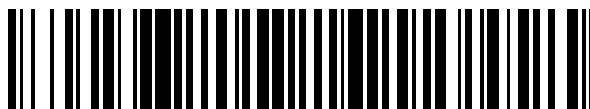


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 026**

51 Int. Cl.:

C08G 77/04 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2010** **E 10747239 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015** **EP 2475705**

54 Título: **Composiciones de unión**

30 Prioridad:

11.09.2009 US 241690 P

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

13.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 548 026 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

5 ANTECEDENTESCampo

10 Se divulgan composiciones curables tales como composiciones de adhesivo para la unión de sustratos poliméricos a superficies hidroxiladas. En particular, se proporcionan composiciones de adhesivo adecuadas para su uso en aplicaciones de unión de polímero-a-vidrio, por ejemplo, elastómero-a-vidrio tales como caucho-a-vidrio. Un aspecto de la invención proporciona compuestos novedosos adecuados para su uso en composiciones de adhesivo adecuadas para aplicaciones de unión de caucho a vidrio.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

20 Los materiales compuestos reforzados desempeñan un papel crítico en la fabricación de productos de alto rendimiento que es necesario que sean de peso ligero, pero lo suficientemente fuertes como aguantar condiciones de carga y de funcionamiento duras. Los materiales de refuerzo populares incluían madera, vidrio, metales, cuarzo y fibras de carbono. Los materiales compuestos reforzados con dichos materiales pueden encontrar utilidad en la fabricación de varios materiales estructurales tales como componentes aeroespaciales y carrocería de coches de carreras.

25 Por unidad de peso, el vidrio representa uno de los materiales estructurales más fuertes existentes, y, por ejemplo, es más fuerte que el acero en una base de peso por peso. Además, el vidrio presenta una mejora en la resistencia a la tensión y a la deformación en comparación con muchos otros medios de refuerzo comunes.

Por ejemplo, se puede utilizar cable de vidrio para aprovechar las propiedades únicas de las fibras de vidrio para impartir resistencia y estabilidad dimensional a productos poliméricos.

30 Los materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio consisten en fibras de vidrio de alta resistencia incrustadas en una matriz. Por ejemplo, el hormigón reforzado con fibras de vidrio comprende fibras de vidrio incrustadas en una matriz a base de cemento matriz y puede encontrar utilidad en construcciones y otros edificios estructurales. De forma similar, el plástico reforzado con vidrio comprende fibras de vidrio incrustadas en un material de plástico. Los plásticos reforzados con vidrio son materiales inmensamente versátiles que se combinan para proporcionar materiales de peso ligero con un comportamiento de alta resistencia. Los plásticos reforzados con vidrio encuentran utilidad en varias áreas diferentes desde la ingeniería estructural a las telecomunicaciones.

40 La unión de elastómero a vidrio proporciona un medio atractivo por el que se puede combinar la resistencia estructural del vidrio con las propiedades elastoméricas del elastómero/caucho. Se han usado fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio, como material de refuerzo para artículos de caucho tales como en cinturones, neumáticos y carcasas de caucho. En particular, se han empleado fibras de vidrio para reforzar correas de distribución de automoción, donde existe una necesidad de transferencia sincrónica de energía desde el cigüeñal al árbol de levas en cabeza sin pérdida de inercia.

45 En general, los artículos de caucho se someten repetidamente a una tensión por flexión dando como resultado fatiga por flexión. Esto puede dar lugar a una reducción en el rendimiento, a una separación entre la fibra de refuerzo y una matriz de caucho y a un deterioro de la fibra de refuerzo. En consecuencia, los adhesivos para la unión de caucho a vidrio deben poder soportar dichas tensiones.

50 Tradicionalmente, dichos materiales compuestos de cables de vidrio se fabrican recubriendo filamentos individuales de hilo de vidrio con recubrimientos especializados, tales como formulaciones de resorcinol-formaldehído-látex (RFL). A continuación, se emplean productos de unión de caucho a metal convencionales para unir el látex de RFL al caucho por medio de una etapa de vulcanización.

55 La tecnología de unión de caucho a metal tradicional incorpora un sistema en dos etapas en el que, en una primera etapa, se aplica una imprimación y a continuación, en una segunda etapa, se aplica un adhesivo. La imprimación de forma ordinaria 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 cinc, negro de carbón, etc. En general, la imprimación se aplica 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 se ha sometido a granallado o que se ha tratado químicamente. El adhesivo de forma ordinaria consiste en una gran variedad de materiales de caucho y reticuladores. Estos incluyen, pero no se restringen a, cauchos clorados y bromoclorados, compuestos de nitrosobenceno aromáticos y bismaleimida como reticuladores, xileno, percloroetileno y etilbenceno como disolventes, y también algunas sales de plomo o cinc. En general, la capa adhesiva es el enlace entre el metal imprimado y el caucho.

60

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

se debe lograr independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se apreciará que algunos cauchos son materiales combinados y, en consecuencia, es deseable que se logre un buen curado con dichos materiales combinados. De forma adecuada, se logra un curado consistente bajo varios parámetros de procedimiento. También es deseable la durabilidad.

A pesar del estado de la técnica, sería deseable proporcionar compuestos y composiciones para unir sustratos poliméricos (por ejemplo, elastómeros) a sustratos hidroxilados tales como vidrio.

RESUMEN

La presente invención proporciona un procedimiento de unión de polímeros a superficies hidroxiladas. La unión de polímero a vidrio, tal como la unión de elastómero a vidrio, por ejemplo, la unión de caucho a vidrio, puede ser beneficiosa en aplicaciones en las que las propiedades de los metales, tales como altos pesos moleculares, susceptibilidad a la corrosión, durabilidad y coste se apartan de su idoneidad en aplicaciones particulares.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la unión de un polímero a una superficie hidroxilada, comprendiendo el procedimiento:

aplicar un compuesto que comprende;

a) al menos un resto alcoxisilano; y

b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos,

a al menos una de la superficie o el polímero y poner en contacto la superficie y el polímero, en el que la superficie hidroxilada comprende al menos uno de silicato, aluminato, germanato y combinaciones de los mismos o se selecciona de uno de vidrio, cuarzo, arcillas, talcos, zeolitas, porcelanas, cerámica, sustratos de silicio y combinaciones de los mismos, en el que el polímero es un elastómero. El compuesto se puede aplicar a la superficie hidroxilada.

El procedimiento puede comprender además la etapa de calentamiento posterior a poner en contacto los sustratos. De forma ventajosa, el calentamiento puede incrementar la tasa de formación de unión. El calentamiento puede mejorar la resistencia de unión.

