

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 753**

51 Int. Cl.:

C07F 9/12 (2006.01)
C08K 5/523 (2006.01)
C08L 21/02 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)
C08G 79/04 (2006.01)
C08K 5/5353 (2006.01)
C09J 143/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2010 E 10754736 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2477997**

54 Título: **Composiciones de unión de fosfonato**

30 Prioridad:

18.09.2009 US 243665 P

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

01.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FAY, NIGEL;
NOLAN, DARREN;
FLEMING, EIMEAR M. y
KNEAFSEY, BRENDAN J.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 753 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 unión de fosfonato

5 AntecedentesCampo

10 La presente invención proporciona composiciones de unión de fosfonato. En particular, la presente invención proporciona composiciones de unión de fosfonato útiles en polímeros de unión a sustratos tales como metales o vidrio.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Los materiales compuestos reforzados juegan un papel decisivo en la fabricación de productos de alto rendimiento que necesitan ser ligeros, pero lo suficientemente fuertes para aguantar condiciones de carga y de funcionamiento duras. Materiales populares de refuerzo incluyen madera, vidrio, metales, cuarzo y fibras de carbono. Materiales compuestos reforzados con tales materiales pueden ser útiles en la fabricación de diversos materiales estructurales, tales como componentes aeroespaciales y estructuras para coches de carreras.

20 Desde hace muchos años se vienen fabricando uniones entre polímero y metal y en particular, entre caucho y metal. Hay muchas aplicaciones para las formulaciones destinadas a conseguir la unión entre polímero y caucho. La unión entre caucho y metal se utiliza ampliamente para unir diferentes metales a un caucho natural o sintético para combinar así la resistencia estructural del metal con las propiedades elastoméricas del caucho.

25 Por consiguiente, con frecuencia se unen entre sí metal y polímeros tales como el caucho para aplicaciones de absorción de impactos, tales como en cojinetes, ruedas, amortiguadores, brazos móviles, etc. Tales componentes pueden ser utilizados en una escala muy pequeña, por ejemplo, en componentes de PC o en una escala muy grande, por ejemplo, en construcciones tales como puentes y edificios. La reducción de ruido también se puede lograr mediante la utilización de unión entre metal y caucho. Se acepta que cualquier componente que comprenda metal y caucho unidos entre sí puede experimentar fuerzas enormes. Por lo tanto, es deseable proporcionar una unión entre metal y caucho que pueda resistir fuerzas significativas, tales como presiones compresivas o extensas incluyendo choques sin que se separe el metal o el caucho uno de otro. Hay muchas otras aplicaciones de unión entre caucho y metal, incluyendo la producción de neumáticos, donde los refuerzos de alambre internos del neumático se unen a la goma del neumático. A continuación se describen composiciones de la técnica anterior.

40 Los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio consisten en fibras de vidrio de alta resistencia embebidas en una matriz. Por ejemplo, el hormigón armado reforzado con fibras de vidrio comprende fibras de vidrio embebidas en una matriz a base de cemento que puede utilizarse en edificios y otras construcciones estructurales. Del mismo modo, el plástico reforzado con vidrio comprende fibras de vidrio embebidas en un material plástico. Los plásticos reforzados con vidrio son materiales tremendamente versátiles que se combinan para proporcionar materiales ligeros con un rendimiento de alta resistencia. Los plásticos reforzados con vidrio son útiles en diferentes áreas, desde la ingeniería estructural hasta las telecomunicaciones.

45 La unión entre elastómero y vidrio proporciona un medio atractivo por el que la resistencia estructural del vidrio se puede combinar con las propiedades elastoméricas del elastómero/caucho. Las fibras de refuerzo, tales como las fibras de vidrio se han utilizado como material de refuerzo para artículos de caucho, tales como en las correas de goma, neumáticos y mangueras. En particular, las fibras de vidrio se han empleado para reforzar correas dentadas de automoción, donde hay una necesidad de transferencia sincrónica de la alimentación del cigüeñal al árbol de levas sin pérdida de inercia.

50 Tradicionalmente, dichos materiales compuestos de cuerda de vidrio se fabrican mediante el recubrimiento de filamentos individuales de hilo de vidrio con revestimientos especializados, tales como formulaciones de látex de resorcinol formaldehído ("LRF"). A continuación, se emplean productos de unión de caucho a metal convencional para unir el látex LRF al caucho mediante una etapa de vulcanización.

60 La tecnología tradicional de unión del caucho al metal incorpora un sistema de dos etapas, donde en una primera etapa se aplica una imprimación y después, en una segunda etapa se aplica un adhesivo. El cebador consiste normalmente en soluciones o suspensiones de caucho clorado y resinas fenólicas que contienen grupos reactivos, y también pigmentos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, negro de carbón, etc. La imprimación se aplica generalmente como una capa fina sobre una superficie tratada (limpiada) de un componente metálico, tal como un componente de acero tratado, por ejemplo, un componente que ha sido granallado o tratado químicamente.

65 El adhesivo se compone normalmente de una gran gama de materiales de goma y reticulantes. Estos incluyen, pero no se limitan a, cauchos clorados y bromoclorados, compuestos nitrosobenceno aromáticos y bismaleimida como reticulantes, xileno, percloroetileno y etilbenceno como disolventes y también algunas sales de plomo o cinc. La

capa adhesiva es generalmente el enlace entre el metal imprimado y el caucho. Otros reticulantes que han sido empleados en la tecnología de unión caucho-metal son compuestos nitroso aromáticos, tales como *p*-dinitrosobenceno.

5 Existen muchas formulaciones de unión de caucho a metal. Por ejemplo, se han utilizado silanos como inhibidores de la corrosión y como promotores de la adhesión de unión caucho-metal. La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2009/0181248 divulga soluciones de silano sustancialmente hidrolizadas, por ejemplo, bis(trimetoxipropil)amina y bis(trietoxipropil)tetrasulfuro, para uso en una composición de unión de caucho a metal. El amino silano y el sulfuro de silano se formulan en una proporción de 1:3 respectivamente, en una solución de etanol/agua.

15 La publicación de patente internacional N° WO2004/078867 de Lord Corporation describe un único adhesivo monocapa con disolvente diseñado para unir elastómeros termoplásticos que contienen un aducto de alcoxisilano/uretano y un polímero clorado. Métodos de síntesis y formulación se describen en este documento de patente. La patente de Estados Unidos N° 4.031.120 de Lord Corporation describe una composición que comprende un organosilano con funcionalidad isocianato, en combinación con un poliisocianato y un compuesto nitroso aromático. El sistema resultante se describe como un adhesivo de una sola capa para unir una variedad de materiales elastómeros a metales y otros sustratos.

