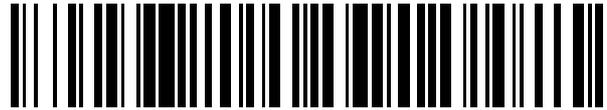


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 421**

51 Int. Cl.:

**C09J 123/28** (2006.01)

**C08K 5/5435** (2006.01)

**C08K 5/541** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2011** **E 11717605 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015** **EP 2702113**

54 Título: **Adhesivos adecuados para su uso en aplicaciones de unión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KNEAFSEY, BRENDAN;**  
**WEFRINGHAUS, RAINER;**  
**NOLAN, DARREN;**  
**FAY, NIGEL;**  
**FLEMING, EIMEAR y**  
**WEIMAR, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 546 421 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**

Adhesivos adecuados para su uso en aplicaciones de unión

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a adhesivos que son adecuados para su uso en una amplia variedad de aplicaciones de unión. En particular, la presente invención se refiere a adhesivos que son adecuados para su uso en aplicaciones de unión de polímeros a metales, por ejemplo, elastómeros a metales, tales como caucho a metal.

10 La unión de polímeros a metales y en particular de caucho a metal se ha realizado durante años. Existen muchas aplicaciones para formulaciones que consiguen la unión de polímero o de caucho a metal. La unión de caucho a metal se usa ampliamente para unir diferentes metales a caucho natural o sintético.

15 Un aspecto de la unión de caucho a metal es combinar la resistencia estructural del metal con las propiedades elastoméricas del caucho.

Por consiguiente, un metal y polímeros tales como el caucho con frecuencia se unen entre sí para aplicaciones de absorción de impactos, tales como cojinetes, ruedas, absorbentes del choque, brazos móviles, etc. Dichos componentes se pueden utilizar a escala muy pequeña, por ejemplo, en componentes de ordenador o a escala muy grande, por ejemplo, en construcciones tales como puentes y edificios. También se puede conseguir la reducción del ruido utilizando la unión de metal a caucho. Se acepta que cualquier componente que comprenda metal y caucho unidos juntos puede experimentar fuerzas tremendas. Por consiguiente, es deseable proporcionar una unión de metal a caucho que pueda soportar fuerzas significativas, tales como presiones comprensivas o extensivas que incluyen choques sin que el metal o el caucho se separen entre sí. Existen muchas otras aplicaciones de unión de caucho a metal, que incluyen la producción de neumáticos en las que los refuerzos internos de alambre para el neumático están unidos al caucho del neumático.

En general, se proporciona un adhesivo para unir un elastómero seleccionado a un sustrato metálico específico.

20 La tecnología tradicional de unión de elastómero a metal incorpora un sistema en dos etapas, en el que en una primera etapa se aplica un iniciador y a continuación en una segunda etapa se aplica un adhesivo. El iniciador normalmente consiste 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 humo, etc. El iniciador en general se aplica en forma de capa fina sobre una superficie tratada (limpia) de un sustrato metálico.

El adhesivo normalmente consiste en una gran variedad de materiales de caucho y reticulantes. Estos incluyen, pero no están restringidos a, cauchos clorados y bromoclorados, compuestos aromáticos de nitrosobenceno y bismaleimida como reticulantes, xileno, percloroetileno y etilbenceno como disolventes, y también algunas sales de plomo o zinc. La capa adhesiva en general es la unión entre el metal iniciado y el caucho.

Reticulantes habituales que se han empleado en la tecnología de unión de elastómero a metal son compuestos nitrosos aromáticos, tales como p-dinitrosobenceno.

45 En los numerosos campos en los que se emplea la unión de elastómero a metal existen muchas oportunidades para abordar diversos tipos de problemas, incluyendo la fuerza de unión y la durabilidad, la preparación de las muestras y la facilidad de aplicación del adhesivo, sistemas de cubierta sencilla frente a doble cubierta, toxicidad reducida y propiedades mejoradas para el medio ambiente, entre otros.

50 Existen muchas formulaciones para la unión de polímero a metal.

La publicación de la solicitud de patente internacional WO 2004/078867 de Lord Corporation describe un adhesivo a base de disolvente de una sola cubierta diseñado para unir elastómeros termoplásticos que contienen un aducto de alcoxi silano/uretano y un polímero clorado. En este documento se describen métodos para su síntesis y formulación.

La patente de Estados Unidos US 4.031.120 de Lord Corporation describe una composición que comprende un organosilano isocianato funcional, en combinación con un poliisocianato y un compuesto nitroso aromático. El sistema resultante se describe como adhesivo de una sola cubierta para la unión de diversos materiales elastoméricos a metales y otros sustratos.

En general, es deseable conseguir la unión durante la etapa de vulcanización tal como moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y calentamiento en autoclave, por ejemplo, con vapor de agua o aire caliente. Por ejemplo, se puede inyectar caucho semisólido en un molde. A continuación el caucho semisólido se reticula en un caucho completamente curado y al mismo tiempo se forma la unión con el sustrato.

Son deseables ciertos requisitos de curado. Esto incluye, la facilidad de procesamiento, la estabilidad (por ejemplo, evitar la sedimentación), la facilidad de aplicación, el secado rápido (permitir la manipulación sin contaminarse), buenas propiedades humectantes, y buenas resistencias de curado. El curado se debe conseguir independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se debe apreciar que algunos cauchos son materiales mezclados y por consiguiente es deseable que se consiga un buen curado con dichos materiales mezclados. De forma conveniente se consigue un curado consistente con diversos parámetros de procesamiento. También es deseable su durabilidad. Por ejemplo, una junta de caucho/metal debe ser duradera bajo una tensión mecánica relativamente alta, por ejemplo, bajo alta presión e incluso si se expone a una atmósfera agresiva, por ejemplo, un líquido caliente tal como aceite.

Cabe señalar que la resistencia a la unión de las composiciones adhesivas anteriormente mencionadas puede variar dependiendo de la naturaleza química del sustrato polimérico o elastomérico. En particular, la mayoría de los adhesivos para aplicaciones de unión de polímero a metal presentan una fuerza de unión insuficiente cuando se usan para unir sustratos elastoméricos polares tales como caucho de nitrilo butadieno (NBR), caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno a sustratos metálicos.

En vista de los posibles efectos medioambientales perjudiciales planteados por la presencia de compuestos que contienen isocianato y/o que contienen nitroso, también sería deseable proporcionar adhesivos de una sola cubierta adecuados para su uso en aplicaciones de unión de polímero a metal, en la que dichos adhesivos presenten una buena fuerza de unión sin que comprendan cantidades importantes de compuestos que contienen isocianato y/o que contienen nitroso.

Así, aún existe la necesidad de nuevos adhesivos respetuosos con el medio ambiente que sean eficaces para la unión de materiales elastoméricos polares a diferentes sustratos.

El adhesivo de la presente invención se puede usar para la unión de sustratos poliméricos, tales como sustratos elastoméricos a cualquiera de una amplia variedad de materiales útiles, que incluyen por ejemplo elastómeros, materiales no elastoméricos pero flexibles, tales como por ejemplo tejidos o películas, y materiales rígidos tales como plásticos, plásticos de ingeniería, madera, vidrio y metal.

El adhesivo de la presente invención es adecuado en particular para la unión de sustratos poliméricos tales como sustratos elastoméricos a sustratos metálicos o de vidrio, en el que el adhesivo se usa preferentemente para la unión de materiales elastoméricos polares, tales como cauchos de nitrilo butadieno (NBR), cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos a sustratos metálicos.

El adhesivo de acuerdo con la presente invención comprende

- i) al menos una poliolefina halogenada;
- ii) al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal;
- iii) al menos un bis-silano; y
- iv) opcionalmente al menos un disolvente orgánico.

En otro aspecto la presente invención se refiere a un proceso para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas de:

- a) suministro de un adhesivo de la presente invención;
- b) aplicación del adhesivo a al menos una parte de la superficie del primer sustrato; y
- c) puesta en contacto de dicha superficie del primer sustrato con una superficie de un segundo sustrato, a la cual se le aplica opcionalmente el adhesivo, en condiciones de calor y presión suficientes para crear una unión adhesiva entre los dos sustratos.

La invención también se refiere al uso de un adhesivo de la invención para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, en el que un sustrato es un sustrato elastomérico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo que comprende al menos dos sustratos unidos entre sí mediante el producto curado del adhesivo de la presente invención.

