre el grupo formado por poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, y polímeros de celulosa acilada; más preferiblemente es un poli(met)acrilato, aún más preferiblemente es polimetacrilato de metilo, y todavía más preferiblemente es polimetacrilato de metilo con un peso molecular medio comprendido entre 400.000 y 500.000

25 El agente espesante debe ser seco y sustancialmente exento de peróxidos para evitar una polimerización prematura del monómero, tal como se describe en la solicitud de patente europea EP-A-0323720.

En el componente A, el agente espesante se encuentra habitualmente en un porcentaje comprendido entre el 2% y el 8% en peso, preferiblemente entre el 4 y el 6% en peso sobre el peso total del componente A.

30 *Agente tixotrópico*

El componente A comprende un agente tixotrópico, orgánico o inorgánico, seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice. La sílice, agente tixotrópico inorgánico, puede seleccionarse de entre el grupo formado por sílice pirogénica, sílice pirogénica hidrofóbica, sílice pirogénica hidrofílica y sílice precipitada.

35 Preferiblemente el agente tixotrópico se selecciona de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y sílice pirogénica hidrofóbica.

El aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada más preferiblemente de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina.

40 El producto de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una amina es una mezcla compleja que incluye glicéridos y amidas, y se encuentra sustancialmente exento de diamina para evitar problemas de estabilidad en el adhesivo.

El aceite de ricino hidrogenado está disponible comercialmente en forma micronizada bajo la denominación THIXIN® R (Elementis Specialties), o CRAYVALLAC® ANTISETTLE CVP (Arkema).

El aceite de ricino hidrogenado modificado se puede encontrar comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación EFKA® RM 1900 o 1920 (BASF) en forma de polvo micronizado con un tamaño medio de partícula comprendido entre 5 y 9 µm; CRAYVALLAC® SF o MT (Arkema), o bajo la denominación THIXATROL® ST (Elementis Specialties), cuando la amina es la 1,2-etanodiamina.

5 En el adhesivo de la invención el agente tixotrópico se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, THIXATROL® ST, EFKA® RM 1900 o EFKA® RM 1920, CRAYVALLAC® SF y CRAYVALLAC® MT, y más preferiblemente es EFKA® RM 1900 o EFKA® RM 1920, que resulta bien conocido por el experto en la materia en el campo de los polímeros, como pinturas, barnices y adhesivos.

Las poliamidas son agentes tixotrópicos también conocidos por el experto en la materia. Se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación THIXATROL® (Elementis Specialties) y DISPARLON® (Kusumoto Chemicals). Las poliamidas pueden requerir ser activadas, esto es, dispersadas y solvatadas en la composición, por acción del calor antes de proporcionar el efecto tixotrópico. Entre ellas se pueden citar, por ejemplo, las poliamidas THIXATROL® MAX, DISPARLON® 6100, 6200, 6500, 6600, 6650 o 6750. La temperatura de activación es proporcionada por el proveedor de la poliamida, estando comprendida generalmente en un rango comprendido entre 30° C y 100° C. En otros casos, la poliamida se encuentra preactivada o bien pueden estar preactivadas y se pueden dispersar directamente en la composición, y no requieren la acción de calor para conferir tixotropía la sistema. Entre ellas se pueden citar, por ejemplo, DISPARLON® A603-20x, A650-20X, A670-20M, A671-EZ, 6900-20X, o F-9030.

15 En el componente A, el agente tixotrópico orgánico está generalmente presente entre el 2% y el 6% en peso, preferiblemente entre el 2,5% y el 5% en peso.

20 La sílice pirogénica hidrofílica está disponible en el mercado, por ejemplo, como AEROSIL® 90, 130, 200 o 380 (Evonik), la sílice pirogénica hidrofóbica como AEROSIL® R104, R202, R208, R 816 o R974 (Evonik), la sílice precipitada como EBROSIL® PD/GR, S-125PD/GR o SA-60 (IQE), y la sílice pirogénica como CAB-O-SIL® CT-1111G, HP-60, o HS-5 (Cabot).

En el componente A, la sílice está generalmente presente entre el 3,5% y el 5% en peso, más preferiblemente entre el 3,8% y el 4,5% en peso sobre el peso total del componente A. La sílice pirogénica hidrofóbica se puede incluir en el componente A, cuando éste no comprende un agente acelerador.

#### *Agente estabilizador*

El componente A comprende un agente estabilizador que se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizadores radicalarios, agentes estabilizadores ácidos, y mezclas de los mismos. Los estabilizadores radicalarios contribuyen a prevenir la polimerización prematura debido a mecanismos radicalarios, mientras que los estabilizadores ácidos, también denominados aniónicos, contribuyen a prevenir la polimerización prematura del adhesivo debido a mecanismos aniónicos. Entre los estabilizadores ácidos se encuentran los que estabilizan en fase vapor para evitar la polimerización del monómero en el espacio vacío de los envases.

35 Los agentes estabilizadores radicalarios son inhibidores de la polimerización radicalaria, y se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por 4-metoxifenol, hidroquinona, monometil éter de la hidroquinona, éter butílico del hidroxitolueno, éter butílico del hidroxianisol, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos; más preferiblemente entre monometil éter de la hidroquinona, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos.

40 En el componente A, el contenido del agente estabilizador radicalario está generalmente comprendido entre el 0,03% y el 0,7% en peso. En el caso de emplear el monometil éter de la hidroquinona, éste se emplea preferiblemente entre el 0,03% y el 0,07% en peso, más preferiblemente entre el 0,04% y el 0,06% en peso sobre el peso total del componente A, y el

2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol) se emplea preferiblemente entre el 0,3% y el 0,7% en peso, y más preferiblemente entre el 0,4% y el 0,6% en peso sobre el peso total del componente A.

Los agentes estabilizadores ácidos son inhibidores de la polimerización aniónica, y se seleccionan de entre el grupo formado por ácidos de Bronsted, ácidos de Lewis, y sus mezclas. Los agentes estabilizadores ácidos se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, anhídrido del ácido *p*-toluensulfónico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos, más preferiblemente entre complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos, y todavía más preferiblemente es trifluoruro de boro-eterato, solo o en combinación con dióxido de azufre.

En el componente A, el contenido del agente estabilizador ácido está generalmente comprendido entre el 0,0004% y el 0,0037% en peso, equivalente a 4 y a 37 ppm respectivamente, sobre el peso total del componente A.

En una realización especialmente preferida del adhesivo, en el componente A el agente estabilizador es una combinación de complejo trifluoruro de boro-eterato, solo o en combinación con dióxido de azufre, como agente estabilizador ácido, y monometil éter de la hidroquinona, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol) o mezclas de los mismos, como agente estabilizador radicalario; siendo más preferida la combinación de entre el 0,0004% y el 0,0012% en peso, equivalente a 4 y a 12 ppm respectivamente, más preferiblemente entre el 0,0005% y el 0,001% en peso, equivalente a 5 y a 10 ppm respectivamente, de complejo trifluoruro de boro-eterato sobre el peso total del componente A, opcionalmente combinado con entre el 0,0008% y el 0,003% en peso, equivalente a 8 y a 30 pm respectivamente, preferiblemente entre el 0,0015% y el 0,0025% en peso, equivalente a 15 y a 25 ppm respectivamente, de dióxido de azufre sobre el peso total del componente A, como agente estabilizador ácido, y entre el 0,03% y el 0,07% en peso, más preferiblemente entre el 0,04% y el 0,06% en peso de monometil éter de la hidroquinona, entre el 0,3% y el 0,7% en peso, preferiblemente entre el 0,4% y el 0,6% en peso 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol)sobre el peso total del componente A, o mezclas de ambos, como agente estabilizador radicalario.