Como se usa en el presente documento, el término superficie hidroxilada se refiere a cualquier sustrato con una superficie que comprende un átomo unido a un grupo hidroxilo. Los ejemplos no limitantes adecuados incluyen un óxido metálico hidratado, sustratos de vidrio que comprenden enlaces Si-OH de superficie o sustratos de arcilla que comprenden enlaces Al-OH de superficie. Las 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. Como se usa en el presente documento, 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.

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

El polímero puede comprender alqueno y/o funcionalidad alílica dentro de la cadena polimérica. Por ejemplo, el dieno y/o funcionalidad alílica puede estar presente dentro de la cadena polimérica. De forma adecuada, el polímero puede comprender funcionalidad alílica. Los polímeros adecuados pueden incluir elastómeros. Los elastómeros adecuados pueden comprender cauchos naturales o sintéticos. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR). El polímero puede ser un polímero $C_{2-}C_{1.000.000}$, tal como un polímero $C_{2-}C_{10.000}$.

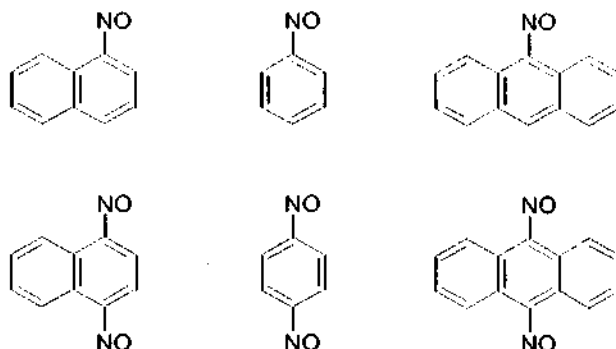
El al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático es un nitrosobenceno.

El procedimiento de la presente invención puede comprender adicionalmente la etapa de limpieza, por ejemplo, limpieza abrasiva, tal como limpieza con chorro, por ejemplo, granallado de la superficie hidroxilada antes de la aplicación del compuesto a la misma. La limpieza puede revelar grupos hidroxilo activos sobre la superficie,

potenciando así en gran medida la capacidad del adhesivo para unir conjuntamente la superficie hidroxilada y el polímero, tal como un elastómero, por ejemplo, un caucho.

5 Dentro del contexto de esta memoria descriptiva, el término resto nitroso aromático se refiere a un resto aromático que tiene al menos un grupo nitroso. De forma similar, el término resto precursor de nitroso aromático se refiere a cualquier compuesto que se puede transformar en un resto nitroso aromático con al menos un grupo nitroso. El término aromático comprende anillos aromáticos tanto condensados como no condensados.

10 Por ejemplo, a continuación se detalla una selección no limitante de restos nitrosos aromáticos condensados y no condensados englobado por la presente invención:

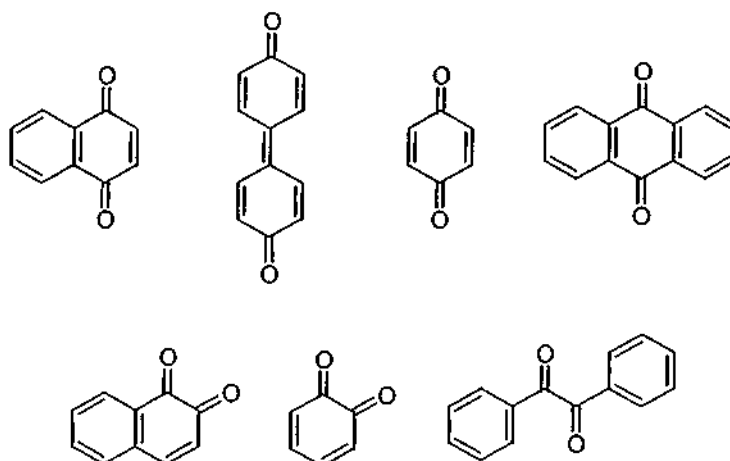


15 Como se apreciará por un experto en la técnica, las estructuras nitrosas divulgadas anteriormente puede estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₆-C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles con la condición de que no haya ninguna interferencia con la unión o curado eficaz de una composición que comprende el compuesto.

20 Los compuestos usados en el procedimiento de la presente invención pueden ayudar a la formación de uniones de polímero a vidrio, tales como uniones de elastómero a vidrio, por ejemplo, uniones de caucho a vidrio. Se pueden aplicar fácilmente en la interfase entre el caucho y el vidrio y ayudar en el desarrollo de uniones fuertes y duraderas durante el procedimiento de curado.

25 Dentro del procedimiento de la presente invención, y en contraste con los sistemas convencionales, el compuesto utilizado en el procedimiento de la presente invención se puede aplicar (como parte de una composición adhesiva) a caucho sin vulcanizar (a diferencia de un sustrato no elastomérico) antes de la vulcanización y la formación de la unión, y después de una vulcanización posterior resulta una unión. Esto quiere decir que el sistema compuesto/adhesivo se puede aplicar a un sustrato de caucho o de vidrio. El compuesto se puede aplicar a un sustrato de vidrio.

30 El resto precursor de nitroso aromático puede comprender una oxima, una dioxima y combinaciones de las mismas. Por ejemplo, el resto precursor de nitroso aromático puede ser la mono- o dioxima de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

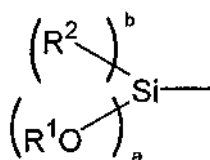


Como se apreciará por un experto en la técnica, las estructuras de dicetona divulgadas anteriormente puede estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₆-C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles con la condición de que no haya ninguna interferencia con la unión o curado eficaz de una composición que comprende el compuesto precursor, por ejemplo, con la condición de que no haya ninguna interferencia con la generación de un compuesto nitroso aromático *in situ*.

El resto nitroso aromático del compuesto utilizado en el procedimiento de la presente invención puede comprender un resto nitrosobenceno. El resto nitrosobenceno puede ser un mononitrosobenceno, un dinitrosobenceno o combinaciones de los mismos. De forma similar, el resto precursor de nitroso aromático de la composición de la presente invención puede comprender un precursor de resto nitrosobenceno. El precursor de nitrosobenceno puede ser un precursor de mononitrosobenceno, un precursor de dinitrosobenceno o combinaciones de los mismos. Se apreciará que el precursor de nitrosobenceno puede formar una de una estructura de nitrosobenceno, una estructura de dinitrosobenceno o una estructura de *para*-nitrosufenol *in situ*. El precursor de nitrosobenceno puede ser al menos uno de una quinonadioxima o una quinonaoxima. Se ha descubierto que dichas estructuras ayudan a la formación de uniones deseables.