Las expresiones "elastómero", "sustrato elastomérico" o "material elastomérico" se usan indistintamente en la presente invención. Las expresiones se refieren preferentemente a un material que puede experimentar una elongación sustancial y que posteriormente vuelve a sus dimensiones originales aproximadas después de liberar la tensión que alarga el material. Más preferentemente, el sustrato elastomérico tiene una deformación permanente inferior al 50 %, tal como inferior al 30 % o inferior al 10 % después de un minuto cuando se recupera de una deformación del 100 % aplicada durante un minuto a una temperatura de 22 °C.

En una realización el elastómero o sustrato elastomérico se selecciona entre cauchos naturales o sintéticos, en el que el adhesivo de la presente invención es adecuado en particular para la unión de cauchos polares, tales como

cauchos de nitrilo butadieno (NBR), cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno a sustratos rígidos, tales como sustratos metálicos.

5 El adhesivo de la presente invención preferentemente es un adhesivo de un solo componente, que significa, que uno o más epoxisilanos y uno o más bis-silanos se mezclan con una o más poliolefinas halogenadas antes de su uso.

10 Los componentes anteriormente mencionados preferentemente se mezclan en presencia de al menos un disolvente orgánico de la presente invención. Es ventajoso formular el adhesivo de la presente invención como un sistema de una pieza, debido a que dichos sistemas se aplican fácilmente a sustratos en una sola etapa usando técnicas convencionales, tal como pulverización, laminado o inmersión.

15 El adhesivo de la presente invención preferentemente es estable durante su almacenamiento, que significa que la formulación adhesiva permanece homogénea, como se determina mediante inspección visual no amplificada, cuando se almacena durante un periodo de al menos 1 día aproximadamente a 22 °C en un contenedor sellado.

El adhesivo de la presente invención comprende al menos una poliolefina halogenada, que preferentemente actúa como agente de formación de película.

20 Las poliolefinas halogenadas usadas en el adhesivo de la presente invención tienen estructuras que son idénticas a las de poliolefinas no sustituidas excepto por que al menos un átomo de hidrógeno de la poliolefina está sustituido por un átomo de halógeno. El átomo de halógeno puede ser flúor, cloro, bromo, yodo, o una de sus mezclas. La cantidad de halógeno preferentemente puede oscilar entre el 5 y el 95 % en peso, más preferentemente entre el 55 y el 90 % en peso, cada una de ellas en base al peso total de la poliolefina halogenada.

25 El adhesivo de la presente invención presenta una resistencia a la unión particularmente buena y unas características de formación de película particularmente buenas cuando el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la poliolefina halogenada se encuentra preferentemente en el intervalo de 80.000 g/mol a 600.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 100.000 g/mol a 500.000 g/mol, y en particular preferentemente en el intervalo de 200.000 g/mol a 400.000 g/mol.

30 En la presente invención, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de la poliolefina halogenada preferentemente se determina mediante cromatografía de permeación de gel ("GPC") usando patrones de poliestireno para su calibración.

35 La poliolefina halogenada puede ser un homopolímero o un copolímero de dos o más monómeros diferentes. La poliolefina halogenada puede comprender una o más  $\alpha$ -olefinas en forma polimerizada, en la que las  $\alpha$ -olefinas preferidas incluyen  $\alpha$ -olefinas  $C_2$ - $C_{20}$ , tales como  $\alpha$ -olefinas  $C_2$ - $C_{12}$ , tal como etileno, propileno, butileno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, penteno, hepteno, noneno, 4-metil-penteno-1,3-metil-1-penteno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno, y 5-etil-1-noneno. En la clase de poliolefinas halogenadas también están incluidos los polímeros a base de caucho natural y polímeros a base de caucho sintético tales como, por ejemplo, poliisopreno, polibutadieno, polímeros de aductos de butadieno y dienos cíclicos conjugados, copolímeros de butadieno y estireno, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, y sus diversos copolímeros.

45 Las poliolefinas halogenadas adecuadas incluyen poliolefinas bromadas, poliolefinas cloradas, y poliolefinas mixtas sustituidas con halógeno que comprenden dos o más tipos de átomos de halógeno diferentes, tales como bromo y cloro.

50 Las propiedades de unión y de estabilidad del adhesivo de la presente invención se pueden mejorar cuando la poliolefina halogenada se selecciona entre poliolefinas cloradas o sus derivados. El término "poliolefina cloradas", como se usa en la presente invención, se refiere a polímeros olefínicos, en los que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de cloro.

55 Para mejorar adicionalmente las propiedades de unión del adhesivo de la invención se pueden emplear poliolefinas cloradas que tienen un contenido de cloro de al menos el 40 % en peso, en el que es deseable que el contenido de cloro oscile entre el 55 y el 90 % en peso, más preferentemente entre el 60 y el 80 % en peso, en particular preferentemente entre el 65 y el 75 % en peso, cada uno de ellos en base a la cantidad total de la poliolefina clorada.

60 Es ventajoso usar poliolefinas cloradas que tengan el contenido de cloro anteriormente mencionado en los adhesivos de la presente invención debido a que los adhesivos resultantes presentan un comportamiento particularmente bueno cuando se usan para unir sustratos elastoméricos polares, tales como cauchos de nitrilo butadieno (NBR), cauchos de nitrilo butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno a sustratos metálicos.

65 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de las poliolefinas cloradas preferentemente se encuentra en el intervalo de 80.000 g/mol a 600.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 100.000 g/mol a 500.000 g/mol, y en

particular preferentemente en el intervalo de 200.000 g/mol a 400.000 g/mol, en el que el peso molecular promedio en peso se determina como se ha descrito anteriormente.

5 Las poliolefinas cloradas adecuadas incluyen copolímeros clorados de propileno y/o etileno, que pueden comprender comonomeros adicionales, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, o 1-octeno.

10 Derivados representativos de poliolefinas cloradas incluyen polímeros que comprenden unidades de repetición a base de propileno y/o etileno que están funcionalizados por injerto mediante anhídridos insaturados, tales como anhídrido maleico, o que se modifican incorporando uno o más monómeros etilénicos insaturados, por ejemplo, monómeros de acrilato o metacrilato, macromonómeros, organosilanos vinil funcionales, y/o polímeros de polidieno etilénicos terminales líquidos.

15 En una realización preferida particular, la poliolefina clorada es un homopolímero de polipropileno clorado o un homopolímero de polietileno clorado.

Las poliolefinas cloradas son conocidas en la técnica y están disponibles en el mercado en diversas empresas, incluyendo Nippon Paper, Tokio, Japón, con la designación Superchlon; Eastman Chemical Company, Kingsport, TN con la designación CPO; y Toyo Kasei Kogyo Company, Ltd., Osaka, Japón con la designación Hardlen.

20 En una realización alternativa de la presente invención, la poliolefina halogenada se selecciona entre poliolefinas halosulfonadas. El término "poliolefinas halosulfonadas", como se usa en la presente invención, se refiere a polímeros en los que algunos átomos de hidrógeno se han sustituido por átomos de halógeno y en los que algunos otros átomos de hidrógeno se han sustituido por grupos de haluro de sulfonilo, que tiene la fórmula química  $SO_2X$ , en la que X es un átomo de halógeno.

25 El adhesivo de la presente invención puede comprender cualquier mezcla o combinación de las poliolefinas halogenadas anteriormente mencionadas. En el adhesivo de la invención puede haber presentes una o más poliolefinas halogenadas para proporcionar propiedades de película adecuadas en una cantidad en el intervalo del 1 al 30 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 3 al 20 % en peso, y en particular preferentemente en una cantidad del 7 al 15 % en peso, cada una de ellas en base al peso total del adhesivo de la presente invención.

30 Si la poliolefina halogenada se selecciona entre poliolefinas cloradas, se prefiere que la poliolefina clorada esté presente en una cantidad en el intervalo del 1 aproximadamente al 30 % en peso aproximadamente, más preferentemente en una cantidad del 3 aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente, y en particular preferentemente en una cantidad del 7 aproximadamente al 15 % en peso aproximadamente, cada una de ellas en base al peso total del adhesivo de la presente invención.

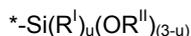
35 El adhesivo de la presente invención además comprende al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal (de aquí en lo sucesivo denominado epoxisilano).