En el componente A, como agente estabilizador ácido se puede emplear ácido metanosulfónico, preferiblemente entre el 0,0005% y el 0,0018% en peso, más preferiblemente entre el 0,00075% y el 0,0016% en peso sobre el peso total del componente A, en combinación con dióxido de azufre, preferiblemente entre el 0,0008% y el 0,003% en peso, y más preferiblemente entre el 0,0015% y el 0,0025% en peso sobre el peso total del componente A.

#### *Agente plastificante*

El componente A puede incluir adicionalmente un agente plastificante.

En la solicitud de patente internacional WO-A-2010/046412 se han descrito plastificantes apropiados para ser empleados en composiciones que contienen cianoacrilatos. Entre ellos se pueden mencionar: acetatos como la triacetina; ftalatos, como el ftalato de dioctilo; trimelitatos, como el trimelitato de trioctilo; adipatos, como el adipato de dimetilo; y benzoatos, como el dibenzoato de dietilenglicol.

Los plastificantes para ser empleados en el adhesivo de la invención se seleccionan de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, o pentaeritritol, opcionalmente etoxilados, preferiblemente de entre acetatos de alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo, opcionalmente etoxilados, y más preferiblemente acetatos de alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> con 2-3 grupos hidroxilo, como, por ejemplo, triacetato de glicerina o diacetato de etilenglicol.

Preferiblemente el agente plastificante se selecciona entre triacetina y acetato de etilenglicol.

Dichos plastificantes se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, a través de la compañía Oleon Chemicals (Países Bajos).

En el caso de hallarse presente, el agente plastificante en el componente A se encuentra habitualmente en un porcentaje comprendido entre el 10% y el 20% en peso, preferiblemente entre el 15% y el 18% en peso sobre el peso total del componente A.

Preferiblemente en el componente A no se incluye un agente plastificante.

- 5 Eventualmente, el agente plastificante puede ser sustituido en el adhesivo por el empleo de un monómero de fórmula general (III) que esté plastificado internamente como, por ejemplo, el cianoacrilato de 2-etilhexilo.

#### *Carga*

- 10 El componente A también puede incluir además una carga no reactiva como, por ejemplo, polietileno de baja densidad en polvo, fluoruro de polivinilideno (PVDF), o politetrafluoroetileno (PTFE).

Habitualmente el contenido de carga en el componente A se encuentra comprendido entre el 2% y el 4% en peso sobre el peso total del componente A.

#### *Agente promotor de adhesión*

- 15 El componente A puede incluir adicionalmente un agente promotor de adhesión para vidrio, cerámica, porcelana, plásticos y/o metal como, por ejemplo, compuestos alcoxisilanos.

Habitualmente el contenido de agente promotor de la adhesión en el componente A se encuentra comprendido entre el 0,05% y el 0,1% en peso, preferiblemente entre el 0,06% y el 0,08% en peso sobre el peso total del componente A.

- 20 *Agente acelerador*

En una realización preferida, el componente A comprende un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, en combinación con un agente acelerador y un agente plastificante.

- 25 Dicho agente acelerador mejora la adhesión del adhesivo entre los sustratos. La presencia del agente acelerador resulta recomendable en el caso de sustratos porosos o desactivantes, tales como algunos tipos de madera, cuero, corcho, papel, cartón.

- 30 Los agentes aceleradores son bien conocidos en el estado de la técnica y son descritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas US4171416, US4837260, US4980086 y US4906317. Los agentes aceleradores apropiados para el adhesivo de la presente invención se seleccionan preferiblemente de entre el grupo formado por éteres corona, como, por ejemplo, éter 18-corona-6 y éter dibenzo-18-corona-6; éteres corona sililados; ésteres tetra-t-butilo de calixarenos; y éteres dimetílicos de PEG 400, PEG 500, PEG 600 y PEG 1000; más preferiblemente es un éter corona, aún más preferiblemente se selecciona entre éter 18-corona-6, y dibenzo-18-corona-6; y aún más preferiblemente es dibenzo-18-corona-6.

Estos agentes aceleradores son bien conocidos por el experto en la materia y se encuentran disponibles comercialmente.

- 35 Por ejemplo, los éteres corona y los ésteres tetra-t-butilo de calixarenos a través de la compañía Alfa Aesar, y los éteres dimetílicos de PEG a través de la compañía Sigma Aldrich.

El agente acelerador se encuentra habitualmente entre el 0,05% y el 0,2% en peso sobre el peso total del componente A.

- 40 Cuando el agente acelerador es el dibenzo-18-corona-6, éste se encuentra generalmente presente entre el 0,08% y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 0,15% en peso sobre el peso total del componente A; y cuando el agente acelerador es el 18-corona-6, éste se encuentra generalmente presente entre el 0,05% y el 0,15% en peso, preferiblemente entre el 0,07% y el 0,1% en peso sobre el peso total del componente A.

En el componente A, el porcentaje total de monómeros (compuestos de fórmula (I) y (III)) está generalmente comprendido entre el 85% y el 92,5% en peso, preferiblemente entre el 88% y el 91% en peso sobre el peso total del componente A, cuando dicho componente no incluye agente plastificante. En el caso de que el componente A incluya agente plastificante, el contenido total de monómeros está comprendido entre 65% y el 80% en peso, preferiblemente entre el 68% y el 75% en peso sobre el peso total del componente A. El compuesto de fórmula general (III) representa habitualmente entre el 0% y el 50% en peso sobre el peso total de monómeros (compuestos de fórmula (I) y (III)).

Una realización preferida del componente A comprende:

- entre el 85% y el 92,5% en peso del compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con el compuesto de fórmula general (III), siendo el compuesto de fórmula general (I) preferiblemente seleccionado de entre cianoacrilato de 2-etoxietilo, cianoacrilato de 2-metoxietilo, y cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo;
- entre el 2% y el 6% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, en donde el aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada más preferiblemente de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina, o entre el 3,5% y el 5% en peso de sílice, preferiblemente sílice pirogénica hidrofóbica,
- entre el 2% y el 8% en peso de un espesante, preferiblemente polimetacrilato de metilo, más preferiblemente con un peso molecular medio comprendido entre 400.000 y 500.000,
- entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario, preferiblemente seleccionado de entre el monometil éter de la hidroquinona, el 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos, y
- entre el 0,0004% y el 0,0012% en peso, equivalente a 4 y a 12 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido, preferiblemente el complejo BF<sub>3</sub>.eterato, entre el 0,0005% y el 0,0018% en peso de ácido metanosulfónico, o mezclas de los mismos, opcionalmente en combinación con entre el 0,0008% y el 0,003% en peso de dióxido de azufre.

Más preferiblemente, el agente tixotrópico es sílice, en las cantidades y preferencias indicadas.

Dicha composición puede incluir adicionalmente una carga, un promotor de adhesión, y mezclas de los mismos, tal como se ha expuesto anteriormente.

En una realización particularmente preferida, el componente A consiste esencialmente de los componentes siguientes: compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III), un espesante, un agente tixotrópico y un agente estabilizante.