20 La patente canadiense N° 1.087.774 describe una composición para uso en la producción de materiales compuestos de caucho. La composición describe una composición de un solo componente que comprende un polímero vulcanizable, un compuesto nitroso aromático discreto y ácidos fosfónicos orgánicos discretos (y ésteres parciales de los mismos). El problema radica en que el componente tóxico nitrosobenceno se formula libremente dentro de la composición. El documento WO 00/26219 describe derivados oxima, composiciones fotopolimerizables que comprenden derivados oxima y el uso de derivados oxima como ácidos latentes, los cuales se pueden activar mediante irradiación con luz.

25 En general, es deseable conseguir la unión durante una etapa de vulcanización como el moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y calefacción en autoclave, por ejemplo, con vapor o aire caliente. Por ejemplo, se puede inyectar en un molde caucho semi-sólido. El caucho semi-sólido se reticula a continuación en un caucho completamente curado, formándose al mismo tiempo la unión con el sustrato.

30 Son deseables ciertos requisitos del sistema de curado. Estos incluyen, facilidad de procesamiento, estabilidad (por ejemplo, evitando la sedimentación), facilidad de aplicación, secado rápido (para permitir la manipulación sin ensuciamiento), buenas propiedades humectantes y buena resistencia de curado. El curado debe lograrse independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se apreciará que algunos cauchos son materiales mezclados y, en consecuencia, es deseable lograr un buen curado con tales materiales mezclados. Un curado homogéneo adecuado se logra en virtud de diversos parámetros del proceso. La durabilidad es también deseable.

35 Teniendo en cuenta el estado de la técnica, sería deseable proporcionar composiciones para unir sustratos poliméricos a una variedad de sustratos (tales como metales, vidrio, cuarzo) que remedien algunos o la totalidad de las deficiencias conocidas y/o proporcionar alternativas a las tecnologías existentes para que los consumidores tengan más posibilidades entre las que elegir.

45 Resumen

La presente invención proporciona nuevos compuestos, composiciones adhesivas que comprenden los compuestos y métodos de unión a sustratos poliméricos. Adecuadamente, el polímero es uno con funcionalidad dieno y/o alílica dentro de la cadena de polímero. El polímero puede tener una funcionalidad alílica dentro de la cadena de polímero. Por ejemplo, el polímero puede ser un elastómero, tal como un caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de butadieno-nitrilo. El caucho sintético puede ser un caucho de butadieno-nitrilo hidrogenado (HNBR).

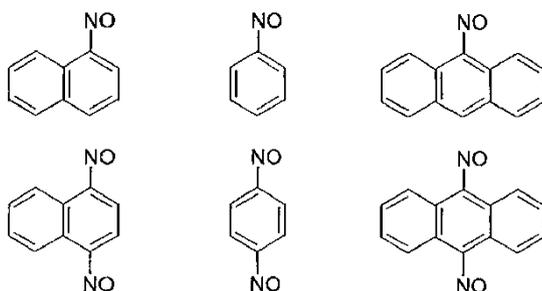
50 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un polímero o copolímero o un oligómero o co-oligómero de un compuesto que comprende:

- (a) al menos un resto fosfonato o
- (b) al menos un resto fosfinato y
- 60 (c) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitroso aromático comprende oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de las mismas.

65 En el contexto de esta memoria, el término resto nitroso aromático se refiere a un resto aromático que tiene al menos un grupo nitroso. Del mismo modo, el término resto precursor de nitroso aromático se refiere a cualquier compuesto que es capaz de ser transformado en un resto nitroso aromático con al menos un grupo nitroso. El

término aromático comprende anillos aromáticos condensados y no condensados. Por ejemplo, a continuación se detalla una selección no limitante de restos nitroso aromáticos condensados y no condensados abarcados por la presente invención:

5



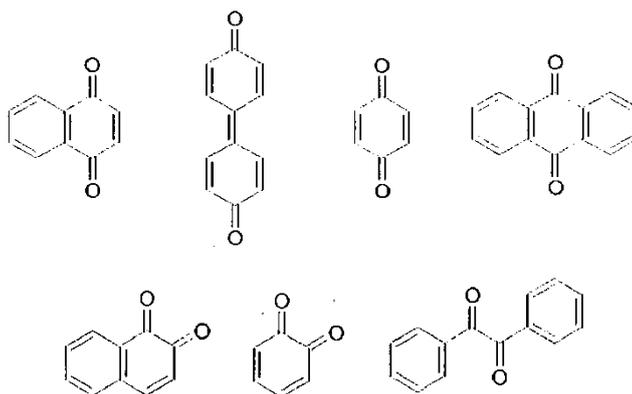
10

Como apreciará un experto en la materia, las estructuras nitroso divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Tales sustituciones son posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado eficaz de las composiciones.

15

El resto precursor de nitroso aromático puede comprender cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de las mismas. Por ejemplo, el resto precursor de nitroso aromático puede ser la monooxima o dioxima de un compuesto seleccionado de

20



25

Como se apreciará por una persona experta en la técnica, las estructuras dicetona divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Tales sustituciones son posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado eficaz de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un compuesto nitroso aromático *in-situ*.

30

El al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos pueden ser seleccionados a partir de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos. El resto nitrosobenceno puede ser un mononitrosobenceno o un dinitrosobenceno. El precursor de nitrosobenceno puede ser un precursor mononitrosobenceno o un precursor dinitrosobenceno. Se apreciará que el precursor de nitrosobenceno puede formar una estructura nitrosobenceno *in-situ*. El precursor de nitrosobenceno puede ser al menos uno de una quinona dioxima o una quinona oxima.

35

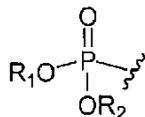
40

Como apreciará una persona experta en la materia, las referencias a restos nitrosobenceno y precursor de nitrosobenceno incluyen restos nitrosobenceno y precursor de nitrosobenceno que opcionalmente pueden estar sustituidos una o más veces con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Tales sustituciones son posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado eficaz de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un resto nitrosobenceno *in-situ*.

45

Tales estructuras pueden ayudar en la formación de enlaces deseables a sustratos poliméricos, tales como elastómeros, por ejemplo, sustratos.

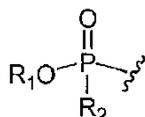
El resto fosfonato puede ser de la estructura:



5 en la que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.

R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar de alquilo C₁-C₄.