40 El uso de epoxisilanos en el adhesivo de la presente invención es esencial, debido a que la utilización de otras resinas epoxi, tales como resinas epoxi que no tienen grupos alcoxi silano terminales, puede dar lugar a una reducción significativa en el rendimiento de unión del adhesivo resultante, en especial en lo que respecta al curado por calor y el post-curado de la unión formada.

45 El término "epoxisilano", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi y al menos un grupo alcoxi silano terminal por molécula. De forma deseable, los epoxisilanos contemplados para su uso en el adhesivo de la presente invención se seleccionan entre compuestos que tienen un único grupo epoxi y un único grupo alcoxi silano terminal por molécula.

50 El término "grupo alcoxi silano terminal", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo funcional en un extremo de la molécula, en el que dicho grupo funcional comprende exactamente un átomo de silicio, en el que al menos un resto alcoxi está unido al átomo de silicio del grupo alcoxi silano terminal. Se puede apreciar que el epoxisilano también puede estar unido a un material portador, tal como un vehículo de sílice.

55 En una realización de la presente invención, el grupo alcoxi silano terminal del epoxisilano está representado mediante la fórmula



60 en la que u es 0, 1 o 2, cada  $R^I$  se selecciona independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo o acilo y cada  $R^{II}$  se selecciona independientemente entre alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo o acilo. En una realización preferida particular u es 0 y  $R^{II}$  se selecciona entre alquilo, en la que grupos alquilo preferidos incluyen metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

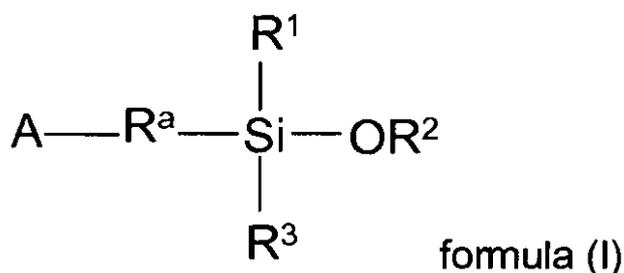
65

Grupos alcoxi silano terminales adecuados incluyen grupos trimetoxisilano, trietoxisilano, tri-n-propoxisilano y/o triisopropoxisilano.

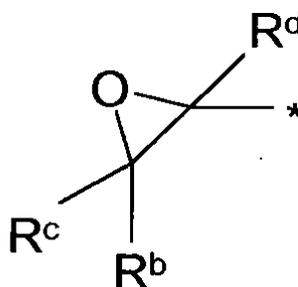
5 Para reforzar las propiedades de unión del adhesivo de la presente invención, es ventajoso que el epoxisilano, que se usa en el adhesivo de la presente invención, sea un compuesto no polimérico, que significa que el peso molecular de dicho epoxisilano preferentemente es inferior a 1000 g/mol, más preferentemente inferior a 750 g/mol, y en particular preferentemente inferior a 500 g/mol.

10 El epoxisilano contemplado para su uso en la práctica de la presente invención puede ser un monosilano. El término "monosilano", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos de silano que tienen exactamente un átomo de silicio por molécula, en el que se prefieren los monosilanos cuando hay tres restos alcoxi unidos al átomo de silicio.

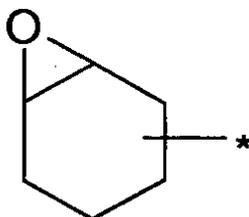
15 Epoxisilanos adecuados se pueden representar mediante la fórmula (I)



20 en la que  $R^a$  es un grupo de enlace divalente, que comprende de 1 a 24, preferentemente de 2 a 20 y más preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono,  $R^1$  y  $R^3$  independientemente entre sí se seleccionan entre alquilo  $C_{1-24}$ , tal como alquilo  $C_{1-5}$ , alquenilo  $C_{2-24}$ , alcoxilo  $C_{1-24}$  o acilo  $C_{3-24}$ , y  $R^2$  se selecciona entre alquilo  $C_{1-24}$ , tal como alquilo  $C_{1-5}$  o acilo  $C_{3-24}$ , y A es



25 en la que  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo  $C_{1-6}$ ; o

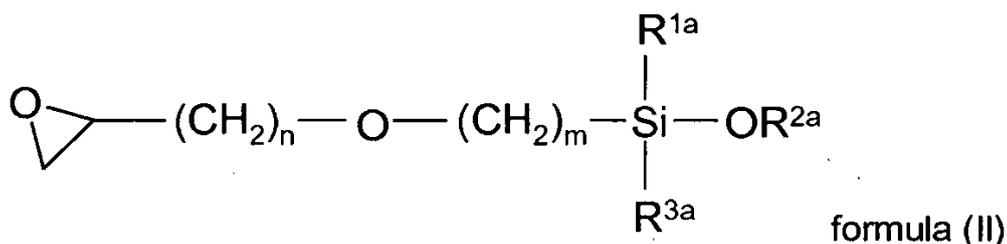


30 De forma deseable  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  son hidrógeno.

El grupo de enlace divalente  $R^a$  puede ser un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 24, preferentemente de 2 a 20, y más preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono. Dicho grupo alquileo puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado entre oxígeno, azufre o nitrógeno.

35 Además se prefiere que  $R^1$  y  $R^3$  de fórmula (I) independientemente entre sí se seleccionen entre alcoxilo  $C_{1-5}$ , tal como metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi, y/o  $R^2$  de fórmula (I) sea alquilo  $C_{1-5}$ , tal como metilo, etilo, n-propilo o isopropilo. Más preferentemente  $R^1$  y  $R^3$  de fórmula (I) se seleccionan ambos entre metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi y  $R^2$  de fórmula (I) es metilo, etilo, n-propilo o isopropilo.

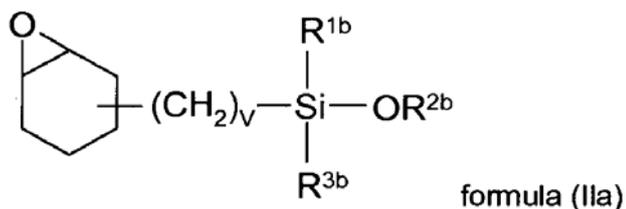
40 Epoxisilanos preferidos en particular están representados por la fórmula (II)



en la que n es un número entero de 1 a 10, m es un número entero de 0 a 14, R<sup>1a</sup> y R<sup>3a</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-5</sub>, alquenilo C<sub>2-24</sub>, alcoxilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>, y R<sup>2a</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-5</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>. De forma deseable, n es 1, 2 o 3 y/o m es 2, 3 o 4, en la que se prefiere en particular que n sea 1 y m sea 3.

Además se prefiere que R<sup>1a</sup> y R<sup>3a</sup> de fórmula (II) independientemente entre sí se seleccionen entre alcoxilo C<sub>1-5</sub>, tal como metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi, y/o R<sup>2a</sup> de fórmula (II) sea alquilo C<sub>1-5</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo o isopropilo. Más preferentemente R<sup>1a</sup> y R<sup>3a</sup> de fórmula (II) se seleccionan ambos entre metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi y R<sup>2a</sup> de fórmula (II) es metilo, etilo, n-propilo o isopropilo.

Otro epoxisilano preferido en particular contemplado para su uso en la práctica de la presente invención está representado por la fórmula (IIa)



en la que v es un número entero de 1 a 10, R<sup>1b</sup> y R<sup>3b</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-5</sub>, alquenilo C<sub>2-24</sub>, alcoxilo C<sub>1-24</sub>, tal como alcoxilo C<sub>1-5</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>, y R<sup>2b</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-5</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>. De forma deseable, v es 1, 2 o 3.

Además se prefiere que R<sup>1b</sup> y R<sup>3b</sup> de fórmula (IIa) independientemente entre sí se seleccionen entre alcoxilo C<sub>1-5</sub>, tal como metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi, y/o R<sup>2b</sup> de fórmula (IIa) sea alquilo C<sub>1-5</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo o isopropilo. Más preferentemente R<sup>1b</sup> y R<sup>3b</sup> de fórmula (IIa) se seleccionan ambos entre metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi y R<sup>2a</sup> de fórmula (IIa) es metilo, etilo, n-propilo o isopropilo.

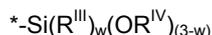
En una realización de la presente invención el epoxisilano se selecciona entre 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano (GLYEO), 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-butoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-butoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-etoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-n-propoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-iso-propoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltrimetoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-etoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-n-propoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-iso-propoxisilano y sus combinaciones.