Como se apreciará por un experto en la técnica, las referencias a nitrosobenceno y restos precursores de nitrosobenceno incluyen nitrosobenceno y restos precursores de nitrosobenceno que pueden estar opcionalmente sustituidos una o más veces con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₆-C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles con la condición de que no haya ninguna interferencia con la unión o curado eficaz de una composición que comprende estos compuestos. Por ejemplo, con la condición de que no haya ninguna interferencia con la generación de un resto nitrosobenceno *in situ*.

El resto silano del compuesto utilizado en el procedimiento de la presente invención puede ser de la estructura:



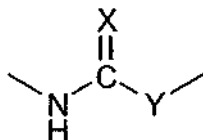
en la que 'a' es 1-3 y 'b' es 0-2, en la que a + b = 3 y está presente al menos un grupo alcoxi;

R¹ se selecciona de H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferentemente de alquilo C₁-C₄; en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y

R² se selecciona de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente de alquilo C₁-C₄.

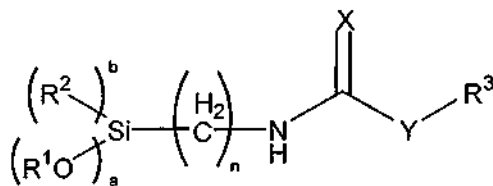
En un modo de realización, a es 3 y R¹ es alquilo C₁-C₂₄. R¹ puede ser alquilo C₁-C₄ y a puede ser 3.

Los compuestos pueden ser productos de reacción derivados de un isocianato o isotiocianato y un compuesto de hidrógeno activo, tal como -NH_x (en el que $x = 1$ o 2), -SH u -OH . De esta manera, los compuestos así descritos deben contener al menos un enlace descrito por:



en el que X es S u O, e Y incluye -NH_x (en el que x = 1 o 2), -S u -O.

La estructura general para estos compuestos se muestra a continuación:



en la que 'a' es 1-3 y 'b' es 0-2; en la que $a + b = 3$ y está presente al menos un grupo alcoxi;

R¹ se selecciona de H, alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₃-C₂₄, preferentemente de alquilo C₁-C₄, y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y

R^2 se selecciona de alquilo C_1 - C_{24} y acilo C_3 - C_{24} , preferentemente de alquilo C_1 - C_4 ; n es 1-10;

X es O o S:

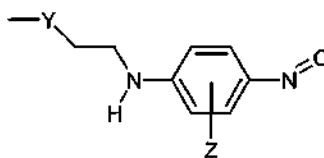
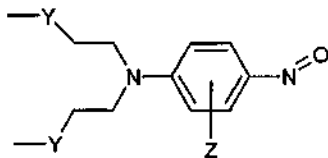
Y es -O, -S o -NH_x (en el que x = 1 o 2); y

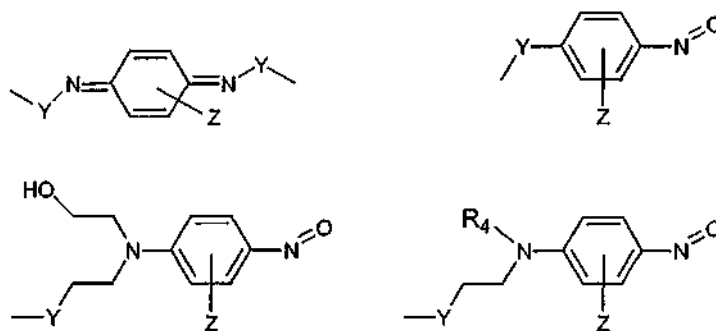
R³ **es** un resto que comprende nitroso aromático, o un precursor de nitroso aromático como se define en el presente documento.

R³ puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, quinonadioxima o quinonaoxima.

R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₃-C₂₄. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₃-C₂₄ y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o NH_x (en el que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en el que x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, 'a' puede ser 3 y R³ puede ser un resto que comprende nitrosobenceno.

Las estructuras para R^3 , que muestran el enlace en 'Y', pueden incluir:

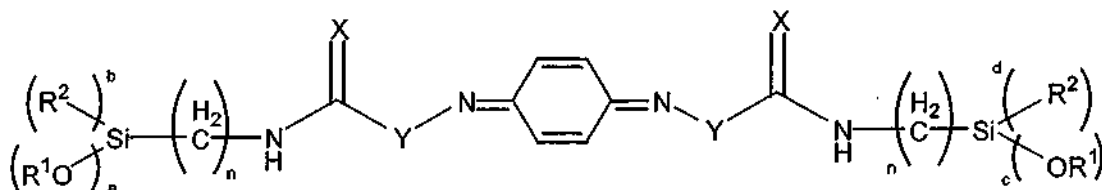




en las que R_4 es de C_1 a C_{10} ; y

- 5 Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituídos con el grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_3 - C_{20} , alcoxi C_1 - C_{20} , aralquilo C_6 - C_{20} , alcarilo C_6 - C_{20} , arilamina C_5 - C_{20} , arilnitroso C_5 - C_{20} , amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser los mismos o bien diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles con la condición de que no haya ninguna interferencia con la unión o curado eficaz de las
- 10 composiciones. Por ejemplo, con la condición de que no haya ninguna interferencia con la generación de un compuesto nitrosobenceno *in situ*.

En un modo de realización relacionado, el compuesto utilizado en el procedimiento de la presente invención puede tener la estructura general:



en la que n es 1-10;

- 20 'a' es 1-3 y 'b' es 0-2; en la que $a + b = 3$ y está presente al menos un grupo alcoxi; c es 'a' o de 1 a 3; d es 'b' o de 1 a 3;

R^1 se selecciona de H, alquilo C_1 - C_{24} o acilo C_3 - C_{24} , preferentemente de alquilo C_1 - C_4 y en la que cuando $a \geq 1$ al menos un R^1 no es hidrógeno;

25 R^2 se selecciona de alquilo C_1 - C_{24} y acilo C_3 - C_{24} , preferentemente de alquilo C_1 - C_4 ;

X es O o S; e

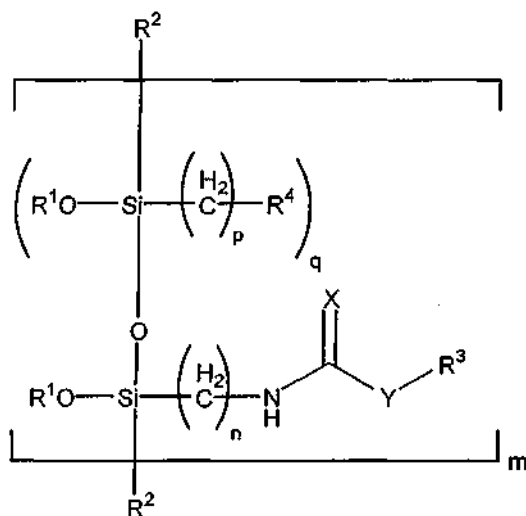
30 Y es -O-, -S- o $-NH_x$ (en el que $x = 1$ o 2).