Otra realización preferida del componente A no incluye un agente tixotrópico inorgánico, e incluye adicionalmente un agente acelerador y un agente plastificante, y comprende:

- entre el 65% y el 80% en peso del compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con el compuesto de fórmula general (III), siendo el compuesto de fórmula general (I) preferiblemente seleccionado de entre cianoacrilato de 2-etoxietilo, cianoacrilato de 2-metoxietilo, y cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo;
- entre el 2% y el 6% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, en donde el aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada más preferiblemente de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina,
- entre el 2% y el 8% en peso de un espesante, preferiblemente polimetacrilato de metilo, más preferiblemente con un peso molecular medio comprendido entre 400.000 y 500.000,

- entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario, preferiblemente seleccionado de entre el monometil éter de la hidroquinona, el 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos,
- entre el 0,0004% y el 0,0012% en peso, equivalente a 4 y a 12 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido, preferiblemente el complejo BF<sub>3</sub>.eterato, entre el 0,0005% y el 0,0018% en peso de ácido metanosulfónico, o mezclas de los mismos, opcionalmente en combinación con entre el 0,0008% y el 0,003% en peso de dióxido de azufre,
- entre el 10% y el 20% en peso de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo, preferiblemente seleccionado de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol, y
- entre el 0,08% y el 0,2% en peso de un agente acelerador, preferiblemente un éter corona, más preferiblemente seleccionado de entre el grupo formado por éter 18-dibenzocorona-6 y éter 18-corona-6.

Los porcentajes expresados indican el peso sobre el peso total del componente A.

Dicha composición puede incluir adicionalmente una carga, un promotor de adhesión, y mezclas de los mismos, tal como se ha expuesto anteriormente.

- 15 En una realización particularmente preferida, el componente A consiste esencialmente de los componentes siguientes: compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III), un espesante, un agente tixotrópico, un agente estabilizante, un agente plastificante, y un agente acelerador.

#### Componente B

- 20 El componente B incluye un agente plastificante, un agente iniciador, y un agente tixotrópico. Además, puede incluir otros componentes opcionales como un agente promotor de adhesión, una carga no reactiva, una carga inorgánica reactiva, un biocida, un pigmento o colorante, un agente acelerador, principios activos farmacéuticos, agentes refrescantes como el mentol, por ejemplo, o mezclas de los mismos.

#### *Agente plastificante*

Los plastificantes para ser empleados en el componente B son los mismos que se han descrito para el componente A y con las mismas realizaciones preferidas.

El agente plastificante en el componente B se encuentra habitualmente en un porcentaje comprendido entre el 85% y el 96% en peso, preferiblemente entre el 87% y el 92% en peso sobre el peso total del componente B.

30

#### *Agente iniciador*

El uso de xantinas, por ejemplo, la cafeína, como agente iniciador en composiciones de cianoacrilato de dos componentes se describe en, por ejemplo, la patente norteamericana US4042442 y también en la solicitud de patente española P201331566.

- 35 El agente iniciador de la presente invención se selecciona de entre el grupo formado por xantinas, sales de amonio cuaternario, sales metálicas de ácidos carboxílicos, y mezclas de los mismos.

Las xantinas son compuestos que pertenecen a un grupo químico denominado bases purínicas que incluyen entre otras, guanina, adenina, hipoxantina, cafeína, teobromina y teofilina. Preferiblemente se emplean xantinas seleccionadas del grupo formado por cafeína y teobromina.

- 40 Las sales de amonio cuaternario también se pueden emplear como iniciadores en el componente B, preferiblemente se emplea cloruro de colina.

Los ácidos carboxílicos preferiblemente se seleccionan de entre ácidos monocarboxílicos de cadena C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificada, saturada o insaturada, preferiblemente ácido acético, ácido 2-etilhexanoico, ácido palmítico, y ácido esteárico;

ácido acrílico, y ácido metacrílico. Las sales metálicas se seleccionan preferiblemente de entre sales alcalinas, alcalinotérreas, sales de aluminio, y sales de zinc (II), más preferiblemente de entre sales de litio, sódicas, potásicas, cálcicas, magnésicas, de bario, de aluminio, y de zinc. De forma aún más preferida las sales metálicas se seleccionan del grupo formado por, estearato de litio, estearato sódico, estearato potásico, estearato de zinc, estearato cálcico, estearato magnésico, estearato de bario, 2-etilhexanoato de litio, 2-etilhexanoato sódico, 2-etilhexanoato potásico, 2-etilhexanoato de zinc, 2-etilhexanoato cálcico, 2-etilhexanoato magnésico, 2-etilhexanoato de bario, acetato sódico, acetato cálcico, acetato de zinc, (met)acrilato cálcico, (met)acrilato de bario, (met)acrilato de aluminio, y (met)acrilato de zinc; más preferiblemente es estearato cálcico, estearato de bario, acrilato cálcico, acrilato de bario. Las sales metálicas comerciales del ácido esteárico generalmente son mezclas de los ácidos palmítico y esteárico en diferentes proporciones, si bien el experto en la materia los denomina estearatos.

En una realización particularmente preferida, el agente iniciador se selecciona entre el grupo formado por cafeína, acrilato cálcico, acrilato de bario, una combinación de cafeína y estearato cálcico, una combinación de cafeína y acrilato cálcico, combinación de cafeína y estearato de bario, y una combinación de cafeína y acrilato de bario.

El agente iniciador en el componente B se encuentra habitualmente en un porcentaje comprendido entre 0,15% y el 1% en peso, preferiblemente entre el 0,25% y el 0,8% en peso sobre el peso total del componente B. Cuando se emplea una combinación de iniciadores que incluye una sal metálica, ésta se encuentra generalmente entre el 0,1% y el 0,7% en peso, preferiblemente entre el 0,2% y el 0,6% en peso sobre el peso total del componente B. Eventualmente el componente B puede incluir una sal de un ácido de Lewis que generalmente se encuentra entre el 0,05% y el 0,2% en peso sobre el peso total del componente B.

#### 20 *Agente tixotrópico*

El componente B comprende un agente tixotrópico, orgánico o inorgánico, seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice, tal como se ha descrito para el componente A, y con las mismas realizaciones preferidas.

En el componente B, el agente tixotrópico orgánico está presente generalmente entre el 10% y el 15% en peso, preferiblemente entre el 11% y el 13% en peso sobre el peso total del componente B. El agente tixotrópico inorgánico, esto es, la sílice, está presente generalmente entre el 3% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 4% y el 9% en peso sobre el peso total del componente B.

#### 30 *Carga*

El componente B también puede incluir además una carga no reactiva como el componente A, pero también puede incluir una carga reactiva, puesto que en el componente B no se encuentra presente el monómero que polimeriza. Habitualmente el contenido de carga, cuando no es reactiva, en el componente B se encuentra comprendido entre el 3% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 4% y el 9% en peso sobre el peso total del componente B. En el caso de emplear una carga inorgánica reactiva como, por ejemplo, PROMAXON® D, descrita en la solicitud de patente española P201331566, ésta se encuentra generalmente entre el 0,5% y el 3% en peso, más preferiblemente entre el 1% y el 2% en peso sobre el peso total del componente B.

#### 40 *Agente promotor de adhesión*

Análogamente al componente A, en el componente B se puede incluir adicionalmente un agente promotor de adhesión para vidrio, cerámica, porcelana, plásticos y/o metal como, por ejemplo, compuestos alcoxisilanos, ácido cítrico, tetrafluoroborato de litio, hexafluorofosfato de litio, un ácido o un anhídrido carboxílico aromático o un ácido acrílico  $\alpha$ -substituido, opcionalmente en forma de anhídrido. Entre los ácidos y anhídridos se pueden mencionar el ácido trimelítico,

anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido piromelítico, dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, y ácido 3-buten-1,2,3-tricarboxílico.