Los epoxisilanos anteriormente mencionados son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado en diversas empresas, que incluyen Evonik Industries AG, Wacker Chemie AG, Shin-Etsu Chemical y Gelest Inc. En el adhesivo de la presente invención se puede usar un único epoxisilano o una mezcla de dos o más epoxisilanos.

Para garantizar una adhesión suficiente al sustrato, en particular a sustratos metálicos, es deseable que haya presentes uno o más epoxisilanos en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 2 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 0,75 al 1,25 % en peso, cada una de ellas en base a la cantidad total del adhesivo de la presente invención.

El adhesivo de la presente invención además puede comprender al menos un bis-silano. El término "bis-silano", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos de silano que tienen exactamente dos átomos de silicio por molécula, en el que los dos átomos de silicio están unidos entre sí mediante un grupo de enlace divalente y cada átomo de silicio lleva tres sustituyentes adicionales, en el que al menos uno de los tres sustituyentes adicionales es un resto alquilo o alcoxi. En consecuencia, el bis-silano usado en el adhesivo de la presente invención comprende dos grupos de organosililo terminales. A condición de que el bis-silano contemplado para su uso en el adhesivo de la presente invención comprenda al menos un grupo alcoxi silano terminal, como se ha definido anteriormente, dicho bis-silano no comprende al menos un grupo epoxi.

En una realización de la presente invención, el grupo de organosililo terminal del grupo bis-silano está representado mediante la fórmula



en la que w es 0, 1, 2 o 3, preferentemente w es 3, cada R<sup>III</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo o acilo y cada R<sup>IV</sup> se selecciona independientemente entre alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo o acilo. En una realización particular w es 0 y R<sup>IV</sup> se selecciona entre alquilo, en el que grupos alquilo preferidos incluyen metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

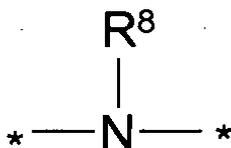
Para reforzar las propiedades de unión del adhesivo de la presente invención, es ventajoso que el bis-silano, que se usa en el adhesivo de la presente invención, sea un compuesto no polimérico, que significa que el peso molecular de dicho bis-silano preferentemente es inferior a 1000 g/mol, más preferentemente inferior a 750 g/mol, y en particular preferentemente inferior a 500 g/mol.

Los bis-silanos adecuados contemplados para su uso en el adhesivo de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula (III)

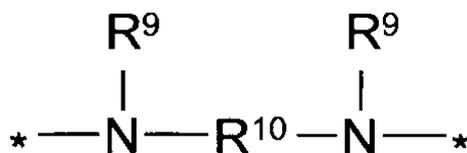


en la que p es de 0 a 3, q es de 0 a 3, B representa un grupo de enlace divalente que comprende de 1 a 24 átomos de carbono y al menos un heteroátomo seleccionado entre N, S u O, cada R<sup>4</sup> y cada R<sup>6</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, alquenilo C<sub>2-24</sub>, alcoxilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>, y cada R<sup>5</sup> y cada R<sup>7</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>.

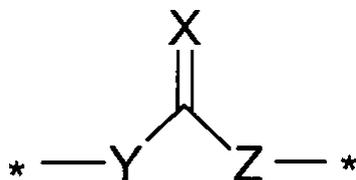
Se consiguen buenas propiedades de unión y secado particulares cuando el grupo de enlace divalente B de fórmula (III) comprende uno de los siguientes elementos estructurales:



en la que R<sup>8</sup> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub>;

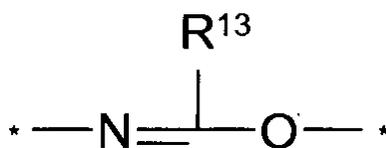


en la que R<sup>9</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub> y R<sup>10</sup> se selecciona entre alquileno C<sub>1-24</sub> o arileno C<sub>6-18</sub>; o



en la que Y se selecciona entre O, S, y -NR<sup>11</sup>-, Z se selecciona entre O, S, y -NR<sup>12</sup>-, en la que R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno o alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub>; X se selecciona entre O o S, a condición de que Y y Z no sean ambos O o S. Preferentemente Y es NH, Z es NH y X es O.

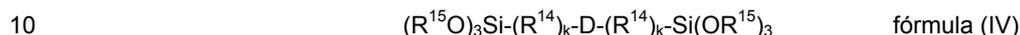
En una realización alternativa el grupo de enlace divalente B de fórmula (III) comprende el siguiente elemento estructural:



en la que R<sup>13</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>.

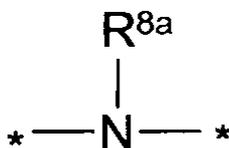
5 Los bis-silanos preferidos incluyen aquellos que tienen dos grupos sililo trisustituídos. Los sustituyentes se pueden seleccionar individualmente entre alcoxi C<sub>1-24</sub>, ariloxi C<sub>6-18</sub> y aciloxi C<sub>2-24</sub>.

Los bis-silanos adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos de fórmula (IV)



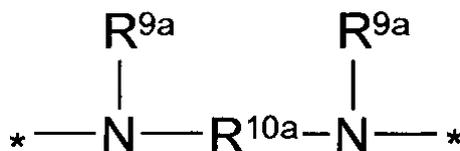
en la que k es 0 o 1, cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub> o acilo C<sub>1-4</sub> y cada R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre alquileno C<sub>1-6</sub> o arileno C<sub>6-12</sub>, y D se selecciona entre uno de los siguientes grupos divalentes:

15



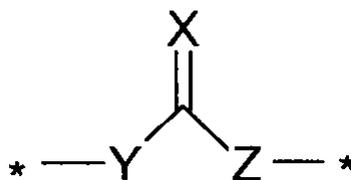
en la que R<sup>8a</sup> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub>;

20



en la que cada R<sup>9a</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub> y R<sup>10a</sup> se selecciona entre alquileno C<sub>1-24</sub> o arileno C<sub>6-18</sub>;

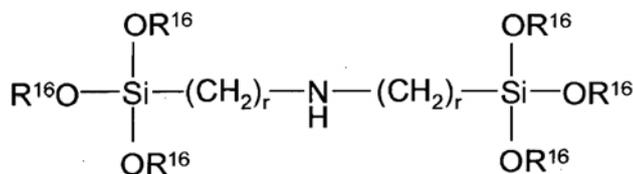
25



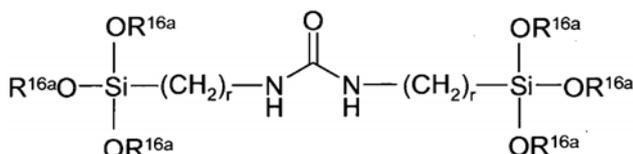
en la que Y se selecciona entre O, S, y -NR<sup>11a</sup>-, Z se selecciona entre O, S, y -NR<sup>12a</sup>-, en la que R<sup>11a</sup> y R<sup>12a</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno o alquilo C<sub>1-24</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub>, y X se selecciona entre O o S, a condición de que Y y Z no sean ambos O o S. Preferentemente Y es NH, Z es NH y X es O.

30

Ejemplos de bis-silanos adecuados para su uso en los adhesivos de la presente invención incluyen



35 en la que r es de 1 a 10, tal como de 1 a 4 y R<sup>16</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-4</sub> o acilo C<sub>1-4</sub>, y/o



en la que r es de 1 a 10, tal como de 1 a 4 y R<sup>16a</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-4</sub> o acilo C<sub>1-4</sub>.

En una realización de la presente invención el bis-silano se selecciona entre bis-(trimetoxisililetil)amina, bis-(trietoxisililetil)amina, bis-(tri-n-propoxisililetil)amina, bis-(tri-iso-propoxisililetil)amina, bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina, bis-(tri-n-propoxisililpropil)amina, bis-(tri-iso-propoxisililpropil)amina, bis-(trimetoxisililetil)urea, bis-(trietoxisililetil)urea, bis-(tri-n-propoxisililetil)urea, bis-(tri-iso-propoxisililetil)urea, bis-(trimetoxisililpropil)urea, bis-(trietoxisililpropil)urea, bis-(tri-n-propoxisililpropil)urea, bis-(tri-iso-propoxisililpropil)urea, y/o sus combinaciones. Preferentemente en la presente invención se usan bis-(trimetoxisililpropil)urea y/o bis-(trimetoxisililpropil)amina, aunque también se pueden usar otros bis-silanos.