R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_{24} o acilo C_3 - C_{24} . R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_{24} o acilo C_3 - C_{24} y

'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o $-NH_x$ (en el que $x = 1$). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O y 'a' es 3. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3.

R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser $-NH_x$ (en el que $x = 1$) y 'a' puede ser 3. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3 y 'a' puede ser 3.

En otro modo de realización, el compuesto utilizado en el procedimiento de la presente invención puede ser un compuesto oligómero o co-oligómero de la estructura general:



en la que m es 1-100; n puede ser 1-10; p puede ser 1-10; q es 0-50; y si $q = 0$, $m \geq 2$;

5 R^1 se selecciona de H, alquilo C_1 - C_{24} o acilo C_3 - C_{24} , y preferentemente de alquilo C_1 - C_4 ;

R^2 se selecciona de OR^1 , alquilo C_1 - C_{24} o acilo C_3 - C_{24} , y en la que cuando $R^2 = OR^1$ al menos un R^1 no es hidrógeno;

10 R^4 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;

X es O o S;

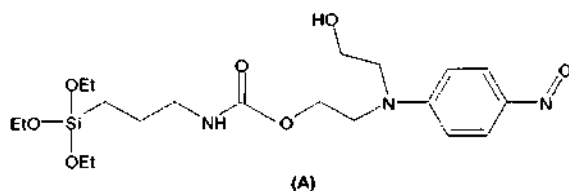
15 Y es -O, -S o $-NH_x$ (en el que $x = 1$ o 2); y

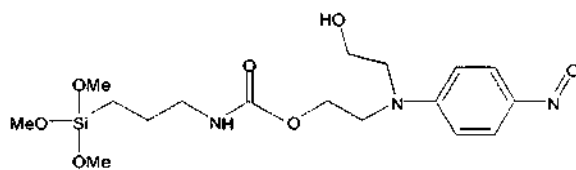
R^3 puede ser es un resto que comprende nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático como se define en el presente documento.

20 R^3 puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, quinonadioxima o quinonaoxima.

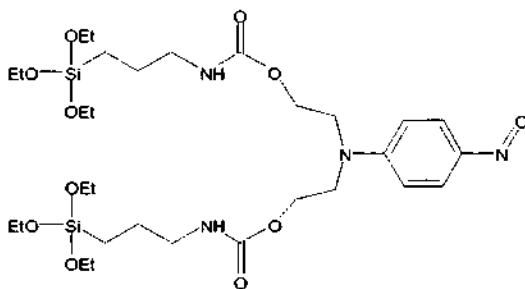
R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_{24} , acilo C_3 - C_{24} . R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_{24} , acilo C_3 - C_{24} y R^2 puede ser OR^1 . X puede ser O. Y puede ser O o $-NH_x$ (en el que $x = 1$). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O y R^2 puede ser OR^1 . R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser $-NH_x$ (en el que $x = 1$) y R^2 puede ser OR^1 . R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R^2 puede ser OR^1 y R^3 puede ser un resto que comprende nitrosobenceno. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R^2 puede ser OR^1 , R^3 puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, q puede ser 0, y m puede ser ≥ 2 . R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1 - C_4 , X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R^2 puede ser OR^1 , R^3 puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, q puede ser 0, m puede ser ≥ 2 , y R^4 puede ser vinilo o éster.

Los ejemplos específicos de compuestos utilizados en el procedimiento de la presente invención pueden incluir los siguientes:

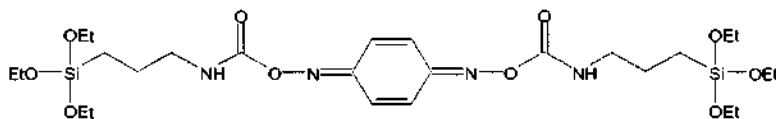




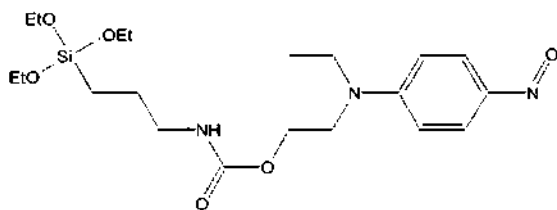
(B)



(C)



(D)



(E)

5 Se apreciará que los compuestos utilizados en el procedimiento de la presente invención se pueden formular como parte de una composición.

10 Los compuestos y formulaciones así descritos pueden dar como resultado varias ventajas. Por ejemplo, se puede formular un sistema de adhesivo de un componente. Dichos sistemas se aplican fácilmente a sustratos en una única etapa usando técnicas convenientes y convencionales, por ejemplo, pulverización o inmersión. Los compuestos y formulaciones así proporcionadas pueden tener una toxicidad reducida en comparación con las formulaciones de dinitrosobenceno convencionales. Los compuestos y formulaciones así proporcionadas también pueden lograr resistencias de unión excelentes. Además, las composiciones curadas de la presente invención presentan resistencia al agua caliente y al disolvente.

15 En consecuencia, el procedimiento de la presente invención para la unión de un polímero a una superficie hidroxilada puede comprender aplicar una composición (de acuerdo con la presente invención) a al menos uno del polímero o superficie, y acoplar el polímero y superficie para formar una unión, en el que la composición comprende:

- 20 (i) al menos un compuesto que comprende;
- a) al menos un resto alcoxisilano; y
- 25 b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y
- (ii) un vehículo de soporte adecuado para el compuesto.

30 Se apreciará que se puede utilizar cualquier vehículo de soporte adecuado. Es deseable que el vehículo de soporte deba ser respetuoso con el medio ambiente. Dichas composiciones pueden encontrar utilidad en la unión de un

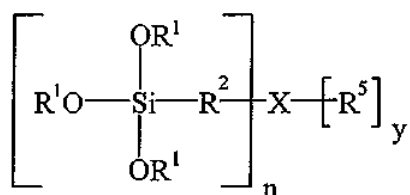
sustrato tal como un sustrato de vidrio a un caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado ("HNBR").

El compuesto que comprende el al menos un resto alcoxisilano y el al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático (también conocido como nitrososilano), puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. De forma adecuada, el nitrososilano puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 15 % p/p, por ejemplo de un 4 a un 12 % p/p. El nitrososilano puede estar presentes en un 6 % p/p de la composición total.