Habitualmente el contenido de agente promotor de la adhesión en el componente B se encuentra comprendido entre el 0,05% y el 0,3% en peso, preferiblemente entre el 0,06% y el 0,2% en peso sobre el peso total del componente B.

5

*Biocida*

El componente B puede incluir un biocida para hacer frente a la contaminación por parte de microorganismos, mohos y hongos. Para ello se pueden emplear, por ejemplo, cloruro de colina, sales de amonio cuaternario, sales de piridinio, eventualmente en combinación con compuestos antifúngicos poliméricos como los descritos, por ejemplo, en la patente norteamericana US7473474. Habitualmente se emplean combinaciones de biocidas para aumentar la eficacia.

10

En el componente B se encuentra generalmente presente entre el 1% y el 2% en peso sobre el peso total del componente B.

*Pigmento o colorante*

15

El componente B puede incluir adicionalmente pigmentos o colorantes que resultan apropiados para aplicaciones de sellado. Entre ellos se pueden mencionar el dióxido de titanio (DELITO® 81X, Boud) y óxidos de hierro negros BAYERFERROX® 318A, Bayer).

En el componente B se encuentra generalmente presente entre el 1% y el 3,5% en peso, preferiblemente entre el 2% y el 2,5% en peso sobre el peso total del componente B.

20

*Agente acelerador*

El componente B puede incluir adicionalmente un agente acelerador como se ha descrito para el componente A, y con las mismas realizaciones particulares.

25

El componente B incluye adicionalmente un agente acelerador cuando en el componente A se incluye un agente tixotrópico inorgánico, como, por ejemplo, la sílice.

En el componente B, el agente acelerador se encuentra generalmente presente entre el 0,03% y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,05% y el 0,15% en peso sobre el peso total del componente B.

30

Cuando el componente A incluye un agente tixotrópico orgánico, el agente acelerador puede estar presente tanto en dicho componente como en el componente B. En este caso, la cantidad de agente acelerador se puede dividir entre los dos componentes A y B, preferiblemente la mayor cantidad se incluye en el componente B, que no tiene el monómero que polimeriza. También se pueden emplear agentes aceleradores distintos en cada componente con el fin de ajustar las características de uso del adhesivo una vez mezclado el componente A y el componente B.

Una realización preferida del componente B comprende:

35

- entre el 10% y el 15% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, en donde el aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada más preferiblemente de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina, o entre el 2% y el 10% en peso de sílice, preferiblemente sílice pirogénica hidrofóbica,

40

- entre el 85% y el 96% en peso de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo, preferiblemente seleccionado de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol,

- entre 0,15% y el 1% en peso de un agente iniciador seleccionado de entre el grupo formado por xantinas, sales de amonio cuaternario, sales metálicas de ácidos carboxílicos, y mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona entre el grupo formado por cafeína, acrilato cálcico, acrilato de bario, una combinación de cafeína y estearato cálcico, una combinación de cafeína y acrilato cálcico, una combinación de cafeína y estearato de bario, y una combinación de cafeína y acrilato de bario.

Los porcentajes expresados indican el peso sobre el peso total del componente B.

Además, dicho componente B puede incluir otros componentes opcionales como un agente promotor de adhesión, una carga no reactiva, una carga inorgánica reactiva, un biocida, un pigmento o colorante, un agente acelerador, principios activos farmacéuticos, agentes refrescantes como el mentol, por ejemplo, o mezclas de los mismos.

En una realización preferida del componente B consiste esencialmente en un agente plastificante, un agente iniciador, y un agente tixotrópico.

Sorprendentemente se ha encontrado que cuando se combina un monómero que incluye un éster del tipo alcoxilquilo con unos agentes plastificantes específicos, como los descritos más arriba, se obtienen unos adhesivos que forman unos materiales fuertemente elásticos con unas elongaciones hasta la rotura de al menos el 200%. Dichos materiales recuperan las dimensiones iniciales una vez cesa la deformación. La extensión de la elongación puede ser controlada por la estructura del monómero, la incorporación de monómeros adicionales, la selección del agente plastificante, y la relación de mezcla entre el monómero y el agente plastificante. De esta forma se puede controlar la elasticidad del adhesivo para adaptarla a las necesidades técnicas de la unión. Además el adhesivo obtenido con dichos monómeros no es lacrimógeno, no es irritante, y no polimerizan los vapores del mismo, de modo que no se forman depósitos blancos sobre los sustratos a pegar, reparar o sellar.

#### Procedimiento de preparación

El procedimiento habitual para preparar el componente A de la invención comprende una primera etapa en la que se mezclan el estabilizador radicalario, el estabilizador ácido y el promotor de adhesión, si se encuentra presente, con el monómero de fórmula general (I), eventualmente en mezcla con el monómero de fórmula general (III). La mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 50° C y 75° C, preferiblemente 60° C, y se añade el agente espesante seco y exento de peróxidos. La mezcla se mantiene bajo agitación habitualmente durante un período comprendido entre 60 y 90 min hasta disolución completa del polímero.

A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se añade el agente tixotrópico y el resto de los componentes adicionales, si los hubiera, y, finalmente, el estabilizador ácido en fase vapor. El adhesivo se guarda, por ejemplo, en frascos cerrados de polietileno de alta densidad.

Eventualmente, cuando el agente tixotrópico orgánico es una poliamida, antes de incorporarla al componente A, se efectúa un lavado de ésta con una solución diluida de ácido metanosulfónico en acetona al 1% en peso/peso, se enjuaga con acetona, y se seca.

El componente B se puede preparar por disolución o dispersión del agente iniciador y del agente tixotrópico en el agente plastificante a temperatura ambiente bajo agitación durante aproximadamente 20 - 40 minutos.

#### Adhesivo

También forma parte del objeto de la invención un adhesivo que comprende dicha composición de cianoacrilato.

Dicho adhesivo está formado por entre 1 a 4 partes del componente A y aproximadamente 1 parte del componente B, preferiblemente 1 parte, que se mezclan íntimamente antes de proceder al uso del adhesivo, preferiblemente se combinan 4 partes del componente A y 1 parte del componente B.

Forma también parte del objeto de la invención una jeringa o un cartucho que comprende dicha composición de cianoacrilato.

Preferiblemente la jeringa o el cartucho son una jeringa o un cartucho con dos cámaras de diferente volumen cada una, una para el componente A y otra para el componente B. El componente A se coloca en la cámara de mayor volumen, porque el adhesivo se obtiene por mezcla en volumen de entre 1 y 4 partes del componente A y 1 parte del componente B. La preparación del adhesivo se efectúa por la mezcla del componente A con el componente B mediante presión manual, o asistida por una pistola, sobre los émbolos de la jeringa o del cartucho, que fuerza el contenido de las cámaras, los componentes A y B, a penetrar en el mezclador estático y, de este modo, a la salida del mismo se obtiene el adhesivo de la invención. En dicho adhesivo, los dos componentes A y B se encuentran íntimamente mezclados.