Otros bis-silanos deseables incluyen N,O-bis(trimetilsilil)acetamida, N,O-bis(trietilsilil)acetamida, 1,3-bis(trimetilsilil)urea, 1,3-bis(trietilsilil)urea, 1,3-bis(trimetilsilil)tiourea, 1,3-bis(trietilsilil)tiourea, y/o sus mezclas.

Los bis-silanos anteriormente mencionados son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado en diversas empresas, que incluyen Evonik Industries AG, Wacker Chemie AG, Shin-Etsu Chemical y Gelest Inc.

En el adhesivo de la presente invención se puede usar un único bis-silano o una mezcla de dos o más bis-silanos.

Es deseable que haya presente uno o más bis-silanos en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,15 al 1 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 0,2 al 0,4 % en peso, cada una de ellas en base a la cantidad total del adhesivo de la presente invención.

Al usar una combinación de las poliolefinas halogenadas, epoxisilanos y bis-silanos anteriormente mencionados en los adhesivos de la presente invención, las propiedades de unión de elastómero a metal de los adhesivos de la invención se mejoran significativamente sobre una formulación adhesiva comparable de la técnica anterior, que no comprenda dicha combinación sinérgica. Además, se mejoran las propiedades de revestimiento del adhesivo de la presente invención sobre una formulación adhesiva comparable de la técnica anterior. Los adhesivos convencionales normalmente requieren un periodo de secado a temperaturas elevadas después de su aplicación a sustratos, tales como sustratos metálicos. En contraste a esto, los adhesivos de la presente invención se pueden secar a 22 °C en cortos periodos de tiempo y el revestimiento resultante es duro y no pegajoso. Por lo tanto, es posible pre-revestir y almacenar diferentes sustratos, tales como sustratos metálicos, y usar directamente estos sustratos pre-revestidos posteriormente en operaciones de unión.

El adhesivo de la presente invención puede comprender de forma ventajosa uno o más de los epoxisilanos anteriormente mencionados en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 2 % en peso, y en particular preferentemente en una cantidad del 0,75 al 1,25 % en peso y uno o más de los bis-silanos anteriormente mencionados en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,15 al 1 % en peso, y en particular preferentemente en una cantidad del 0,2 al 0,4 % en peso, en el que cada cantidad se basa en la cantidad total del adhesivo de la presente invención.

Se forma una unión duradera particular de elastómero a metal mediante el producto curado del adhesivo de la presente invención, cuando dicho adhesivo comprende el epoxisilano y el bis-silano en una relación ponderal de 1:0,2 a 1:0,8, preferentemente en una relación ponderal de 1:0,3 a 1:0,7.

La relación ponderal de epoxisilano a bis-silano, como se usa en el presente documento, se refiere a la relación ponderal de la cantidad total de todos los epoxisilanos a la cantidad total de todos los bis-silanos presentes en el adhesivo de la presente invención.

El rendimiento de unión del adhesivo de la presente invención se puede mejorar adicionalmente mediante el uso de las siguientes combinaciones de epoxisilanos y bis-silanos:

- 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)urea;
- 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)urea;
- 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)urea;
- 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano y bis-(trimetoxisililpropil)urea.

Se consiguen rendimientos de unión particularmente buenos cuando las siguientes combinaciones de epoxisilanos y bis-silanos se usan en las cantidades proporcionadas, en las que cada cantidad se basa en la cantidad total del adhesivo de la presente invención:

- del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)urea;
- 5 – del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)urea;
- 10 – del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)urea;
- del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)amina;
- 15 – del 0,5 al 2 % en peso de 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano y del 0,15 al 1 % en peso de bis-(trimetoxisililpropil)urea.

20 El epoxisilano y el bis-silano usados en la presente invención preferentemente son componentes libres y móviles del adhesivo de la presente invención, que significa que dichos compuestos de silano no están inmovilizados sobre un material portador, tal como una superficie sólida. No obstante, para aplicaciones específicas puede ser deseable que el epoxisilano y/o el bis-silano usados en la presente invención esté(n) inmovilizado(s) sobre un material portador, tal como una superficie sólida.

25 Los adhesivos de la presente invención se pueden preparar por medios convencionales. Para comodidad de aplicación, los componentes del adhesivo de la invención se pueden dispersar o disolver en un vehículo líquido, tal como un disolvente orgánico o una mezcla de diferentes disolventes orgánicos. Una vez que se ha aplicado el adhesivo, el vehículo líquido se evapora.

30 En una realización, el adhesivo de la presente invención comprende al menos un disolvente orgánico como vehículo líquido. El disolvente orgánico puede comprender agua o disolventes miscibles con el agua, en el que se prefiere que la cantidad de agua en el disolvente orgánico sea inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso, y en particular preferentemente inferior al 0,1 % en peso, cada una de ellas en base a la cantidad total del disolvente orgánico.

35 Dependiendo de la cantidad de agua presente en el disolvente orgánico, es posible que el epoxisilano y/o el bis-silano usados en la presente invención se encuentren parcial o completamente hidrolizados.

40 Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos halogenados tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, y diclorobenceno; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como tricloroetileno, percloroetileno, y dicloruro de propileno; cetonas tales como metiletilcetona, y metilisobutilcetona; éteres, naftas, etc., incluyendo mezclas de dichos disolventes.

45 Los disolventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno, orto- y para-clorotolueno, opcionalmente en combinación con tetracloroetileno.

50 El adhesivo de la presente invención puede comprender cualquier mezcla de los disolventes orgánicos anteriormente mencionados, en el que se prefieren mezclas de al menos un disolvente aromático y al menos un disolvente no aromático para garantizar que se forme una película seca y no pegajosa. La cantidad de disolvente orgánico empleado preferentemente se encuentra en el intervalo del 50 aproximadamente al 90 % en peso aproximadamente, más preferentemente en el intervalo del 60 aproximadamente al 80 % en peso aproximadamente, y en particular preferentemente en el intervalo del 65 aproximadamente al 75 % en peso aproximadamente, cada una de ellas en base a la cantidad del adhesivo de la invención.

55 Los adhesivos de la presente invención además pueden comprender cualquier aditivo usado convencionalmente en una formulación adhesiva que sea adecuado para su uso en aplicaciones de unión de polímero a metal, por ejemplo, de elastómero a metal, tal como de caucho a metal.

60 Ejemplos ilustrativos de dichos aditivos incluyen negros de carbono de refuerzo; cargas tales como carbonatos de calcio, tizas, talcos, sílices u óxidos metálicos; sistemas acelerantes; retardantes de la vulcanización; promotores tales como óxido de zinc o ácido esteárico; plastificantes tales como aceites minerales aromáticos, parafínicos, nafténicos y sintéticos; agentes protectores frente a la luz; agentes protectores frente al ozono; adyuvantes de procesamiento, azufre y/o cualquiera de sus combinaciones.

Normalmente estos aditivos pueden estar presentes a una cantidad del 0,1 aproximadamente al 80 % en peso aproximadamente, más preferentemente en una cantidad del 0,1 aproximadamente al 40 % en peso aproximadamente, cada una de ellas en base a la cantidad total del adhesivo de la presente invención.

Una formulación típica del adhesivo de la presente invención está constituida por o comprende, en base a la

5

- i) del 1 al 30 % en peso de al menos una poliolefina halogenada;
- ii) del 0,2 al 5 % en peso de al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal;
- iii) del 0,1 al 2 % en peso de al menos un bis-silano; y
- iv) del 40 al 90 % en peso de al menos un disolvente orgánico;
- v) del 0 al 50 % en peso de al menos un aditivo.

10

Otra formulación típica del adhesivo de la presente invención está constituida por o comprende, en base a la cantidad total de adhesivo:

15

- i) del 1 al 30 % en peso de al menos una poliolefina clorada;
- ii) del 0,2 al 5 % en peso de al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal seleccionado del grupo constituido por 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-butoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-butoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-tietoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-n-propoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-iso-propoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltrimetoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-tietoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-n-propoxisilano, y gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-iso-propoxisilano;
- iii) del 0,1 al 2 % en peso de al menos un bis-silano; y
- iv) del 40 al 90 % en peso de al menos un disolvente orgánico;
- v) del 0 al 50 % en peso de al menos un aditivo.