Las composiciones utilizadas en el procedimiento de la presente invención pueden encontrar utilidad en cualquier aplicación en la que sea deseable formar un resto nitroso aromático *in situ*. De forma similar, las composiciones de la presente invención pueden encontrar utilidad en cualquier aplicación en la que sea deseable formar un resto dinitroso aromático *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 puede 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*-nitrosofenol.

Las composiciones utilizadas en el procedimiento de la presente invención pueden composiciones de un componente. Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones de dos componentes.

Se pueden emplear combinaciones de silanos (es decir, nitrososilanos y otros silanos) en una composición utilizada en el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, se pueden incluir uno o más silanos dentro de las composiciones utilizadas en el procedimiento de la presente invención. En general, estos silanos son de la fórmula:



en la que:

n es 1 o bien 2;

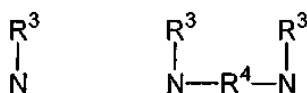
y = (2-n)

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

cada R² se selecciona de grupos alifáticos C₁-C₃₀, grupos aromáticos C₆-C₃₀ sustituidos o grupos aromáticos C₆-C₃₀ insustituidos;

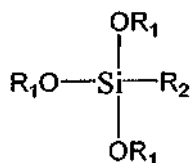
R⁵ se selecciona de hidrógeno, alquileo C₁-C₁₀,

alquileo C₁-C₁₀ sustituido con uno o más grupos amino, alquilenilo C₂-C₁₀ sustituido con uno o más grupos amino, arileno C₆-C₁₀, o alquilarileno C₇-C₂₀; X-R⁵ es opcional y X es cualquiera de:

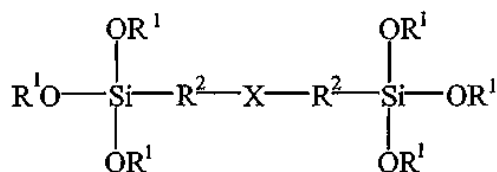


en el que cada R³ se puede seleccionar de hidrógeno, grupos alifáticos C₁-C₃₀, o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y R⁴ se selecciona de grupos alifáticos C₁-C₃₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y en el que cuando n = 1, al menos uno del R³ y el R⁵ no es hidrógeno.

En un modo de realización, está presente X-R⁵. En este modo de realización, R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₂₄, R² puede ser se selecciona de grupos alifáticos C₁-C₃₀, X es N-R³ y R⁵ puede ser se selecciona 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 define anteriormente):



Los silanos preferentes incluyen *bis*-sililsilanos tales como los que tienen dos grupos sililo trisustituídos. Los sustituyentes se pueden elegir individualmente de alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₃₀ y aciloxi C₂-C₃₀. Los *bis*-sililsilanos adecuados para su uso en la presente invención incluyen:

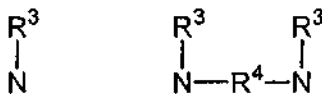


en el que:

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

cada R² se selecciona de grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀;

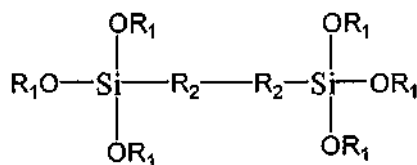
X es opcional y es cualquiera de:



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

R⁴ se selecciona de grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀.

En un modo de realización, está presente X. R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₂₄, R² se selecciona de grupos alifáticos C₁-C₃₀, y X es 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 como se define anteriormente):



Los ejemplos de algunos *bis*-sililaminosilanos formulados en composiciones para su uso en el procedimiento de la presente invención incluyen: *bis*-(trimetoxisililpropil)amina, *bis*-(triethoxisililpropil)amina, *bis*-(triethoxisililpropil)etilen-di-amina, N-[2-(vinilbencilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxisilano y aminoetil-aminopropiltrimetoxisilano.

Dichos silanos (como se describe en los párrafos precedentes) se pueden incluir en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1 (estequiométricamente) con relación al nitrososilano aromático (o al silano precursor de nitroso aromático). El mezclado del nitrososilano aromático y/o el silano precursor de nitroso aromático y los silanos descritos por las fórmulas estructurales en los párrafos precedentes puede dar como resultado una unión de caucho-a-vidrio excelente. En particular, la inclusión del amino *bis*(propiltrimetoxisilano) además del nitrososilano aromático y/o el silano precursor de nitroso aromático puede potenciar significativamente la resistencia de unión de caucho a vidrio.

El silano puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p de la composición total. De forma adecuada, el silano puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 5 % p/p, por ejemplo, de un 1 a un 3 % p/p. El silano pueden estar presente en un 3 % p/p de la composición total.

En general, la solución final aplicada al sustrato objetivo puede variar en la concentración de silano total y la proporción (silano a nitrososilano) en un amplio intervalo y todavía proporcionar resultados beneficiosos. La solución final debe contener una concentración de silano total de al menos aproximadamente un 0,1 % en volumen, es decir, la concentración de la combinación de silanos y nitrososilanos en la solución final. Las soluciones que tienen una concentración de silano total de entre aproximadamente un 0,1 % y aproximadamente un 10 % en volumen proporcionan, en general, una unión fuerte sin pérdida de silanos valiosos.

Se puede lograr una adhesión excelente entre materiales elastómeros, tales como composiciones de caucho, y superficies que comprenden grupos hidroxilo (por ejemplo, vidrio y zeolitas), con pérdida mínima de solución de silano a través del uso de las composiciones así descritas.

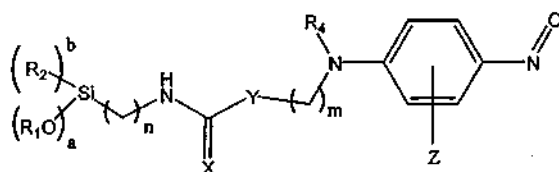
Por ejemplo, se puede construir un primer sustrato a partir de un caucho natural o sintético para unirse a otro sustrato que comprende grupos hidroxilo de superficie. El segundo sustrato que comprende grupos hidroxilo de superficie puede ser un sustrato de vidrio. En general, el resto alcoxisilano del compuesto se anclará a una superficie con grupos hidroxilo. El resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático, en general, se quedará anclado al caucho. En consecuencia, cada extremo de la molécula está funcionalizado y ayuda a unir conjuntamente los materiales con una unión fuerte y duradera.