#### Procedimiento de pegado, reparación o sellado y material elástico

Forma parte también del objeto de la invención un procedimiento de pegado, reparación o sellado que comprende:

- 1) combinar entre 1 y 4 partes en volumen del componente A de la composición de la invención y 1 parte en volumen del componente B de la composición de la invención,
- 2) aplicar dicha mezcla en una junta o en la parte superior de un sustrato, y, opcionalmente,
- 3) ensamblar un segundo sustrato sobre el primer sustrato.

También forma parte del objeto de la invención un material elástico obtenible de acuerdo con dicho procedimiento.

#### Uso de la composición de cianoacrilato

Forma parte del objeto de la invención el uso de la composición de cianoacrilato para el pegado de sustratos, reparación de depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre sustratos, y sellado de juntas. La composición es apropiada para diversos tipos de sustrato como, por ejemplo, metal (aluminio, acero,...), vidrio, cerámica, plásticos (PVC, ABS, policarbonato, polimetacrilato de metilo,...), piedra, goma, cuero, tejidos, madera. En particular la composición de la invención es apropiada para efectuar reparaciones o sellados en el coche, en objetos domésticos, sellado de pequeñas cajas para componentes, uniones que pueden desplazarse unas respecto a otras, como en las uniones de los conos de los altavoces, uniones flexibles en artículos de cuero como bolsos, cinturones, carteras, prendas de vestir, tejidos industriales, calzado deportivo, reparación de calzado, uniones de superficies grandes de sustratos que presentan diferente expansión térmica, en las que no es recomendable emplear adhesivos que generen olor o que sean lacrimógenos. Las uniones de piezas de cuero requieren un adhesivo de alta elasticidad, inodoro, no lacrimógeno y que no forme depósitos blancos sobre los sustratos, como el de la invención. Dicha elasticidad permite el montaje sencillo y duradero de piezas de cuero como piezas de los hombros, mangas, solapas, o cuellos, sin que se pierda la flexibilidad del cuero. El empleo de adhesivos instantáneos o de curado rápido del estado de la técnica conduce habitualmente a un laminado rígido y no flexible, y en algunos casos a la formación de residuos blancos sobre piezas caras de cuero, debido a la polimerización de los vapores del adhesivo sobre el sustrato.

#### Ensayos de aplicación

Se pueden efectuar ensayos aplicativos del adhesivo de la invención de acuerdo con procedimientos bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, aplicando una cantidad determinada de adhesivo a un sustrato y ensamblando encima un segundo sustrato idéntico. Los dos sustratos se sujetan con clips y se pone en marcha el cronómetro. En el contexto de la invención, el tiempo de fijación es el tiempo mínimo necesario para que la unión de los dos sustratos, libre de clips, pueda mantener un peso de 3 kg durante un mínimo de 10 segundos en orientación vertical sin romperse. Cada ensayo se repite habitualmente un mínimo de 3 veces. La resistencia a la tracción se expresa en MPa (o N/mm<sup>2</sup>). También se puede ensayar la resistencia al pelado, expresada en N/mm, sobre diversos sustratos, entre ellos, cuero.

La elasticidad del material obtenido por el curado de la composición de la invención se puede determinar mediante ensayos bien conocidos por el experto en la materia como, por ejemplo, el % de elongación a la rotura en relación con la longitud inicial, la carga mecánica determinada en la rotura de la muestra y el módulo de Young calculado a partir de los datos registrados en el ensayo de tensión-deformación.

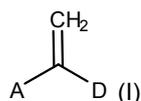
5

La invención comprende lo siguiente:

1.- Una composición de cianoacrilato caracterizada porque comprende:

1) un componente A que comprende:

a. un compuesto de fórmula general (I)

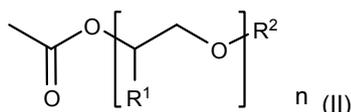


10

en donde

A se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO<sub>2</sub>Me y CO<sub>2</sub>Et, y

D es un grupo definido por la fórmula general (II)



15

en donde

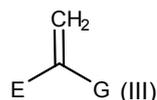
R<sup>1</sup> se selecciona de entre el grupo formado por H y Me,

R<sup>2</sup> se selecciona de entre el grupo formado por Si(Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y una cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada, y

n está comprendido entre 1 y 3,

20

opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III)



en donde

E se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO<sub>2</sub>Me y CO<sub>2</sub>Et, y

25

G es un resto éster carboxílico CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada, cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> trimetilsililada, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, y resto éster acrílico.

b. un espesante,

30

c. un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice,

d. un agente estabilizador, y

2) un componente B que comprende:

a. un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo,

35

b. un agente iniciador, y

c. un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice.

- 2.- Composición caracterizada porque en el compuesto de fórmula general (I), A es el grupo CN.
- 3.- Composición caracterizada porque R<sup>1</sup> es H y R<sup>2</sup> es Me o Et.
- 5
- 4.- Composición caracterizada porque n es 1.
- 5.- Composición caracterizada porque el compuesto de fórmula general (I) es cianoacrilato de 2-metoxietilo, cianoacrilato de 2-etoxietilo, o cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo.
- 10
- 6.- Composición caracterizada porque en el compuesto de fórmula general (III), E es CN, y R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada, cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> trimetilsililada, ciclohexilo, ciclohexenilo, y furfurilo.
- 15
- 7.- Composición caracterizada porque R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por Me, Et, *i*-Pr, Bu, 2-etilhexilo, y 2-octilo.
- 8.- Composición caracterizada porque el espesante se selecciona de entre el grupo formado por poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, y polímeros de celulosa acilada.
- 20
- 9.- Composición caracterizada porque el espesante es polimetacrilato de metilo.
- 10.- Composición caracterizada porque el espesante se encuentra en un porcentaje comprendido entre el 2% y el 8% en peso sobre el peso total del componente A.
- 25
- 11.- Composición caracterizada porque el agente tixotrópico es sílice seleccionada de entre el grupo formado por sílice pirogénica, sílice pirogénica hidrofóbica, sílice pirogénica hidrofílica y sílice precipitada.
- 30
- 12.- Composición caracterizada porque la sílice es sílice pirogénica hidrofóbica.
- 13.- Composición caracterizada porque el agente tixotrópico se selecciona de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas.
- 35
- 14.- Composición caracterizada porque el aceite de ricino modificado es el producto resultante de la reacción entre aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, seleccionada de entre el grupo formado por 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina.
- 40
- 15.- Composición caracterizada porque el agente tixotrópico orgánico está presente entre el 2% y el 6% en peso sobre el peso total del componente A, y la sílice está presente entre el 3,5% y el 5% en peso sobre el peso total del componente A.