20

25

Una formulación típica adicional del adhesivo de la presente invención está constituida por o comprende, en base a la cantidad total del adhesivo:

30

- i) del 1 al 30 % en peso de al menos una poliolefina clorada;
- ii) del 0,2 al 5 % en peso de al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal;
- iii) del 0,1 al 2 % en peso de al menos un bis-silano seleccionado del grupo constituido por bis-(trimetoxisililetil)amina, bis-(trietoxisililetil)amina, bis-(tri-n-propoxisililetil)amina, bis-(tri-iso-propoxisililetil)amina, bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina, bis-(tri-n-propoxisililpropil)amina, bis-(tri-iso-propoxisililpropil)amina, bis-(trimetoxisililetil)urea, bis-(trietoxisililetil)urea, bis-(tri-n-propoxisililetil)urea, bis-(tri-iso-propoxisililetil)urea, bis-(trimetoxisililpropil)urea, bis-(trietoxisililpropil)urea, bis-(tri-n-propoxisililpropil)urea, y bis-(tri-iso-propoxisililpropil)urea;
- iv) del 40 al 90 % en peso de al menos un disolvente orgánico;
- v) del 0 al 50 % en peso de al menos un aditivo.

35

40

Otra formulación típica del adhesivo de la presente invención está constituida por o comprende, en base a la cantidad total del adhesivo:

45

- i) del 1 al 30 % en peso de al menos una poliolefina clorada;
- ii) del 0,2 al 5 % en peso de al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal seleccionado del grupo constituido por 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-butoxisilano y 3-glicidiloxipropiltri-iso-butoxisilano;
- iii) del 0,1 al 2 % en peso de al menos un bis-silano seleccionado entre bis-(trimetoxisililpropil)urea y/o bis-(trimetoxisililpropil)amina; y
- iv) del 40 al 90 % en peso de al menos un disolvente orgánico;
- v) del 0 al 50 % en peso de al menos un aditivo.

50

55

Los adhesivos de la presente invención tienen una serie de ventajas. Por ejemplo, los adhesivos se pueden formular como adhesivos de una pieza que se pueden aplicar fácilmente y de forma conveniente a sustratos de modo convencional. Los adhesivos de la presente invención también pueden tener una toxicidad reducida en comparación con otras formulaciones debido a que el adhesivo de la invención se puede formular sin cantidades importantes de compuestos que contienen isocianato y/o que contienen nitroso.

60

En este contexto, se prefiere que el adhesivo de la presente invención se encuentre esencialmente libre de compuestos que contienen nitroso.

El término "compuesto que contiene nitroso", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier compuesto que comprenda al menos un grupo funcional nitroso \*-N=O.

65

El término "esencialmente libre de compuestos que contienen nitroso" significa que el adhesivo de la presente invención comprende menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, más preferentemente menos del 0,01 % en peso, y en particular preferentemente menos del 0,001 % en peso de compuestos que contienen nitroso, cada una de ellas en base a la cantidad total del adhesivo de la invención.

En otra realización, el adhesivo de la presente invención está totalmente libre de compuestos que contienen nitroso.

En una realización adicional, el adhesivo de la presente invención está esencialmente libre de compuestos que contienen isocianato.

El término "compuesto que contiene isocianato" como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier compuesto que comprenda al menos un grupo funcional isocianato \*-NCO.

El término "esencialmente libre de compuestos que contienen isocianato" significa que el adhesivo de la presente invención comprende menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, más preferentemente menos del 0,01 % en peso, y en particular preferentemente menos del 0,001 % en peso de compuestos que contienen isocianato, cada una de ellas en base a la cantidad total del adhesivo de la invención.

También es deseable que la cantidad total de todos los compuestos que contienen isocianato y todos los compuestos que contienen nitroso sea inferior al 1,5 % en peso, preferentemente inferior a 0,15 % en peso, más preferentemente inferior al 0,015 % en peso, y en particular preferentemente inferior al 0,0015 % en peso de compuestos que contienen nitroso, cada una de ellas en base a la cantidad total del adhesivo de la invención.

En otra realización, el adhesivo de la presente invención está totalmente libre de compuestos que contienen isocianato o totalmente libre de compuestos que contienen isocianato y compuestos que contienen nitroso.

Otra ventaja de los adhesivos de acuerdo con la presente invención es que dichos adhesivos se pueden curar para proporcionar una fuerza de unión excelente, especialmente cuando se usan para unir sustratos elastoméricos polares, tales como caucho de nitrilo butadieno (NBR), caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno a sustratos metálicos.

Por ejemplo, en ensayos de unión de caucho a metal para determinar la fuerza de unión del adhesivo de la presente invención se observó un fallo de caucho del 85 al 100 %. Por otra parte, las uniones resultantes tienen una excelente resistencia al agua caliente.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas:

- a) suministro de un adhesivo de la presente invención;
- b) aplicación del adhesivo a al menos una parte de la superficie del primer sustrato; y
- c) puesta en contacto de dicha superficie del primer sustrato con una superficie de un segundo sustrato, a la cual se le aplica opcionalmente el adhesivo, en condiciones de calor y presión suficientes para crear una unión adhesiva entre los dos sustratos.

El primer sustrato y/o el segundo sustrato pueden ser un sustrato metálico, un sustrato de vidrio o un sustrato compuesto de tejidos. De manera alternativa, es posible que el primer sustrato y/o el segundo sustrato comprendan o estén constituidos por un material polimérico, tal como un material elastomérico, como caucho natural o sintético. Los adhesivos preferidos de la presente invención son adhesivos de una cubierta que están adaptados para su utilización para unir polímeros, tales como materiales elastoméricos, a otros sustratos, tales como sustratos metálicos sin el uso de iniciador.

Muchos sustratos diferentes se pueden tratar con el adhesivo descrito en esta invención, y se pueden unir a polímeros, tales como materiales elastoméricos. Estos sustratos incluyen, pero no están limitados a, vidrio, tejidos y/o metales, en el que se prefieren en particular los sustratos metálicos. Los sustratos metálicos preferidos incluyen, pero no están limitados a, zinc, aleaciones de zinc tales como aleaciones de zinc-níquel y zinc-cobalto, sustratos metálicos que tienen revestimientos que contienen zinc o revestimientos que contienen estaño, acero y en particular acero laminado en frío o acero al carbono, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, aleaciones de cobre tales como latón, estaño y aleaciones de estaño y/o cualquiera de sus combinaciones. Antes de la unión, la superficie del sustrato metálico normalmente se limpia de acuerdo con uno o más métodos conocidos en la técnica, tal como desgrasado, granallado y fosfatación con zinc.

Los materiales elastoméricos adecuados se pueden seleccionar entre cauchos naturales o sintéticos. Los cauchos sintéticos adecuados incluyen policloropreno, polibutadieno, neopreno, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de terpolímero

de etileno-propileno, caucho de butilo, caucho de butilo bromado, polietileno alquilado clorosulfonado, cauchos de nitrilo butadieno (NBR), cauchos de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno.

5 Como se ha indicado anteriormente, es una ventaja particular que los adhesivos de la presente invención se puedan usar para la unión de materiales elastoméricos polares a sustratos metálicos.

10 Por tanto, se prefiere que el material elastomérico o sustrato elastomérico se seleccione entre cauchos de nitrilo butadieno (NBR), cauchos de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno y/o cualquiera de sus mezclas o combinaciones.

15 En una realización del proceso de la presente invención, el primer sustrato es un sustrato metálico y/o el segundo sustrato comprende o consiste en un material elastomérico, tal como materiales elastoméricos polares, como caucho de nitrilo butadieno (NBR), caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno y/o cualquiera de sus mezclas o combinaciones.

20 En la etapa b) del proceso de la presente invención, el adhesivo se puede aplicar a al menos una parte de la superficie del primer sustrato, por ejemplo, a al menos una parte de la superficie metálica mediante pulverización, inmersión, cepillado, y/o frotamiento. Después de que se haya aplicado el adhesivo, se prefiere que el revestimiento formado se deje secar. En algunos casos, puede ser deseable precalentar el primer sustrato, tal como el sustrato metálico antes de la aplicación del adhesivo de la presente invención para ayudar en el secado del adhesivo. Se obtienen uniones adhesivas particularmente duraderas cuando el adhesivo de la presente invención se aplica en una cantidad suficiente para formar una película que tiene un espesor de película en el intervalo de 3  $\mu\text{m}$  aproximadamente a 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente, más preferentemente de 6  $\mu\text{m}$  aproximadamente a 12  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

25 A continuación, en la etapa c) del proceso de la presente invención, la superficie del primer sustrato se pone en contacto con la superficie del segundo sustrato, a la cual se le aplica opcionalmente el adhesivo, en condiciones de calor y presión suficientes para crear una unión adhesiva entre los dos sustratos.