El resto fosfinato puede ser de la estructura:



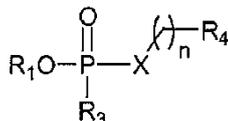
10

15 en la que R₁ se selecciona de H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄ y R₂ se selecciona de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄ y R₁ y R₂ se selecciona de alquilo C₁-C₄.

En cada una de las estructuras anteriores el garabato indica la unión a un resto que comprende un nitroso aromático, un precursor de nitroso aromático o combinaciones de los mismos.

20

Un compuesto de acuerdo con la presente invención puede estar abarcado con la estructura general:



25

en la que X puede ser O o S;
n puede ser 0-20;

R₃ es alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ o OR₂;

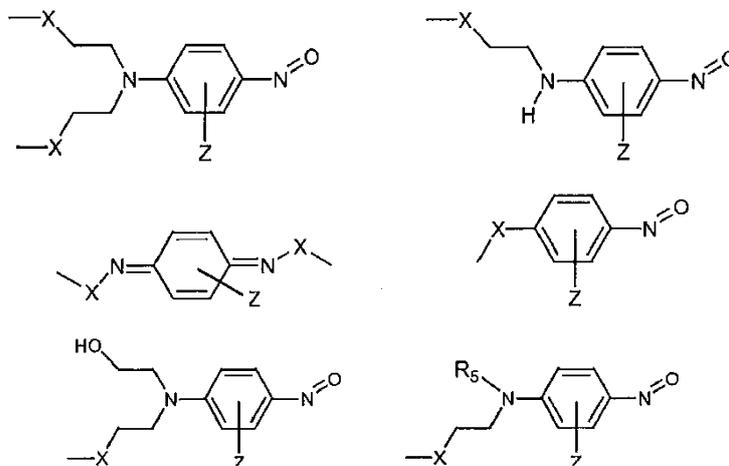
R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄ y

R₄ puede ser un resto que comprende nitrosoaromático o un precursor de nitrosoaromático.

30

R₁, R₂ y R₃ son iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo C₁-C₄. n es 0 a 5. n es 1 a 4. R₄ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima. X es O.

Las estructuras de R₄ se seleccionan de (el enlace se representa mediante X):



35

40

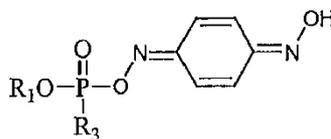
en la que R₅ es alquilo C₁ a C₁₀ y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente monosustituidos, disustituidos, trisustituidos o tetrasustituidos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxí, halógeno y combinaciones de

los mismos y, en donde, además los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Tales sustituciones son posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado eficaz de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un resto nitrosobenceno *in-situ*.

5

Un compuesto de acuerdo con la presente invención puede ser de la fórmula general:

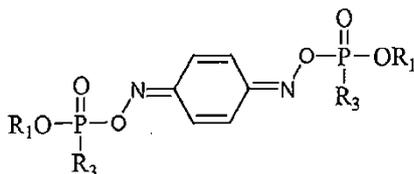


10

en la que R₃ es alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;
R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.
R₁, R₂ y R₃ son iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo C₁-C₄.

15

Un compuesto de acuerdo con la presente invención puede ser de la estructura general:



20

en la que R₃ es alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;
R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan de H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.
R₁, R₂ y R₃ son iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo C₁-C₄.

La invención proporciona un polímero o copolímero de un compuesto de acuerdo con la presente invención. En una realización, la invención proporciona además un oligómero o un co-oligómero que comprende:

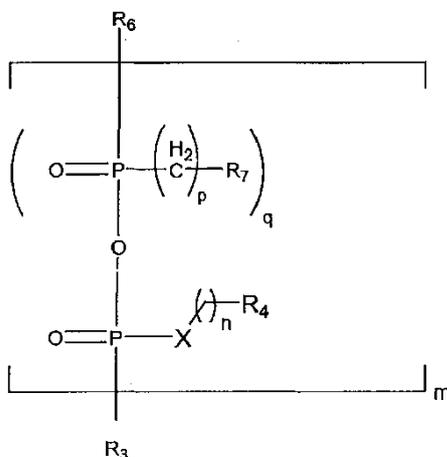
25

- (a) al menos un resto fosfonato;
- (b) al menos un resto fosfinato y
- (c) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitroso aromático comprende oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de las mismas, C-C,

30

donde un compuesto co-oligomérico está compuesto de diferentes monómeros.

El oligómero o un co-oligómero puede tener la siguiente fórmula estructural general:



35

en la que m es 1-100; n es 0-20; p es 1-10; q es 0-50 y si q = 0, m ≥ 2; R₃ y R₆ son iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ o OR₂;
R₂ se selecciona de H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; X puede ser O o S; R₄ es un resto que comprende nitrosoaromático o un precursor de nitrosoaromático C-C y

40

R₇ se puede seleccionar de acrilato, aldehído, amino, anhídrido, azida, maleimida, carboxilato, sulfonato, epóxido, éster funcional, halógenos, hidroxilo, isocianato o isocianato bloqueado, azufre funcional, vinilo y olefina funcional, o estructuras poliméricas.

5 R₂, R₃ y R₆ son iguales o diferentes y pueden estar seleccionados entre alquilo C₁-C₄. n puede ser de 0 a 5. n es de 1 a 4. p es de 1 a 5. q es de 1 a 5. R₄ es un resto que comprende nitrosobenceno, dioxima quinona u oxima quinona. X es O.

10 Los compuestos según la presente invención pueden ser útiles en aplicaciones para la unión a sustratos poliméricos. Adecuadamente, el polímero es uno con funcionalidad dieno y/o alílica dentro de la cadena de polímero. El polímero puede tener una funcionalidad alílica dentro de la cadena de polímero. El polímero puede ser un elastómero, por ejemplo, un caucho (natural o sintético). El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR). Los compuestos de la presente invención se pueden aplicar fácilmente en la interfaz de las superficies de unión y ayudan en el desarrollo de uniones fuertes y duraderas durante el proceso de curado.

15 Los compuestos según la presente invención pueden dar lugar a una serie de ventajas. Los compuestos y formulaciones proporcionadas como tal pueden tener toxicidad reducida en comparación con formulaciones convencionales de dinitrosobenceno. Adicionalmente, los compuestos y la presente invención pueden lograr excelentes resistencias de unión cuando se unen a sustratos de caucho.

Los compuestos de la presente invención se pueden utilizar para unir un sustrato polimérico como se define anteriormente a un segundo sustrato. El segundo sustrato puede ser un metal o una superficie hidroxilada.