- 16.- Composición caracterizada porque el agente estabilizador se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizadores radicalarios, agentes estabilizadores ácidos, y mezclas de los mismos.
- 5 17.- Composición caracterizada porque el agente estabilizador radicalario se selecciona de entre el grupo formado por 4-metoxifenol, hidroquinona, monometil éter de la hidroquinona, éter butílico del hidroxitolueno, éter butílico del hidroxianisol, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos.
- 10 18.- Composición caracterizada porque el agente estabilizador ácido se selecciona de entre el grupo formado por ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, anhídrido del ácido *p*-toluensulfónico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-eterato, dióxido de azufre, y mezclas de los mismos.
- 15 19.- Composición caracterizada porque el contenido del agente estabilizador radicalario está comprendido entre el 0,03% y el 0,7% en peso, y el contenido del agente estabilizador ácido está comprendido entre el 0,0004% y el 0,0037% en peso sobre el peso total del componente A.
- 20 20.- Composición caracterizada porque comprende adicionalmente una carga no reactiva, un agente promotor de adhesión, o mezclas de los mismos.
- 21.- Composición caracterizada porque el porcentaje total de compuestos de fórmula (I) y (III) está comprendido entre el 85% y el 92,5% en peso sobre el peso total del componente A.
22. Composición caracterizada porque comprende adicionalmente un agente acelerador y un agente plastificante.
- 23.- Composición caracterizada el agente acelerador se selecciona de entre el grupo formado por éteres corona; éteres corona sililados; ésteres tetra-*t*-butilo de calixarenos; y éteres dimetílicos de PEG 400, PEG 500, PEG 600 y PEG 1000.
- 24.- Composición caracterizada porque el agente acelerador se encuentra entre el 0,05% y el 0,2% en peso sobre el peso total del componente A.
- 30 25.- Composición caracterizada porque el agente plastificante se selecciona de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo.
- 26.- Composición caracterizada porque el agente plastificante es triacetato de glicerina o diacetato de etilenglicol.
- 35 27.- Composición caracterizada porque el porcentaje total de compuestos de fórmula (I) y (III) está comprendido entre el 65% y el 80% en peso sobre el peso total del componente A.
- 28.- Composición caracterizada porque el componente A comprende:
- entre el 85% y el 92,5% en peso del compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con el compuesto de fórmula general (III);
  - entre el 2% y el 6% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, o entre el 3,5% y el 5% en peso de sílice,
- 40

- entre el 2% y el 8% en peso de un espesante,
- entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario, y
- entre el 0,0004% y el 0,0012% en peso, equivalente a 4 y a 12 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido,

5 en donde los porcentajes expresados indican el peso sobre el peso total del componente A.

29.- Composición caracterizada porque el agente tixotrópico es sílice.

30. Composición caracterizada porque el componente A comprende:

- 10 - entre el 65% y el 80% en peso del compuesto de fórmula general (I), opcionalmente combinado con el compuesto de fórmula general (III);
- entre el 2% y el 6% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas,
- entre el 2% y el 8% en peso de un espesante,
- 15 - entre el 0,03% y el 0,7% en peso de un agente estabilizador radicalario,
- entre el 0,0004% y el 0,0012% en peso, equivalente a 4 y a 12 ppm respectivamente, de un agente estabilizador ácido,
- entre el 10% y el 20% en peso de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo, y
- 20 - entre el 0,08% y el 0,2% en peso de un agente acelerador,

en donde los porcentajes expresados indican el peso sobre el peso total del componente A.

31.- Composición caracterizada porque el componente B comprende un agente plastificante seleccionado de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol.

25

32.- Composición caracterizada porque el agente plastificante se encuentra en un porcentaje comprendido entre el 85% y el 96% en peso sobre el peso total del componente B.

33.- Composición caracterizada porque el agente iniciador se selecciona de entre el grupo formado por xantinas, sales de amonio cuaternario, sales metálicas de ácidos carboxílicos, y mezclas de los mismos.

30

34.- Composición caracterizada porque el agente iniciador se selecciona de entre el grupo formado por cafeína, acrilato cálcico, acrilato de bario, una combinación de cafeína y estearato cálcico, una combinación de cafeína y acrilato cálcico, una combinación de cafeína y estearato de bario, y una combinación de cafeína y acrilato de bario.

35

35.- Composición caracterizada porque en el componente B el agente tixotrópico orgánico está comprendido entre el 10% y el 15% en peso sobre el peso total del componente B, y el agente tixotrópico inorgánico está presente entre el 3% y el 10% en peso sobre el peso total del componente B.

40

36.- Composición caracterizada porque el componente B incluye adicionalmente un componente seleccionado de entre el grupo formado por una carga no reactiva, una carga inorgánica reactiva, agente promotor de adhesión, un biocida, un pigmento o colorante, un agente acelerador, principios activos farmacéuticos, agentes refrescantes, o mezclas de los mismos.

37.- Composición caracterizada porque el componente B comprende:

- entre el 10% y el 15% en peso de un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y poliamidas, o entre el 2% y el 10% en peso de sílice,
- entre el 85% y el 96% en peso de un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo,
- entre 0,15% y el 1% en peso de un agente iniciador seleccionado de entre el grupo formado por xantinas, sales de amonio cuaternario, sales metálicas de ácidos carboxílicos, y mezclas de los mismos,

en donde los porcentajes expresados indican el peso sobre el peso total del componente B.

38.- Un adhesivo caracterizado porque comprende la composición.

39.- Adhesivo caracterizado porque está formado por entre 1 a 4 partes del componente A y aproximadamente 1 parte del componente B.

40.- Una jeringa o un cartucho caracterizado porque comprende la composición.

41.- Un procedimiento de pegado, reparación o sellado caracterizado porque comprende:

- 1) combinar entre 1 y 4 partes en volumen del componente A y 1 parte en volumen del componente B de la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 37,
- 2) aplicar dicha mezcla en una junta o en la parte superior de un sustrato, y, opcionalmente,
- 3) ensamblar un segundo sustrato sobre el primer sustrato.

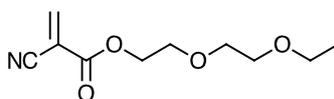
42.- Un material elástico obtenible de acuerdo con el procedimiento.

43.- El uso de la composición para el pegado de sustratos, reparación de depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre sustratos, y sellado de juntas.

44.- Uso caracterizado porque la composición se emplea en reparaciones o sellados en el coche, en objetos domésticos, sellado de pequeñas cajas para componentes, uniones que pueden desplazarse unas respecto a otras, uniones flexibles en artículos de cuero como bolsos, cinturones, carteras, prendas de vestir, tejidos industriales, calzado deportivo, reparación de calzado, y uniones de superficies grandes de sustratos que presentan diferente expansión térmica.

### Ejemplos

Ejemplo preparativo: Preparación de cianoacrilato del éter monoetílico del dietilenglicol (compuesto de fórmula general (I) en donde A es CN, y D es COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Et)



Se preparó el cianoacetato del éter monoetílico del dietilenglicol por transesterificación entre el cianoacetato de etilo y el éter monoetílico del dietilenglicol etanol, tal como se describe en la patente norteamericana US4364876.

A continuación, en un balón de 500 ml equipado con un agitador magnético, se colocaron 100 g (0,5 moles) del cianoacetato del éter monoetílico del dietilenglicol y 131,5 g (1 mol) de diacetato de metileno, obtenido por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea 14382127. La masa de la reacción se calentó a 120° C, se añadieron 2,1 g (0,025 moles) de piperazina y 23 g (0,075 moles) de ácido dodecibencenosulfónico lineal, y se mantuvo a dicha temperatura durante 2 horas. En este momento se observó por resonancia magnética nuclear que se había producido la conversión total con una selectividad del 80%, que representa la cantidad de cianoacrilato que se ha producido con respecto a lo que ha reaccionado de cianoacetato. Una vez completada la reacción, se eliminó el ácido acético a una temperatura de 80° C empleando una bomba de membrana durante 20 minutos. El residuo obtenido fue estabilizado por un sistema de estabilizadores convencional antes de proceder a su destilación, y obtener el monómero puro con un rendimiento del 40%.

Ejemplos 1.1 a 1.12: Componente A

Se prepararon diferentes composiciones del componente A del adhesivo de la invención de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación.