30 En una realización preferida de la presente invención, la unión adhesiva entre los dos sustratos se forma en la etapa c) del proceso de la presente invención juntando los dos sustratos a una presión de entre 20 MPa aproximadamente y 200 MPa aproximadamente, preferentemente entre 25 MPa aproximadamente y 50 MPa aproximadamente a una temperatura entre 100  $^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y 200  $^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, preferentemente entre 160  $^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y 190  $^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. El ensamblaje formado preferentemente debe permanecer a la presión y temperatura aplicadas durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 60 minutos aproximadamente, más preferentemente durante un periodo de tiempo de 3 minutos a 20 minutos aproximadamente.

35 Las condiciones de calor y presión suficientes para crear una unión adhesiva entre los dos sustratos pueden variar dependiendo de la composición química del adhesivo de la presente invención y/o dependiendo de la velocidad de vulcanización del sustrato elastomérico. En una realización de la presente invención, el sustrato elastomérico se vulcaniza simultáneamente con la unión a la superficie del sustrato metálico en la etapa c) del proceso de la invención.

40 En una realización alternativa, el sustrato elastomérico ya está vulcanizado antes del proceso de unión, que significa que esencialmente no se produce ninguna vulcanización de los sustratos elastoméricos en la etapa c) del proceso de la presente invención.

En general, es deseable que la unión se consiga durante la vulcanización del sustrato elastomérico.

45 El proceso de la presente invención se puede realizar aplicando un sustrato elastomérico en forma de material semi-fundido a una superficie metálica revestida de adhesivo tal como, por ejemplo, en un proceso de moldeo por inyección. El proceso de la presente invención también se puede realizar utilizando moldeo por compresión, moldeo por transferencia o técnicas de curado en autoclave. Después de que el proceso se haya completado, se forma un ensamblaje unido, en el que el material elastomérico completamente vulcanizado está unido a un sustrato metálico mediante el producto curado del adhesivo de la invención.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención es un artículo que comprende al menos dos sustratos unidos juntos mediante el producto curado del adhesivo de la presente invención.

50 El artículo de la presente invención preferentemente es un ensamblaje unido que comprende al menos un sustrato metálico unido a al menos un sustrato elastomérico mediante el producto curado del adhesivo de la invención, en el que el sustrato elastomérico preferentemente se selecciona entre caucho de nitrilo butadieno (NBR), caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno.

65 El artículo o ensamblaje unido de la presente invención está listo para su uso en una aplicación final que incluye, pero no está limitada a, un soporte de motor, un amortiguador, o correas.

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de un adhesivo de la presente invención para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, en el que un sustrato es un sustrato elastomérico.

5 En una realización preferida, el adhesivo de la presente invención se usa para la unión de un sustrato metálico a un sustrato polimérico. Más preferentemente, el adhesivo de la presente invención se usa para la unión de un sustrato metálico a un sustrato elastomérico, en el que los sustratos elastoméricos preferidos se seleccionan entre sustratos elastoméricos polares. Más arriba se describen sustratos metálicos adecuados y sustratos poliméricos, sustratos elastoméricos, y sustratos elastoméricos polares adecuados.

10

## EJEMPLOS

### A. Preparación de muestra

15 Las formulaciones adhesivas se prepararon combinando los ingredientes listados en una mezcla disolvente de acetato de metoxipropilo y xileno.

20 Los sustratos metálicos (acero al carbono, 10,2 × 2,5 cm de tamaño) se prepararon retirando toda contaminación de su superficie, tal como grasa de aceite y óxido. Las formulaciones adhesivas se aplicaron sobre las superficies del metal a un espesor de película de 8 µm usando un aplicador (diámetro de la boquilla de 2 mm, 3,5 hPa de presión de aire; distancia aproximada 50 cm), en la que se cubrió un área superficial de 6,45 cm<sup>2</sup> con el adhesivo. Después de que se hubo formado un revestimiento delgado y uniforme sobre los sustratos metálicos, los sustratos metálicos revestidos se secaron a 22 °C durante 20 minutos.

25 Los sustratos metálicos revestidos formados a continuación se unieron a Vamac sin DOTG o HNBR (sustratos elastoméricos) mediante moldeo por inyección de los sustratos metálicos sobre los sustratos metálicos revestidos a una presión de > 5 MPa a una temperatura de 160 °C durante 12 minutos. El ensamblaje formado se enfrió a 20 °C y se determinó una fuerza de unión inicial como se describe a continuación. Mediante la exposición adicional del ensamblaje anteriormente mencionado a una temperatura de 175 °C durante 4 horas, se completó la reacción de vulcanización del sustrato elastomérico y se determinó la fuerza de unión después del curado del ensamblaje completamente vulcanizado como se describe a continuación.

30

### B. Métodos de ensayo

35 Fuerza de unión inicial

Las partes unidas se destruyeron de acuerdo con el ensayo ASTM D429 – Método B. Las partes unidas se sometieron a ensayo para el desprendimiento con un ángulo de desprendimiento de 45° usando un instrumento Instron 5567A. Los ensayos se realizaron a 22 °C con una velocidad de ensayo de 50 mm/min.

40

Fuerza de unión después del curado

Después de 4 horas a 175 °C, el ensamblaje formado se dejó enfriar a 20 °C y a continuación se determinó la fuerza de unión después del curado de acuerdo con el ensayo ASTM D 429 – Método B como se ha descrito anteriormente.

45

Ensayo de tensión en agua hirviendo

El ensamblaje formado se sometió a tensión a un ángulo de 90° usando un peso de 2 kg unido al sustrato elastomérico. A continuación, el ensamblaje sometido a tensión se puso en agua hirviendo durante un periodo prolongado para evaluar durante cuánto tiempo el ensamblaje puede soportar las condiciones antes de que se produzca el fallo. Los detalles de los ensayos de tensión en agua hirviendo se pueden encontrar en "Handbook of rubber bonding", Smithers Rapra Press, Bryan Crowther, capítulo 3.8, páginas 110-112.

50

### C. Formulaciones adhesivas y rendimiento de unión

55

En los siguientes ejemplos de la Tabla 1 y 2, se proporcionan una serie de formulaciones adhesivas en base al porcentaje en peso. Las formulaciones adhesivas se evaluaron para el rendimiento de unión sobre sustratos elastoméricos polares, tales como Vamac sin N'N-di-orto-tolil guanidina (DOTG) o HNBR.

60

Tabla 1: Fuerzas de unión inicial y después del curado sobre Vamac sin DOTG

Ingrediente	Formulación (en % en peso)			
	1	2	3	4
Poliolefina halogenada Superchlon HE1200 <sup>[1]</sup>	10	10	13	13
Negro de humo	2,5	2,5	2,5	2,5

Ingrediente	Formulación (en % en peso)			
Epoxisilano 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano	1	16	1	15
Bis-silano Bis-(trimetiloxisililpropil)urea	0,3	0,6	0,3	0,6
Acetato de metoxipropilo	6	6	6	6
Xileno	80,2	79,3	77,2	76,4
Fuerza de unión inicial (N/mm)	22,6	21,9	20,9	21,0
Fuerza de unión después del curado (N/mm)	27,2	27,3	22,9	30,2
<sup>[1]</sup> Polietileno clorado				

Tabla 2: Las fuerzas de unión iniciales y ensayos de tensión en agua hirviendo se realizaron sobre HNBR

Ingrediente	Formulación (en % en peso)		
	6	7 <sup>[a]</sup>	8
Poliolfina halogenada 1 Superchlón HE1200 <sup>[1]</sup>	10	10	13
Negro de humo	2,5	2,5	2,5
Epoxisilano 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano	1	16	1
Bis-silano Bis-(trimetiloxisililpropil)urea	0,3	-	0,3
Acetato de metoxipropilo	6	6	6
Xileno	80,2	79,9	77,2
Fuerza de unión inicial (N/mm)	29,5	11,2	34,4
Ensayo de tensión (2 kg) con agua en ebullición	> 8 horas	<1 hora	> 8 horas
<sup>[1]</sup> Polietileno clorado			
<sup>[a]</sup> Formulación comparativa			

- 5 La formulación comparativa 7 demuestra que se obtiene una fuerza de unión insuficiente cuando se usa una formulación adhesiva que no comprende una combinación de olefina halogenada, epoxisilano y bis-silano.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo que comprende:

- 5 i) al menos una poliolefina halogenada;  
 ii) al menos un epoxisilano que tiene al menos un grupo alcoxi silano terminal;  
 iii) al menos un bis-silano; y  
 iv) opcionalmente al menos un disolvente orgánico.