25 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término superficie hidroxilada se refiere a cualquier sustrato con una superficie que comprende un átomo unido a un grupo hidroxilo. Ejemplos no limitantes adecuados incluyen, un óxido de metal hidratado, sustratos de vidrio que comprenden enlaces Si-OH superficiales o sustratos de arcilla que comprenden enlaces Al-OH superficiales. Superficies hidroxiladas adecuadas incluyen las de silicatos, aluminatos, germanatos y combinaciones de los mismos. La superficie hidroxilada puede ser un silicato, un aluminato o combinaciones de los mismos. Tal como se utiliza aquí, el término silicato se refiere a sustratos que comprenden enlaces Si-OH. El término aluminato se refiere a sustratos que tienen enlaces Al-OH y el término germanato se refiere a sustratos que tienen enlaces Ge-OH. Como se usa en la presente memoria, la superficie hidroxilada también comprende sustratos imprimados con materiales hidroxilados, por ejemplo, cebados con un silicato, aluminato, germanato y combinaciones de los mismos.

35 Por ejemplo, la superficie hidroxilada puede ser de vidrio, tales como fibras de vidrio, cuarzo, arcillas, talcos, zeolitas, porcelanas, cerámicas y sustratos de silicio, tales como obleas de silicio y combinaciones de los mismos.

40 Usando los compuestos de la presente invención se pueden unir muchos metales diferentes. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, zinc y aleaciones de zinc, tales como aleaciones de zinc-níquel y zinc-cobalto, sustratos metálicos que tienen revestimientos que contienen zinc, acero y, en particular, acero laminado en frío y acero al carbono, aluminio y aleaciones de aluminio, cobre y aleaciones de cobre como el latón y el estaño y aleaciones de estaño, incluyendo sustratos metálicos con recubrimientos que contienen estaño.

45 Los compuestos de la presente invención pueden ayudar en la formación de unión de polímero a vidrio o enlaces con metal. El polímero puede ser un elastómero tal como un caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR. Los compuestos se pueden aplicar fácilmente en la interfaz entre el polímero y el sustrato de vidrio o metal y pueden ayudar en el desarrollo de uniones fuertes y duraderas durante el proceso de curado.

50 Por consiguiente, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición para unir sustratos entre sí, comprendiendo la composición:

i) al menos un compuesto de acuerdo con la presente invención.

55 La composición de la presente invención puede comprender además:

ii) un vehículo portador adecuado para el compuesto.

60 Se apreciará que se puede utilizar cualquier vehículo portador adecuado. Es particularmente deseable que el vehículo portador sea respetuoso con el medio ambiente.

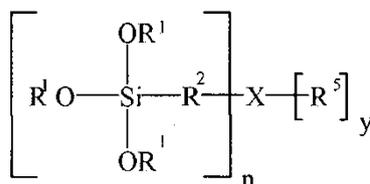
65 Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones de una sola parte. Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones de dos partes. Las composiciones así descritas pueden tener diversas ventajas. Por ejemplo, se puede formular un sistema de adhesivo de un solo componente. Tales sistemas se aplican fácilmente a los sustratos en un solo paso utilizando técnicas convenientes y convencionales, por

ejemplo, pulverización o inmersión. Las composiciones así proporcionadas pueden tener toxicidad reducida en comparación con las formulaciones convencionales de dinitrosobenceno, ya que en la formulación no hay formulados compuestos nitrosobenceno libre (o no eterificados). Las composiciones así proporcionadas también pueden lograr excelentes resistencias de unión a materiales poliméricos, tales como elastómeros, por ejemplo, cauchos (naturales o sintéticos).

Las composiciones de la presente invención pueden ser útiles en cualquier aplicación donde sea deseable formar un resto nitroso aromático *in-situ*. Del mismo modo, las composiciones de la presente invención pueden ser útiles en cualquier aplicación donde sea deseable formar un resto aromático dinitroso *in-situ*. Se apreciará que dentro de estas composiciones, el compuesto puede reaccionar *in situ* para formar un resto nitrosobenceno. También se contempla que el compuesto pueda reaccionar *in situ* para formar un resto dinitrosobenceno. Por ejemplo, para una unión particularmente buena, puede ser deseable que el compuesto reaccione *in-situ* para formar un resto para-nitrosófenol.

El compuesto de la presente invención (también denominado nitrososofonato o nitrososofinato) puede estar presente en una cantidad de 1 a 20 % p/p de la composición total. Adecuadamente, el compuesto puede estar presente en una cantidad de 1 a 15 % p/p, por ejemplo de 4 a 12 % p/p. El compuesto puede estar presente en 6 % p/p de la composición total.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender opcionalmente uno o más silanos. Estos silanos pueden ser de la fórmula general:



en la que n es 1 o 2;

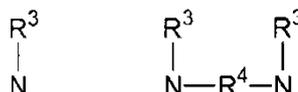
y = (2-n)

cada R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₂-C₂₄;

cada R² se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₃₀, grupos aromáticos C₆-C₃₀ sustituidos o no sustituidos;

R⁵ se puede seleccionar de hidrógeno, alquileo C₁-C₁₀, alquileo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos amino, alquenileo C₂-C₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos amino, arileno C₆-C₁₀ o alcarileno C₇-C₂₀;

X-R⁵ es opcional y X es:

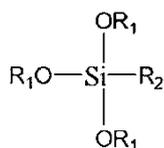


en la que cada R³ se puede seleccionar de hidrógeno, grupos alifáticos C₁-C₃₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀;

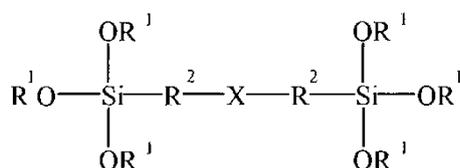
R⁴ se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₃₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀;

en la que cuando n = 1, al menos uno del R³ y del R⁵ no es hidrógeno.

En una realización, X-R⁵ está presente. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄, R² se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₃₀, X puede ser N-R³ y R⁵ se puede seleccionar de hidrógeno o alquileo C₁-C₁₀. Como se apreciará, cuando X-R⁵ está ausente, el silano puede ser de la fórmula general (en la que R¹ y R² son como se ha definido más arriba):



Silanos preferidos incluyen bis-silil silanos, tales como aquellos que tienen dos grupos sililo trisustituidos. Los sustituyentes se pueden seleccionar individualmente de alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₃₀ y aciloxi C₂-C₃₀. Bis-silil silanos adecuados para uso en las composiciones de la presente invención incluyen:

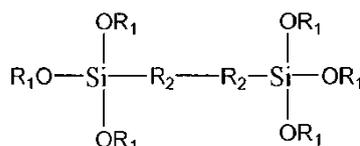


en la que cada R₁ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₂-C₂₄;
 cada R₂ se puede seleccionar del grupo que consiste en grupos alifáticos C₁-C₂₄ o grupos aromáticos C₆-C₃₀;
 X es opcional y es:



en la que cada R₃ se puede seleccionar de hidrógeno, grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀ y
 R₄ se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀.