Los monómeros se mezclaron directamente con los agentes estabilizantes radicalarios y ácidos (con excepción del dióxido de azufre, en el caso de estar presente), en un recipiente de polietileno de alta densidad, que previamente había sido lavado con un ácido, enjuagado con agua y secado. La mezcla se calentó a aproximadamente 60° C y se añadió lentamente el agente espesante bajo agitación mecánica, hasta disolución completa del mismo. A continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se añadió el resto de componentes. Finalmente se añadió el dióxido de azufre.

En las Tablas I y II se muestran los componentes A que se prepararon de acuerdo con la invención:

TABLA I

Formulación Componente	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Compuesto de fórmula (I)	EECA <sup>2</sup> 89,996	EECA <sup>2</sup> 88,996	EECA <sup>2</sup> 88,996	MECA <sup>1</sup> 89,996	MECA <sup>1</sup> 88,996	MECA <sup>1</sup> 88,996
Compuesto de fórmula (III)	-	-	C6Bis <sup>2</sup> 1,0	-	-	C6Bis <sup>2</sup> 1
PMMA	6	6	6	6	6	6
Sílice pirogénica hidrofóbica	4	-	4	4	-	4
Aceite ricino hidrogenado modificado <sup>3</sup>	-	5	-	-	5	-
MSA	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Dióxido de azufre	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025

TABLA II

Formulación Componente	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12
Compuesto de fórmula (I)	MECA <sup>1</sup> 71,446	MECA <sup>1</sup> 71,446	MECA <sup>1</sup> 72,446	MECA <sup>1</sup> 44,495	MECA <sup>1</sup> 71,345	PECA <sup>2</sup> 89,996
Compuesto de fórmula (III)	TSCA <sup>2</sup> 17,55	BCA <sup>2</sup> 17,55	EHCA <sup>2</sup> 17,55	EHCA <sup>2</sup> 44,495	-	-
PMMA	6	6	6	6	8	6
Sílice pirogénica hidrofóbica	-	-	4	4	-	4
Aceite ricino hidrogenado modificado	5	5	-	-	3	-
Éter 18-dibenzocorona-6	-	-	-	-	0,1	-
MBETBP	-	-	-	-	0,5	-
MEHQ	-	-	-	-	0,05	-
MSA	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
BF <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,001	-
Dióxido de azufre	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
Triacetina	-	-	-	-	17	-
<sup>1</sup> Muestra comercial de Henkel Ireland Ltd. <sup>2</sup> Productos preparados según el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea 14382127. <sup>3</sup> EFKA® RM1920						

Los porcentajes se expresan en peso sobre el peso total del componente A.

Las abreviaturas que figuran en las tablas anteriores se refieren a los compuestos siguientes:

- EECA: cianoacrilato de etoxietilo
- 5 - MECA: cianoacrilato de metoxietilo
- PECA: cianoacrilato del éter monoetílico del dietilenglicol
- C6Bis: biscianoacrilato de 1,6-hexilo
- TSCA: cianoacrilato de trimetilsilmetilo
- BCA: cianoacrilato de butilo
- 10 - EHCA: cianoacrilato de 2-etilhexilo
- PMMA: polimetacrilato de metilo
- MBETBP: 2,2'-metilen bis(6-*tert*-butil-4-metilfenol)
- MEHQ: monometiléter de la hidroquinona
- MSA: ácido metanosulfónico

Ejemplos 2.1 a 2.5: Componente B

Se prepararon diferentes composiciones del componente B del adhesivo de la invención de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación.

- 5 El agente iniciador y el agente tixotrópico fueron disueltos o dispersados en el agente plastificante a temperatura ambiente bajo agitación durante aproximadamente 30 minutos.

En la Tabla III se muestran las composiciones del componente B que se prepararon de acuerdo con la invención:

TABLA III

Formulación Componente	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Plastificante	TGA 93,0	TGA 95,1	EGDA 95,1	TGA 91,0	TGA 87,2
Iniciador	Estearato cálcico 0,6	-	-	-	-
Iniciador	Cafeína 0,4	Cafeína 0,4	Cafeína 0,4	Cafeína 0,4	Cafeína 0,4
Sílice pirogénica hidrofóbica	6	4,5	4,5	-	-
Sílice pirogénica hidrofílica	-	-	-	8.6	-
Aceite de ricino hidrogenado modificado <sup>3</sup>	-	-	-	-	12,4
<sup>3</sup> EFKA® RM1920					

- 10 Los porcentajes se expresan en peso sobre el peso total del componente B.

Las abreviaturas que figuran en las tablas anteriores se refieren a los compuestos siguientes:

- TGA: triacetina (triacetato de glicerina)
- EGDA: diacetato de etilenglicol

15 Ejemplos 3.1-3.19: Ensayos de elasticidad

Los ensayos aplicativos de los adhesivos de la invención se efectuaron mezclando el componente A y el componente B en una relación determinada, seleccionada entre 1:1, 2:1, 4:1 o 10:1, empleando para ello jeringas de doble émbolo, disponibles, por ejemplo, a través de Sulzer Mixpac, Suiza. El componente A siempre se colocó en la cámara de mayor volumen. Los extremos próximos de las cámaras fueron cerrados con sendos pistones apropiados inmediatamente después del llenado, mientras que los extremos distales fueron tapados con un tapón extraíble antes de proceder al llenado de las cámaras. La mezcla del componente A con el componente B se llevó a cabo destapando los tapones de las dos cámaras de la jeringa y colocando una boquilla con elementos de mezclador estático en el extremo distal. Dicha boquilla está diseñada específicamente para cada jeringa, y es suministrada en forma de un kit que incluye la jeringa, los émbolos, y la boquilla, a través Sulzer Mixpac, Suiza.

- 25 En los ensayos de pegado efectuados la relación de mezcla en volumen fue de 4 partes del componente A y 1 parte del componente B. La composición adhesiva resultante de mezclar los componentes A y B se dispensó desde la punta del mezclador estático sobre una parte del sustrato a unir. La segunda parte del sustrato fue ensamblada encima de la primera

que tenía la composición adhesiva con un área de solapamiento de 250 mm<sup>2</sup>. Las dos partes ensambladas se sujetaron con clips y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 horas, a no ser que se indique lo contrario. Se determinó la resistencia a la tracción de las piezas ensambladas mediante ensayos destructivos. Se determinaron el tiempo de trabajo (TT), expresado en minutos, el tiempo de utilización (TU), expresado en minutos, la resistencia media a la tracción determinada sobre un sustrato de acero dulce después de permanecer 24 horas a temperatura ambiente expresada en MPa.

Para efectuar los ensayos mecánicos, la composición adhesiva resultante de mezclar los componentes A y B se dispensó desde la punta del mezclador estático sobre moldes de PTFE de 30 mm x 10 mm x 5 mm, y se dejó en reposo durante 24 horas, aunque el tiempo de curado fuese más corto.

Los bloques de adhesivo curado fueron eventualmente recortados para que fuesen uniformes y regulares, y fueron sometidos a los ensayos mecánicos. La elasticidad se determinó como el % de la elongación a la rotura en relación con la longitud inicial. La carga mecánica se determinó en la rotura de la muestra y el módulo de Young fue calculado a partir de los datos registrados en el ensayo de tensión-deformación.

Tal como se ha expuesto anteriormente, un comportamiento elástico se caracteriza por un bajo módulo de Young y un porcentaje elevado de elongación a rotura.