Por tanto, un sustrato de vidrio recubierto con una composición de adhesivo como se describe se puede adherir a un polímero tal como un material elastómero, por ejemplo, una composición de caucho, aplicando el material elastómero en un estado no curado sobre el vidrio recubierto con la composición de adhesivo y curando el material elastómero en el mismo para unirlos al vidrio. En el caso de un material polimérico de caucho, el caucho no curado se puede vulcanizar *in situ* para curar el caucho, dando como resultado una unión adicional del caucho al vidrio.

Dicha unión al vidrio se logra a través de los grupos nitroso que pueden reaccionar con polímeros, en particular un polímero con alqueno/funcionalidad alílica dentro de la cadena polimérica. Por ejemplo, un polímero con dieno o funcionalidad alílica. De forma adecuada, el polímero puede comprender funcionalidad alílica.

De forma alternativa, los polímeros adecuados son los que pueden reaccionar con grupos nitrosos para proporcionar reticulaciones entre los mismos. Dicha reacción produce una variedad de reticulaciones, por ejemplo, entre el grupo nitroso y un material de caucho. Se cree que los materiales utilizados en el procedimiento de la presente invención reducen los grupos nitrosos libres ya que el grupo nitroso está dentro de una estructura molecular. En la reacción del nitroso silano aromático y/o el silano precursor de nitroso aromático y un sustrato de vidrio, el nitroso puede reaccionar con alqueno/funcionalidad alílica dentro del caucho natural mientras que el silano forma la unión con el vidrio.

En otro aspecto, la invención se extiende a un compuesto de la siguiente estructura general:



en la que 'a' es 1-3 y 'b' es 0-2; en la que $a + b = 3$ y está presente al menos un grupo alcoxi;

R^1 se selecciona de H, alquilo C_1 - C_{24} , acilo C_3 - C_{24} , preferentemente de alquilo C_1 - C_4 y en la que cuando $a \geq 1$ al menos un R^1 no es hidrógeno;

R^2 se selecciona de alquilo C_1 - C_{24} y acilo C_3 - C_{24} , preferentemente de alquilo C_1 - C_4 ;

m y n puede ser iguales o diferentes y pueden ser 1-10;

X es O o S;

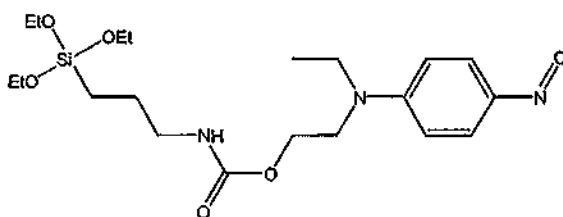
Y es -O-, -S- o -NH_x (en el que $x = 1$ o 2);

R_4 es C_1 a C_{10} ; y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituídos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₃-C₂₀, alcarilo C₃-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser los mismos o bien diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles con la condición de que no haya ninguna interferencia con la unión o curado eficaz de una composición de unión que comprende el compuesto.

R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (en el que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. n pueden ser alquilo C₂-C₅. m puede ser alquilo C₂-C₅. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en el que x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, 'a' puede ser 3 y R⁴ puede ser C₁ a C₁₀.

El compuesto puede ser:

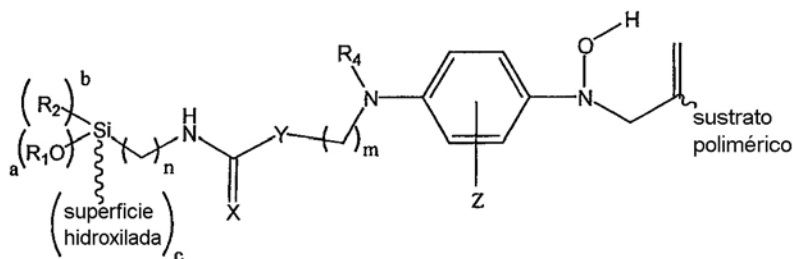


En otro aspecto, la presente invención se extiende a una composición de adhesivo que comprende un compuesto de la presente invención. La composición puede comprender además un vehículo de soporte adecuado para el compuesto. La composición puede comprender adicionalmente un silano (como se describe anteriormente), tal como un aminosilano.

La composición de la presente invención puede encontrar utilidad en la unión de sustratos poliméricos, por ejemplo, sustratos a sustratos no elastómeros. Un ejemplo es caucho (natural o sintético) a sustratos distintos de caucho, por ejemplo, en la unión de vidrio a caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser un HNBR.

La invención también se extiende a un residuo curado entre una superficie hidroxilada y un sustrato polimérico que tiene dieno y/o funcionalidad alílica dentro de la cadena polimérica (tal como un elastómero, por ejemplo un caucho natural o sintético), comprendiendo el residuo un silano anclado a la superficie hidroxilada y el producto de reacción de cicloadición de un grupo nitroso y un dieno o grupo alilo del sustrato polimérico. La superficie hidroxilada y el sustrato polimérico no son parte del residuo.

Por ejemplo, cuando el sustrato polimérico comprende una funcionalidad alílica con la cadena polimérica (por ejemplo, en un caucho natural o sintético), el residuo puede ser de la siguiente estructura general (en la que la superficie hidroxilada y el sustrato polimérico no son parte del residuo):



en la que 'a' es 0-2, 'b' es 0-2 y c es de 1 a 3, de modo que a+b+c = 3;

R¹ se selecciona de H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferentemente de alquilo C₁-C₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y

R² se selecciona de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente de alquilo C₁-C₄;

m y n son iguales o diferentes y pueden ser 1-10;

X es O o S;

Y es -O, -S o -NH_x (en el que x = 1 o 2);

R₄ es C₁ a C₁₀; y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituidos con alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser los mismos o bien diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles con la condición de que no haya ninguna interferencia con la unión o curado eficaz de una composición de unión que comprende el compuesto.

En otro aspecto, la invención se extiende a un producto de curado que comprende un sustrato y una composición de acuerdo con la presente invención. La invención se extiende además a un conjunto que comprende al menos dos sustratos unidos juntos por una composición de adhesivo de acuerdo con la presente invención.

Aún en otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para unir dos sustratos juntos que comprende las etapas de:

(i) aplicar una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos a al menos un sustrato;

(ii) aplicar un compuesto que comprende;

a) al menos un resto alcoxisilano; y

b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o al menos uno de una quinonadioxima o una quinonaoxima como precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos,

(iii) acoplar el primer y segundo sustratos para formar una unión con la composición, en el que el primer sustrato es un polímero, y en el que el polímero es un elastómero.