10 En una realización, X está presente. R₁ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄, R₂ se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₃₀ y X puede ser N-R₃. Como se apreciará, cuando X está ausente, el bis-silano puede ser de la fórmula general (en la que R₁ y R₂ son lo definido anteriormente):



15 Ejemplos de algunos bis-silil aminosilanos abarcados por la presente invención incluyen: bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina, N-[2-(vinilbencilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxi silano y aminoetil-aminopropiltrimetoxi silano.

20 Tales silanos se pueden incluir en el intervalo de 1:3 a 3:1 (estequiométricamente) con respecto a los compuestos de la presente invención (es decir, un nitrosfosfonato o un nitrosfosfinato). La adición de silanos a la composición de la presente invención puede resultar en una excelente adherencia a sustratos de caucho.

25 El silano puede estar presente en una cantidad de 1 a 10 % p/p de la composición total. Adecuadamente, el silano puede estar presente en una cantidad de 1 a 5 % p/p, por ejemplo, de 1 a 3 % p/p. El silano puede estar presente en aproximadamente el 3 % p/p de la composición total.

30 El compuesto de la presente invención puede estar sustancialmente hidrolizado en la composición de la presente invención. Un vehículo que comprende agua puede permitir la hidrólisis del compuesto que comprende el al menos un resto fosfonato o fosfinato. Tal como se usa en la presente memoria, la hidrólisis del compuesto se refiere a la hidrólisis de un grupo alcoxi (o aciloxi) del resto fosfonato o fosfinato, es decir, la hidrólisis de cualquier resto alcoxi para dar un resto hidroxilo. Al menos un resto alcoxi en el compuesto puede estar hidrolizado para asegurar una buena unión. Ventajosamente, la hidrólisis del compuesto antes de la unión puede resultar en una mejor adhesión.

35 La hidrólisis del compuesto antes de la unión puede dar lugar a una mayor fuerza de unión. La hidrólisis del compuesto antes de la unión puede dar lugar a mayores fuerzas de unión en la unión de un sustrato polimérico que tiene una funcionalidad dieno o alílica dentro de la cadena de polímero a un metal o a una superficie hidroxilada.

40 El vehículo de la composición de la presente invención puede comprender entre 0,1 y 100 % p/p de agua. El vehículo de la composición de la presente invención puede comprender entre el 0,5 y 50 % p/p de agua. El vehículo de la composición de la presente invención puede comprender entre 1 y 20 % p/p de agua. Adecuadamente, un vehículo que comprende aproximadamente 5 % p/p de agua puede hidrolizar sustancialmente el compuesto de la presente invención.

45 El vehículo puede comprender además un disolvente orgánico. Deseablemente, el disolvente orgánico es miscible con agua. Esto permite una disolución eficiente y la hidrólisis del compuesto de acuerdo con la presente invención. El disolvente orgánico puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en alcoholes, ácidos carboxílicos, acetona, acetonitrilo y tetrahidrofurano. El disolvente orgánico puede ser un alcohol. Los alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol e isómeros, de los mismos, butanol e isómeros del mismo y pentanol e isómeros del mismo.

50 El vehículo puede consistir en agua y un alcohol. Se puede proporcionar un vehículo alcohol:agua para la disolución del compuesto de la presente invención en el vehículo, permitiendo de ese modo la aplicación uniforme del compuesto como una película o recubrimiento a un sustrato diana. La aplicación uniforme del compuesto como parte de una composición puede dar lugar a una mayor unión.

55 La composición de la presente invención puede comprender además un ácido. Ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos. Por ejemplo, ácido acético, ácido oxálico, ácido fórmico y ácido propiónico.

60

- 5 El suministro de calor puede ayudar en la hidrólisis del resto fosfonato/fosfinato del compuesto de la presente invención. La composición se puede calentar a una temperatura entre 30 y 100 °C. Adecuadamente, la composición se puede calentar a una temperatura entre 40 y 60 °C. La composición se puede calentar a 50 °C. La composición se puede calentar durante 1-2 horas. La composición se puede calentar durante un máximo de 2 horas. La composición se puede aplicar directamente al sustrato objetivo. La composición se puede enfriar antes de la aplicación al sustrato objetivo.
- 10 Las composiciones de la presente invención pueden comprender además aditivos convencionales, tales como cargas, pigmentos, estabilizantes, eliminadores de humedad, etc., siempre que dichos aditivos no interfieran con el curado eficaz de las composiciones. La composición puede comprender negros de carbono. Los negros de carbono pueden ser ácidos o básicos. La composición puede comprender sílice. La composición puede comprender resina butiral de polivinilo.
- 15 Las composiciones según la presente invención se pueden utilizar en aplicaciones para la unión a sustratos poliméricos. Adecuadamente, el polímero es uno con funcionalidad dieno o alílica o dentro de la cadena de polímero. El polímero puede tener una funcionalidad alílica dentro de la cadena de polímero. El polímero puede ser un elastómero, por ejemplo, un caucho (natural o sintético). El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR).
- 20 Las composiciones de la presente invención se pueden utilizar para unir un sustrato polimérico como se define anteriormente a un segundo sustrato. El segundo sustrato puede ser un metal o una superficie hidroxilada como se define en la presente memoria.
- 25 Las composiciones según la presente invención pueden resultar en una serie de ventajas. Los compuestos y formulaciones proporcionados como tal pueden tener toxicidad reducida en comparación con las formulaciones convencionales de dinitrosobenceno, ya que en la formulación no hay formulados compuestos nitrosobenceno libre (o no eterificados). Adicionalmente, los compuestos y la presente invención pueden lograr excelentes resistencias de unión cuando se unen a sustratos de caucho.
- 30 El experto en la técnica apreciará que las composiciones curables de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales tales como cargas, pigmentos, estabilizadores y eliminadores de humedad, siempre que los aditivos no interfieran con el curado eficaz de las composiciones.
- 35 En comparación con los sistemas convencionales, los sistemas adhesivos de la presente invención se pueden aplicar al caucho sin vulcanizar, antes de la vulcanización y de la formación de la unión y tras la subsiguiente vulcanización se produce la unión. Esto significa que el sistema adhesivo puede ser aplicado a cualquier superficie de caucho o metal o a la superficie hidroxilada. Los sistemas convencionales no forman una unión si se aplica de esta manera. Los sistemas adhesivos de la presente invención se pueden aplicar a un sustrato de caucho sin vulcanizar (a diferencia de un sustrato de metal o vidrio), antes de la vulcanización y de la formación de la unión y tras la subsiguiente vulcanización se forma la unión. La composición se puede aplicar a un metal o a una superficie hidroxilada. Esto significa que el sistema adhesivo puede ser aplicado a cualquier sustrato polimérico, tal como un sustrato de caucho o un sustrato de metal o de vidrio. Los sistemas convencionales no forman una unión si se aplica de esta manera.
- 40
- 45 El sustrato de caucho puede ser vulcanizado o reticulado antes de la unión a la superficie de metal o a la superficie hidroxilada. El sustrato de caucho puede ser vulcanizado o reticulado simultáneamente con la unión a la superficie metálica.
- 50 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para unir dos sustratos entre sí que comprende:
- a) aplicar una composición de acuerdo con la presente invención a al menos uno de los sustratos y acoplar los sustratos entre sí para formar una unión entre ellos.
- 55 Un primer sustrato puede comprender un polímero. El polímero puede comprender funcionalidad alqueno y/o alílica en la cadena de polímero. Por ejemplo, la funcionalidad dieno y/o alílica puede estar presente dentro de la cadena de polímero. Adecuadamente, el polímero puede comprender funcionalidad alílica. Polímeros adecuados pueden incluir elastómeros. Elastómeros adecuados pueden comprender cauchos naturales o sintéticos. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR. El polímero puede ser un polímero $C_2-C_{1.00.000}$, tal como un polímero $C_2-C_{10.000}$.
- 60 El segundo sustrato puede ser un metal o una superficie hidroxilada como se define en la presente memoria. El segundo sustrato puede ser un metal.
- 65 El método de la presente invención puede comprender la etapa adicional de:

b) hidrolizar sustancialmente el compuesto de la presente invención.

Por lo menos un resto alcoxi (o aciloxi) en el compuesto puede ser hidrolizado para garantizar una buena unión. Como apreciará una persona experta en la materia, el orden de las etapas a) y b) se puede invertir. Por ejemplo, el producto puede ser aplicado a al menos un sustrato y luego se hidroliza o el producto puede ser hidrolizado antes de la aplicación a al menos un sustrato.

El paso de hidrolizar sustancialmente el compuesto de la presente invención puede comprender calentar la composición para fomentar la hidrólisis del resto fosfonato/fosfinato del compuesto de la presente invención. La composición se puede calentar a una temperatura entre 30 y 100 °C. Adecuadamente, la composición se puede calentar a una temperatura entre 40 y 60 °C. La composición se puede calentar a 50 °C. La composición puede calentarse durante 1 a 2 horas. La composición se puede calentar durante un máximo de 2 horas. La composición se puede aplicar directamente al sustrato objetivo. La composición se puede enfriar antes de la aplicación al sustrato objetivo.

El método puede comprender además la etapa de calentar posteriormente el acoplamiento del primer y segundo sustratos. Ventajosamente, el calentamiento puede aumentar la velocidad de formación de la unión. El calentamiento puede mejorar la resistencia de la unión.

La composición puede ser aplicada a un sustrato objetivo como una película o capa fina. Esto puede permitir la aplicación uniforme (o nivelada) a la composición al sustrato objetivo. La aplicación uniforme de la composición a un sustrato diana puede permitir la unión mejorada.

El método de la presente invención puede comprender adicionalmente la etapa de limpieza, por ejemplo, limpieza abrasiva, tal como chorro de arena, por ejemplo, granallado del sustrato antes de la aplicación de la composición a la misma.

De acuerdo con el método de la presente invención, un primer sustrato, por ejemplo, puede ser un polímero. El polímero puede comprender una funcionalidad alqueno y/o alílica en la cadena de polímero. Por ejemplo, la funcionalidad dieno y/o alílica puede estar presente dentro de la cadena de polímero. Adecuadamente, el polímero puede comprender una funcionalidad alílica. Los polímeros adecuados pueden incluir elastómeros. Elastómeros adecuados pueden comprender cauchos naturales o sintéticos. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilobutadieno. El caucho sintético puede ser HNBR. El polímero puede ser un polímero $C_2-C_{10,000}$, tal como un polímero $C_2-C_{10,000}$.

El segundo sustrato puede ser una superficie de metal o una superficie hidroxilada como se define aquí. El segundo sustrato puede ser un metal.

En la unión, el resto fosfinato/fosfonato del compuesto se ancla a la superficie del metal o a la superficie hidroxilada. El resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático generalmente se queda anclado al polímero, por ejemplo, un material de caucho. Por consiguiente, cada extremo de la molécula está funcionalizada y ayuda a unir los materiales entre sí a través de una unión fuerte y duradera.

Por lo tanto, un metal recubierto con una composición adhesiva como se describe puede ser adherido a un material polimérico, por ejemplo, una composición de caucho, mediante la aplicación del material polimérico en un estado sin curar sobre el metal recubierto con la composición adhesiva y curar el material polimérico sobre el mismo para unirla al metal. En el caso de un material polimérico de caucho, el caucho no curado se puede vulcanizar mediante calor y presión durante un período de tiempo para curar el caucho, dando lugar a la unión del caucho al metal.

Polímeros adecuados son aquellos capaces de reaccionar con grupos nitroso a fin de proporcionar enlaces cruzados entre ellos. Tal reacción produce una variedad de enlaces cruzados, por ejemplo, entre el grupo nitroso y un material de caucho. Se cree que los materiales de la invención reducen grupos nitroso libres, ya que el grupo nitroso está dentro de una estructura molecular. En la reacción del grupo nitroso y el fosfonato/fosfinato, el nitroso puede reaccionar con la funcionalidad alílica dentro de un caucho natural, mientras que el fosfonato/fosfinato forma un enlace con el segundo sustrato, tal como una superficie hidroxilada o metal.

Mediante el uso de los compuestos y composiciones como se ha descrito, se puede realizar una adhesión excelente entre materiales poliméricos, tales como materiales elastoméricos, por ejemplo, composiciones de caucho y metales o superficies hidroxiladas.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un conjunto de al menos dos sustratos unidos entre sí por una composición adhesiva según la presente invención.

En un aspecto adicional más, la presente invención proporciona un producto curado que comprende un sustrato y una composición de acuerdo con la presente invención.