En la Tabla IV se muestran los ensayos efectuados con el adhesivo de la invención, los componentes A y B utilizados en cada caso, la relación de mezcla, y los resultados del ensayo de tensión-deformación:

TABLA IV

Ejemplo	Comp. A	Comp. B	A:B	% Elongación	Carga (N)	Mod. Young (MPa)
3.1	1.4	2.2	4:1	267	167	1.61
3.2	1.4	2.4	4:1	307	76	1.00
3.3	1.4	2.5	4:1	262	92	1.60
3.4	1.4	2.3	4:1	309	30	0.70
3.5	1.5	2.2	4:1	326	97	1.30
3.6	1.11	2.2	4:1	628	25	0.13
3.7	1.6	2.2	4:1	230	172	2.37
3.8	1.7	2.2	4:1	220	81	2.15
3.9	1.8	2.2	4:1	255	75	1.48
3.10	1.9	2.2	4:1	1020	7	0.06
3.11	1.10	2.2	4:1	333	52	0.77
3.12	1.4	2.2	2:1	1047	12	0.07
3.13	1.4	2.2	1:1	1027	2	0.06
3.14	1.4	2.1	1:1	619	1.5	0.04
3.15	1.1	2.2	4:1	1516	4	0.14

3.16	1.2	2.2	4:1	1093	6	0.20
3.17	1.1	2.2	1:1	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>
3.18	1.3	2.2	4:1	367	21	0.20
3.19	1.12	2.2	10:1	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>
<sup>1</sup> No se pudo medir porque el material obtenido era tipo goma.						

En estos ejemplos se puede observar que se obtienen materiales elásticos al combinar en diferentes proporciones el componente A y el componente B según la invención, es decir, presentan una elongación a rotura elevada y un módulo de Young bajo. También se observa que el empleo de un agente tixotrópico orgánico o inorgánico (ejemplos 3.1 y 3.3, o 3.15 y 3.16), así como el empleo de diferentes compuestos de fórmula general (III) combinados con los cianoacrilatos de alcoxialquilo (ejemplos 3.7 a 3.11), diferentes relaciones de mezcla (ejemplos 3.1 y 3.12) conduce a materiales elásticos con diferentes grados de elasticidad.

Al comparar los resultados de los ejemplos 3.13 y 3.14, se puede observar que al emplear dos agentes iniciadores, si bien se aumenta la velocidad de curado, se reduce el grado de elasticidad del material obtenido.

También se observa que al pasar del monómero MECA al monómero EECA, se obtiene una mayor elasticidad (ejemplos 3.15 y 3.16 vs 3.1).

Al aumentar la cantidad de plastificante (ejemplo 3.1 vs 3.12), esto es, al pasar de una relación 4:1 a 2:1 se obtiene un producto más elástico, incluso llegando a obtener un producto del tipo goma (ejemplo 3.15 vs 3.17).

15 Ejemplo 4: Ensayo de pegado

Los resultados que figuran en la Tabla V ilustran las propiedades de pegado de un adhesivo elástico e inodoro de acuerdo con la invención preparado según el Ejemplo 3.1 sobre una variedad de sustratos:

TABLA V

Sustratos	Madera de pino	Madera de haya	Acero dulce	Acero inoxidable A316	Aluminio A5754	ABS	PC	PVC
Tiempo de fijación (s)	180	9-120	60	60	90	45	60	60
Resistencia a la tracción (MPa)	4.6	6.3	7.1	6.3	3.1	6.1	5.6	3.0

20 Las abreviaturas que figuran en las tablas anteriores se refieren a los materiales siguientes:

- ABS = polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
- PC = policarbonato
- PVC = cloruro de polivinilo

25 Tal como ya se ha expuesto en la Tabla IV, dicho adhesivo presentó una elongación a rotura del 267% y un bajo módulo de Young de 1,6 MPa.

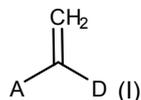
Dicho adhesivo también fue sometido a un ensayo de resistencia al pelado sobre sustratos de cuero y dio un valor de 2,5 N/mm.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de cianoacrilato caracterizada porque comprende:

1) un componente A que comprende:

5 a. un compuesto de fórmula general (I)

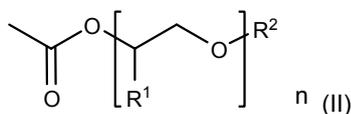


en donde

A se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO<sub>2</sub>Me y CO<sub>2</sub>Et, y

D es un grupo definido por la fórmula general (II)

10



en donde

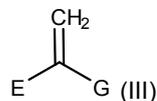
R<sup>1</sup> se selecciona de entre el grupo formado por H y Me,

R<sup>2</sup> se selecciona de entre el grupo formado por Si(Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y una cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada, y

15

n está comprendido entre 1 y 3,

opcionalmente combinado con un compuesto de fórmula general (III)



en donde

20

E se selecciona de entre el grupo formado por CN, CO<sub>2</sub>Me y CO<sub>2</sub>Et, y

G es un resto éster carboxílico CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> se selecciona de entre el grupo formado por: cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada, cadena alquílica C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> trimetilsililada, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, y resto éster acrílico.

25

b. un espesante,

c. un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice,

d. un agente estabilizador, y

2) un componente B que comprende:

30

a. un agente plastificante seleccionado de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo,

b. un agente iniciador, y

c. un agente tixotrópico seleccionado de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice.

35

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto de fórmula general (I) es cianoacrilato de 2-metoxietilo, cianoacrilato de 2-etoxietilo, o cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo.

- 3.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el espesante se selecciona de entre el grupo formado por poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, y polímeros de celulosa acilada.
- 5 4.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el agente tixotrópico es sílice seleccionada de entre el grupo formado por sílice pirogénica, sílice pirogénica hidrofóbica, sílice pirogénica hidrofílica y sílice precipitada.
- 5.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el agente tixotrópico se selecciona de entre el grupo formado por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, y  
10 poliamidas.
- 6.- Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el agente estabilizador se selecciona de entre el grupo formado por agentes estabilizadores radicalarios, agentes estabilizadores ácidos, y mezclas de los mismos.  
15
- 7.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque comprende adicionalmente un agente acelerador y un agente plastificante.
- 8.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada el agente acelerador se selecciona de entre el grupo formado por éteres corona; éteres corona sililados; ésteres tetra-*t*-butilo de calixarenos; y éteres dimetilicos de PEG 400, PEG 500, PEG 600 y PEG 1000.  
20
- 9.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el agente plastificante se selecciona de entre el grupo formado por ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con alcoholes alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> con 2-4 grupos hidroxilo.  
25
- 10.- Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente B comprende un agente plastificante seleccionado de entre triacetato de glicerina y diacetato de etilenglicol.
- 11.- Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente iniciador se selecciona de entre el grupo  
30 formado por xantinas, sales de amonio cuaternario, sales metálicas de ácidos carboxílicos, y mezclas de los mismos.
- 12.- Un adhesivo caracterizado porque comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 13.- Un procedimiento de pegado, reparación o sellado caracterizado porque comprende:  
35 1) combinar entre 1 y 4 partes en volumen del componente A y 1 parte en volumen del componente B de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,  
2) aplicar dicha mezcla en una junta o en la parte superior de un sustrato, y, opcionalmente,  
3) ensamblar un segundo sustrato sobre el primer sustrato.
- 40 14.- Un material elástico obtenible de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 13.
- 15.- El uso de la composición de cianoacrilato la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para el pegado de sustratos, reparación de depresiones, grietas o huecos en un sustrato o entre sustratos, y sellado de juntas.