Como se usa en el presente documento, el término "aplicar una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos" se refiere a aplicar una cantidad de un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos a una superficie para la aplicación posterior de un compuesto que comprende al menos un resto de alcoxisilano y al menos un resto de nitroso aromático (precursor). Por ejemplo, la imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos se puede aplicar como un depósito, monocapa, película fina, capa, etc. De forma adecuada, una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos se puede aplicar a la superficie de un primer sustrato para el propósito de imprimir dicho primer sustrato para la unión posterior a un segundo sustrato. La imprimación puede comprender un silicato, un aluminato o combinaciones de los mismos. El segundo sustrato 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 HNBR.

La imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos se puede aplicar a un sustrato o a ambos sustratos. De forma ventajosa, la aplicación de una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos a los sustratos puede dar como resultado una mejora en la resistencia al curado, en particular en la producción y procedimientos automatizados.

La imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos se puede aplicar al al menos un sustrato en un vehículo adecuado. Por ejemplo, el vehículo puede ser un disolvente, un agente humectante o un medio de dispersión.

La imprimación puede comprender un componente seleccionado del grupo que comprende vidrio tal como fibras de vidrio, cuarzo, arcillas, talcos, zeolitas, porcelanas, cerámica, sustratos de silicio y combinaciones de los mismos. La imprimación puede comprender un silicato.

El compuesto que comprende al menos un resto alcoxisilano; y al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos puede comprender un compuesto de acuerdo con cualquiera de las fórmulas genéricas o fórmulas específicas como se divulga en el presente documento.

Un primer sustrato puede ser un polímero. El polímero puede comprender dieno o funcionalidad alílica dentro de la cadena polimérica. Por ejemplo, el polímero puede ser 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). La imprimación se puede aplicar al sustrato polimérico. La imprimación se puede aplicar a los otros sustratos que no tienen ningún o suficiente dieno y/o funcionalidad alílica.

Al menos uno de los sustratos puede ser un caucho natural o sintético. El procedimiento puede comprender además la etapa de vulcanización o reticulación del caucho. Un procedimiento deseable implica la vulcanización del caucho y la unión al segundo sustrato al mismo tiempo.

Las imprimaciones de la invención y los compuestos (y composiciones) utilizados en el procedimiento de la presente invención se pueden usar en un formato preaplicado. Como se usa en el presente documento, el término preaplicado indica que la imprimación o compuesto o composiciones de la presente invención se puede aplicar a un sustrato de modo que permanezca fijado al mismo, y el sustrato pretratado resultante es adecuado para su almacenamiento. La imprimación o compuesto de composición debe mantener su eficacia con el tiempo. El sustrato pretratado se puede almacenar para su unión posterior a un segundo sustrato.

Por ejemplo, esto puede implicar la preaplicación de una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos a un primer sustrato, de modo que permanezca fijado al mismo. De forma ventajosa, los sustratos se pueden imprimir en un procedimiento de pretratamiento, almacenarse opcionalmente, y posteriormente, utilizarse en procedimientos de fabricación (automatizados).

En consecuencia, la invención proporciona además un sustrato que tiene una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos aplicada al mismo con el propósito de imprimir dicho sustrato para su unión posterior a un segundo sustrato usando un compuesto que comprende al menos un resto alcoxisilano; y al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos. Al menos uno de los sustratos puede comprender un polímero que comprende dieno o funcionalidad alílica dentro de la cadena polimérica, por ejemplo, el polímero puede ser un elastómero, tal como caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR.

La invención proporciona además un sustrato que tiene un compuesto que comprende al menos un resto alcoxisilano; y al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos preaplicado al mismo para su unión posterior a un segundo sustrato. Un primer sustrato puede comprender una superficie hidroxilada como se define en el presente documento. Un segundo sustrato puede comprender un polímero. El polímero puede comprender dieno o funcionalidad alílica dentro de la cadena polimérica, por ejemplo, el polímero puede ser caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR. De forma ventajosa, los sustratos se pueden pretratar y posteriormente utilizarse en procedimientos de fabricación (automatizados).

La imprimación o compuesto o composición de la presente invención se puede preaplicar al sustrato polimérico (tal como un elastómero, por ejemplo un caucho natural o sintético) o a la superficie hidroxilada. La composición se puede preaplicar a la superficie hidroxilada.

Los procedimientos de la invención, los compuestos y composiciones de la presente invención pueden encontrar utilidad en las siguientes aplicaciones no limitantes: fabricación de correas de distribución de automoción, unión a partes de materiales compuestos y de plásticos reforzados con fibra de vidrio/vidrio, fabricación de cauchos reforzados, fabricación de neumáticos, fabricación de cintas transportadoras y la fabricación de materiales tejidos tales como ropa, por ejemplo, ropa de protección.

Se apreciará por un experto en la técnica que las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales, tales como cargas, pigmentos, estabilizantes y/o secuestrantes de la humedad, sujetos a dichos aditivos que no interfieren con el curado eficaz de las composiciones.

En caso adecuado, se apreciará que todas las características opcionales y/o preferentes de un modo de realización de la invención se pueden combinar con las características opcionales y/o preferentes de otro(s) modo(s) de realización de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las composiciones de caucho utilizadas en la unión de acuerdo con el procedimiento de la presente invención pueden incluir además aditivos conocidos comunes a las composiciones de caucho. Estos incluyen negros de carbón de refuerzo; cargas inactivas tales como carbonatos de calcio, cretas, talcos u óxidos metálicos; sistemas aceleradores; retardantes de vulcanización; promotores tales como óxido de cinc o ácido esteárico; plastificantes tales como aceites

minerales aromáticos, parafínicos, nafténicos y sintéticos; agentes auxiliares para el envejecimiento, de protección de la luz de protección del ozono, fatiga, coloración y de procesamiento; y azufre. Comúnmente estos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 80 partes por 100 partes en peso de la composición de caucho.

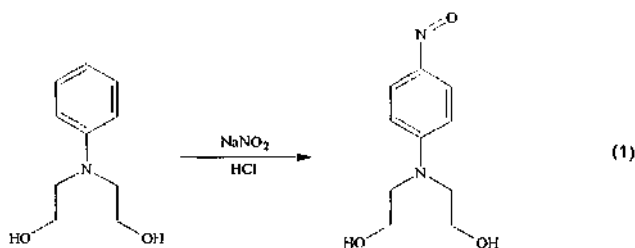
Antes de la aplicación de la solución de silano, la superficie que se va a recubrir con la composición de adhesivo se puede limpiar para permitir una mejor adhesión. Por ejemplo, limpieza con disolvente o material alcalino o limpieza con un agente abrasivo. A continuación se puede realizar la aplicación por una variedad de procedimientos, incluyendo sumergir, pulverizar, cepillar o frotar la solución sobre el sustrato. Se ha sugerido que para mejorar la adhesión de caucho el recubrimiento permanece parcialmente reticulado antes de la vulcanización. Por este motivo, normalmente el recubrimiento se seca al aire a temperatura ambiente ya que el secado con calor puede provocar un mayor grado de reticulación que dará como resultado una peor adhesión.