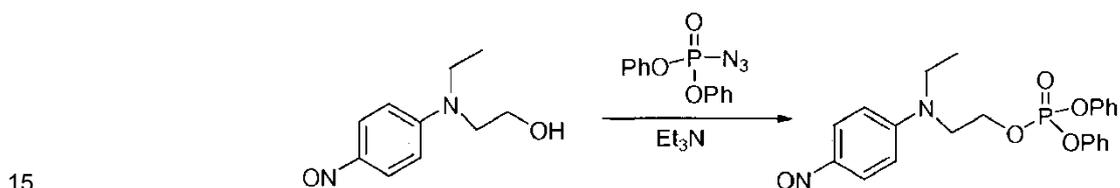
Cuando sea adecuado, se apreciará que todas las funciones opcionales de una realización de la invención se pueden combinar con características opcionales de otro/otra modalidad(es) de la invención.

Descripción detallada

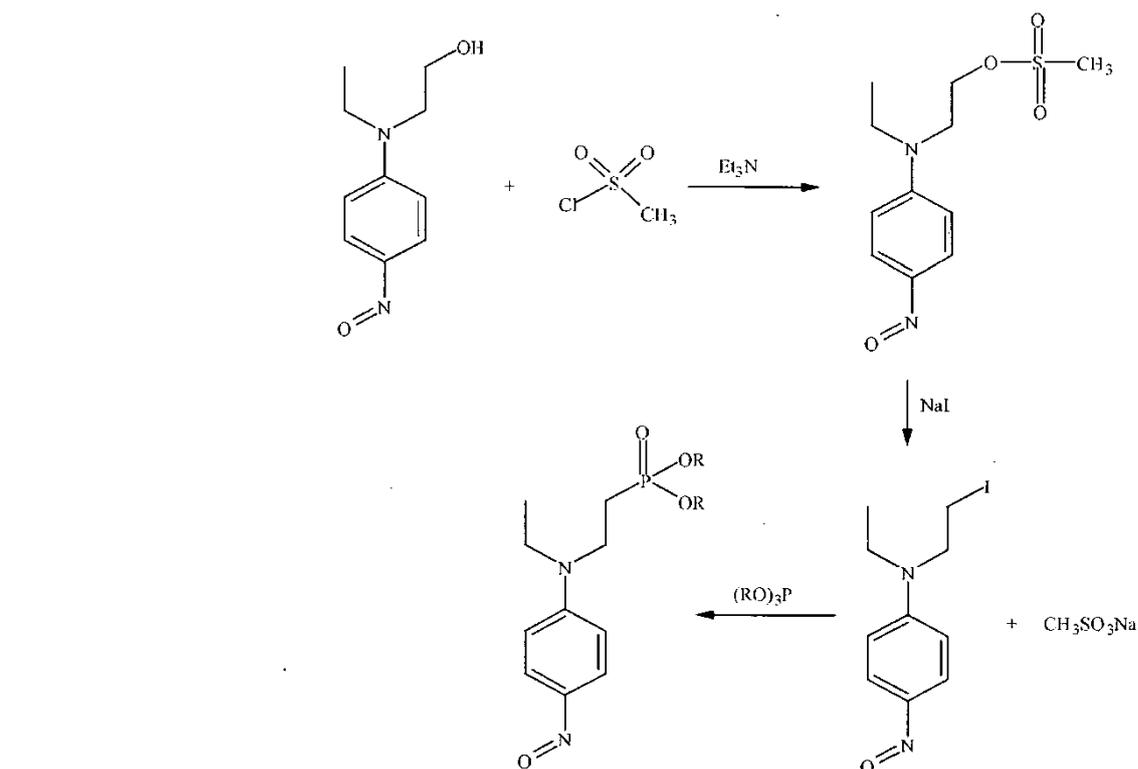
5 Debe ser fácilmente evidente para un experto normal en la materia que los ejemplos divulgados en la presente memoria a continuación representan solamente ejemplos generalizados y que son posibles otras disposiciones y métodos capaces de reproducir la invención, estando abarcados por la presente invención.

10 Se prevé que los compuestos según la presente invención se puedan sintetizar de acuerdo con las siguientes transformaciones sintéticas.

Sustitución nucleófila de difenilfosforil azida



Reacción de Michaelis-Arbuzov



Las composiciones adhesivas/de unión que comprenden los compuestos de la presente invención podrían formularse como se presenta en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Componente	Intervalo de la composición % en peso
Molécula nitroso fosfonato o fosfinato	4 - 14 %
Bis(trimetoxisililpropil)amina	0,5 - 5 %
Pergut ^(a)	6 - 16 %
Xileno ^(b)	60 - 80 %
Isopropanol ^(b)	6 - 16 %

^(a) Caucho natural clorado (Bayer Material Science); ^(b) Usado como se recibe del proveedor.

Se prevé que las composiciones adhesivas o de unión que comprenden las moléculas nitrosfosfonato o nitrosfosfinato según la presente invención puedan ser utilizadas para unir materiales (por ejemplo, plásticos o metales) a sustratos de caucho. Sustratos de caucho adecuados incluyen composiciones de caucho natural y sintético como se indica en las Tablas 2 y 3 siguientes.

5 Las composiciones de unión que comprenden las moléculas nitrosfosfonato o nitrosfosfinato se pueden aplicar a sustratos (metal) mediante un método cualquiera de inmersión, pulverización o cepillado para asegurar una cobertura uniforme, preferiblemente después de que el sustrato se ha limpiado.

10 Una capa de caucho sin curar puede ser colocada sobre el sustrato al que la composición de unión se ha colocado y curado en una prensa de vulcanización hidráulica estándar durante un período de tiempo especificado por el perfil de curado del caucho. En el caso de la composición de caucho natural ilustrada en la Tabla 2, se esperaría que el caucho se cure durante 20 minutos a 150 °C a una presión de 20-30 toneladas, para asegurar el contacto íntimo de las superficies que se van a unir y el adhesivo.

15

Composición de caucho natural - Tabla 2

Componente	Partes en peso
Caucho natural ^(a)	100
Óxido de zinc	3,5
Ácido esteárico	2
Negro de carbón ^(b)	40
Aceite nafténico (baja viscosidad) ^(c)	5
1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetilquinolina ^(d)	2
N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina ^(e)	1
Ceras hidrocarbonadas ^(f)	2
CBS ^(g)	0,7
Azufre	2,5

^(a) NR SMR CV 60; ^(b) Negro SRF N762; ^(c) Oil Strukthene 410; ^(d) Flectol H; ^(e) Santoflex 13 (HPPD); ^(f) Cera Sunproof Improved; ^(g) Acelerador de la vulcanización, N-Ciclohexil-2-benzotiazol.