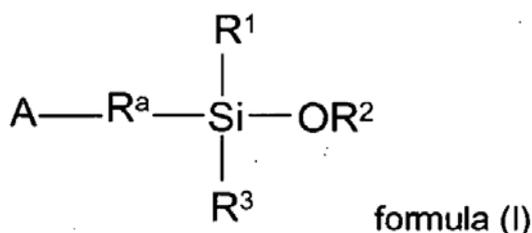
10 2. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que la poliolefina halogenada se selecciona entre poliolefinas cloradas.

3. El adhesivo de la reivindicación 2, en el que la poliolefina clorada tiene un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) en el intervalo de 80.000 g/mol a 600.000 g/mol.

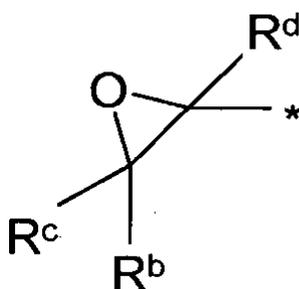
15 4. El adhesivo de las reivindicaciones 2 o 3, en el que la poliolefina clorada tiene un contenido de cloro del 55 al 90 % en peso, en base a la cantidad total de la poliolefina clorada.

5. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el epoxisilano comprende un único grupo epoxi y un único grupo alcoxi silano terminal por molécula.

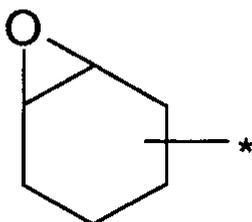
20 6. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el epoxisilano está representado mediante la fórmula (I)



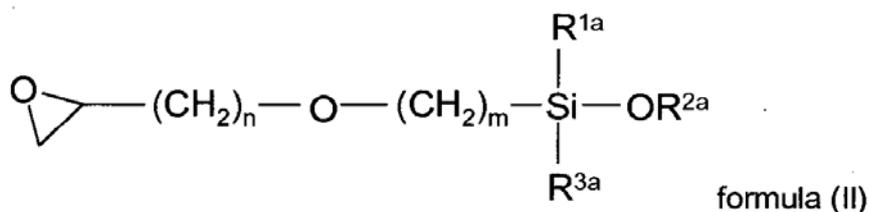
25 en la que  $R^a$  es un grupo de enlace divalente, que comprende de 1 a 24 átomos de carbono,  $R^1$  y  $R^3$  independientemente entre sí se seleccionan entre alquilo  $C_{1-24}$ , alquenilo  $C_{2-24}$ , alcoxilo  $C_{1-24}$  o acilo  $C_{3-24}$ , y  $R^2$  se selecciona entre alquilo  $C_{1-24}$  o acilo  $C_{3-24}$ , y A es



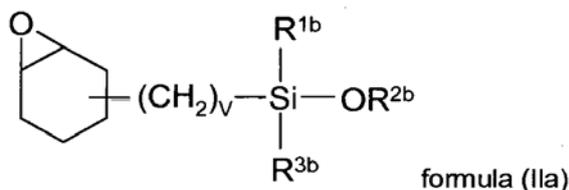
30 en la que  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo  $C_{1-6}$ ; o



35 7. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 16, en el que el epoxisilano  
 - está representado mediante la fórmula (II),



en la que n es un número entero de 1 a 10, m es un número entero de 0 a 14, R<sup>1a</sup> y R<sup>3a</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre alquilo C<sub>1-24</sub>, alquenilo C<sub>2-24</sub>, alcoxilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>, y R<sup>2a</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>; o está representado por la fórmula (IIa)



en la que v es un número entero de 1 a 10, R<sup>1b</sup> y R<sup>3b</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre alquilo C<sub>1-24</sub>, alquenilo C<sub>2-24</sub>, alcoxilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>, y R<sup>2b</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>.

8. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el epoxisilano se selecciona entre 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-propoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-n-butoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-iso-butoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-etoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-n-propoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltri-iso-propoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltrimetoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-etoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-n-propoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltri-iso-propoxisilano, y/o sus combinaciones.

9. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el bis-silano está representado por la fórmula (III),

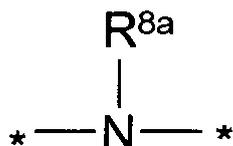


en la que p es de 0 a 3, q es de 0 a 3, B representa un grupo de enlace divalente que comprende de 1 a 24 átomos de carbono y al menos un heteroátomo seleccionado entre N, S u O, cada R<sup>4</sup> y cada R<sup>6</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, alquenilo C<sub>2-24</sub>, alcoxilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>, y cada R<sup>5</sup> y cada R<sup>7</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-24</sub> o acilo C<sub>3-24</sub>.

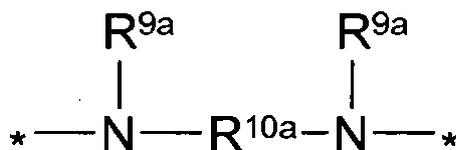
10. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el bis-silano está representado por la fórmula (IV)



en la que k es 0 o 1, cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub> o acilo C<sub>1-4</sub>, cada R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre alqueno C<sub>1-6</sub> o arileno C<sub>6-12</sub>, y D se selecciona entre uno de los siguientes grupos divalentes:

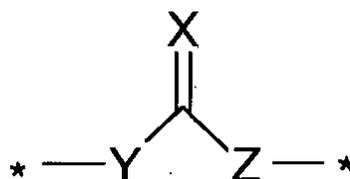


en la que R<sup>8a</sup> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub> o arilo C<sub>6-18</sub>;



en la que cada R<sup>9a</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, tal como alquilo C<sub>1-4</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub> y R<sup>10a</sup> se selecciona entre alquileno C<sub>1-24</sub> o arileno C<sub>6-18</sub>;

5



en la que Y se selecciona entre O, S, y -NR<sup>11a</sup>-, Z se selecciona entre O, S, y -NR<sup>12a</sup>-, en la que R<sup>11a</sup> y R<sup>12a</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, o arilo C<sub>6-18</sub>, y X se selecciona entre O o S, a condición de que Y y Z no sean ambos O o S.

10

11. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el bis-silano se selecciona entre bis-(trimetoxisililetil)amina, bis-(trietoxisililetil)amina, bis-(tri-n-propoxisililetil)amina, bis-(tri-iso-propoxisililetil)amina, bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina, bis-(tri-n-propoxisililpropil)amina, bis-(tri-iso-propoxisililpropil)amina, bis-(trimetoxisililetil)urea, bis-(trietoxisililetil)urea, bis-(tri-n-propoxisililetil)urea, bis-(tri-iso-propoxisililetil)urea, bis-(trimetoxisililpropil)urea, bis-(trietoxisililpropil)urea, bis-(tri-n-propoxisililpropil)urea, bis-(tri-iso-propoxisililpropil)urea, y/o sus combinaciones.

15

12. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el adhesivo comprende uno o más epoxisilanos en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso y/o uno o más bis-silanos en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, en el que cada cantidad se basa en la cantidad total del adhesivo.

20

13. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la relación ponderal de epoxisilano a bis-silano en el adhesivo se encuentra entre 1:0,2 y 1:0,8.

25

14. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el adhesivo está esencialmente libre de compuestos que contienen nitroso.

30

15. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el adhesivo es un adhesivo de un solo componente.

16. Un proceso para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas de:

- a) suministro de un adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15;
- b) aplicación del adhesivo a al menos una parte de la superficie del primer sustrato; y
- c) puesta en contacto de dicha superficie del primer sustrato con una superficie de un segundo sustrato, a la cual se le aplica opcionalmente el adhesivo, en condiciones de calor y presión suficientes para crear una unión adhesiva entre los dos sustratos.

35

17. El proceso de la reivindicación 16, en el que el primer sustrato es un sustrato metálico y/o el segundo sustrato comprende o está constituido por un material elastomérico.

40

18. Un artículo que comprende al menos dos sustratos unidos juntos mediante el producto curado del adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

45

19. Uso de un adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, en el que un sustrato es un sustrato elastomérico.