Composición de caucho sintético EPDM - Tabla 3

Componente	Partes en peso
Etilen-Propilen-Etiliden Norborneno (7,8 % dieno) ^(a)	25
Etilen-Propilen-Etiliden Norborneno (9,0 % dieno) ^(b)	72,5
Etilen-Propilen-Diciclopentadieno (10,5 % dieno) ^(c)	25
Negro de carbón	70
Óxido de calcio	10
Ácido esteárico	1
Óxido de zinc	5
Peróxido de dicumilo ^(d)	3,75
Polietilenglicol ^(e)	4,5

^(a) Buna EP G 3850; ^(b) Buna EP G 3963; ^(c) Trilene 65; ^(d) Dicup 40C; ^(e) Carbowax 400

20

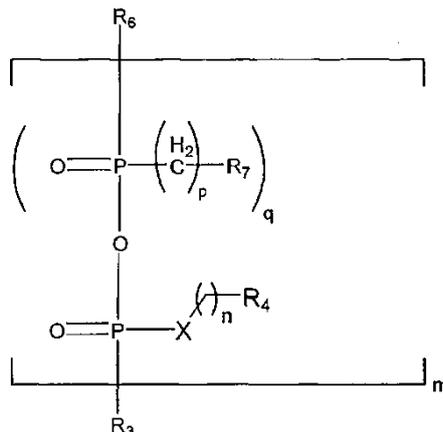
REIVINDICACIONES

1. Un polímero o copolímero o un oligómero o co-oligómero de un compuesto que comprende:

- 5 (a) al menos un resto fosfonato; o
 (b) al menos un resto fosfinato; y
 (c) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que dicho resto precursor de nitroso aromático comprende oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de las mismas.

10

2. Un oligómero o co-oligómero de acuerdo con la reivindicación 1 de la siguiente fórmula general:



15 en la que

m es 1-100;

n es 0-20;

p es 1-10;

20 q es 0-50; y

si q = 0, m ≥ 2;

R₃ y R₆ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ o OR₂;

R₂ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄;

X es O S;

25 R₄ es un resto que comprende nitrosoaromático o un precursor de nitrosoaromático y

R₇ se selecciona de acrilato, aldehído, amino, anhídrido, azida, maleimida, carboxilato, sulfonato, epóxido, éster funcional, halógenos, hidroxilo, isocianato o isocianato bloqueado, azufre funcional, vinilo y olefina funcional, o estructuras poliméricas.

30 3. Una composición de unión para unir sustratos entre sí, comprendiendo la composición:

i) al menos un compuesto que comprende

- 35 (a) al menos un resto fosfonato; o
 (b) al menos un resto fosfinato; y
 (c) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que dicho resto precursor de nitroso aromático comprende oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de las mismas; y

40 ii) un vehículo portador adecuado para el compuesto, en el que el vehículo portador comprende al menos 0,1 % p/p de agua.

4. La composición de unión de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el vehículo comprende al menos 0,1 % p/p de agua y un disolvente orgánico miscible con agua.

45

5. La composición de unión de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el vehículo comprende entre 1 y 20 % p/p de agua.

6. Un proceso para la unión de dos sustratos entre sí que comprende:

50

a) aplicar una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 al menos uno de los sustratos y acoplar los sustratos entre sí para formar una unión entre ellos.

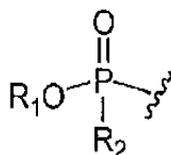
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además la etapa de calentar posteriormente para acoplar el primer y segundo sustratos.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el primer sustrato es un elastómero y el segundo sustrato en un metal o una superficie hidroxilada.

9. Un compuesto que comprende:

al menos un resto fosfinato; y
al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que dicho resto precursor de nitroso aromático comprende oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de las mismas y

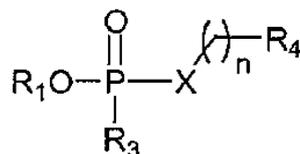
en el que dicho resto fosfinato es de la estructura general:



en la que R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; y R₂ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.

10. Un compuesto en el que o

i) el compuesto es de la fórmula general:



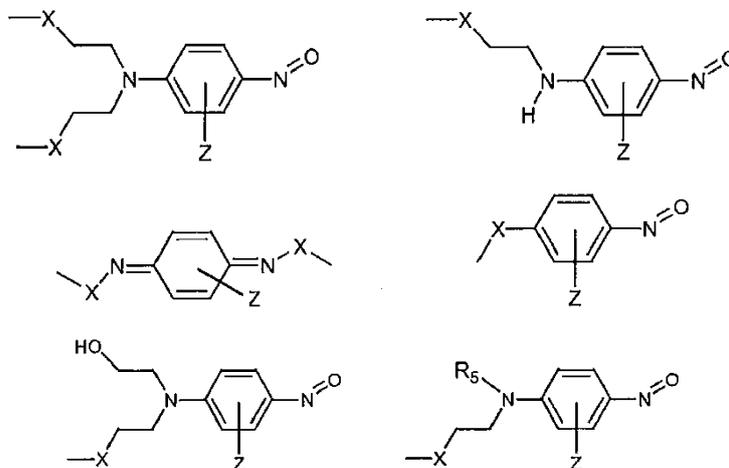
en la que X es O o S;

n es 0-20;

R₃ es alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ o OR₂;

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄ y

R₄ es un resto seleccionado del grupo que consiste en (el enlace se muestra mediante una X):

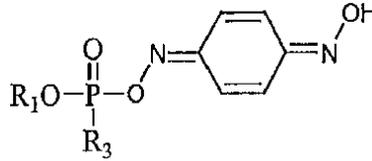


en la que R₅ es alquilo C₁ a C₁₀; y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente monosustituidos, disustituidos, trisustituidos o tetrasustituidos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀,

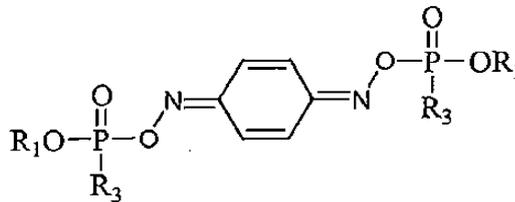
aralkilo C₃-C₂₀, alcarilo C₃-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos y, en donde, además los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo;

- 5
 o
 ii) el compuesto es de la fórmula general:



- 10
 en la que R₃ es alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;
 R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.

11. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 10 que tiene la fórmula:



- 15
 en la que R₃ es alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;
 R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.