Los compuestos de la invención se realizaron como se expone a continuación.

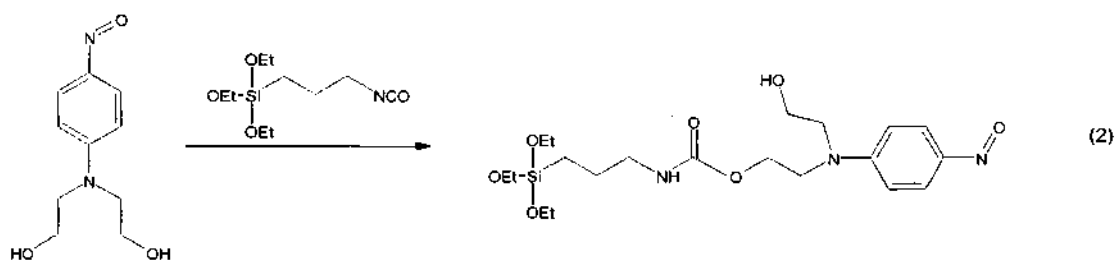
Ejemplos

Los compuestos A, B, C, D y E (*supra*) se sintetizaron de acuerdo con los siguientes procedimientos experimentales y como se ilustra en los esquemas de reacción a continuación.

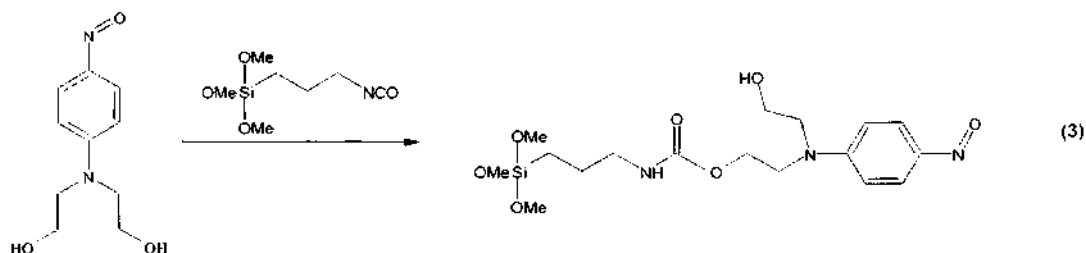
Reacción de nitrosilación (1): (*infra*) se llevó a cabo como se expone en J.J. D'Amico, C.C. Tung y L.A. Walker, J. Am. Chem. Soc., 5957 (1959):



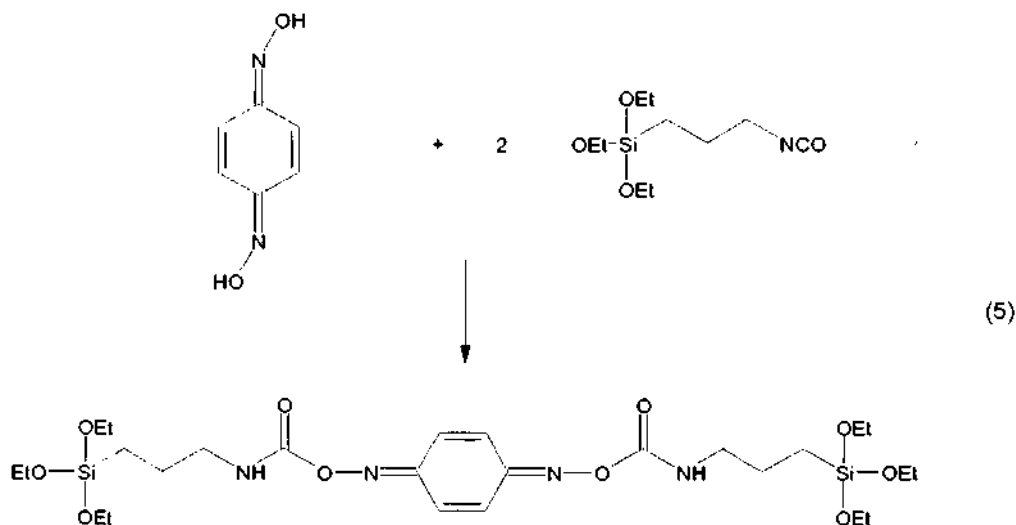
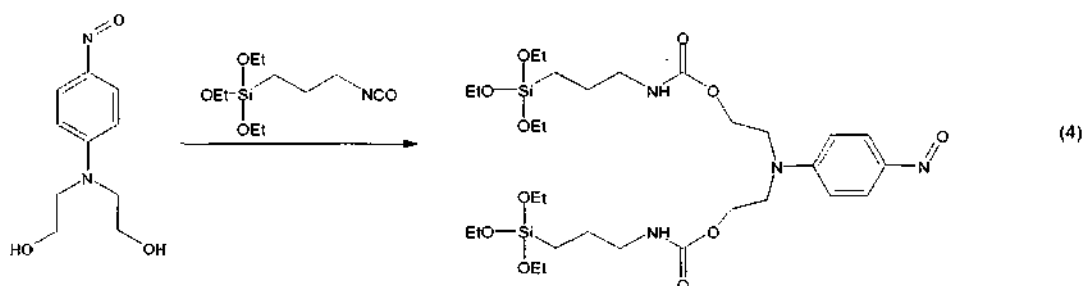
Reacción (2): Se solvató γ -isocianatopropiltrietoxisilano (GE Bayer Silicones A-1310) (2,35 g, 9,5 mmol) en 10 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 50 ml. Se purgó el matraz de reacción con nitrógeno y se cargó con *N,N*-bis-(2-hidroxietil)-4-nitroso-anilina (2 g, 9,5 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1,5 μ mol). Se sometió a reflujo la reacción durante otras 2 horas bajo nitrógeno. Se monitorizó el consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) usando espectroscopía de infrarrojo. Se retiraron los disolventes a presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.



Reacción (3): Se solvató γ -isocianatopropiltrietoxisilano (ABCR GmbH) (1,5 g, 7,3 mmol) en 8 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 50 ml. Se purgó el matraz de reacción con nitrógeno y se cargó con *N,N*-bis-(2-hidroxietil)-4-nitroso-anilina (1,53 g, 7,3 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1 μ mol). Se sometió a reflujo la reacción durante otras 2 horas bajo nitrógeno. Se monitorizó el consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) usando espectroscopía de infrarrojo. Se retiraron los disolventes a presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.

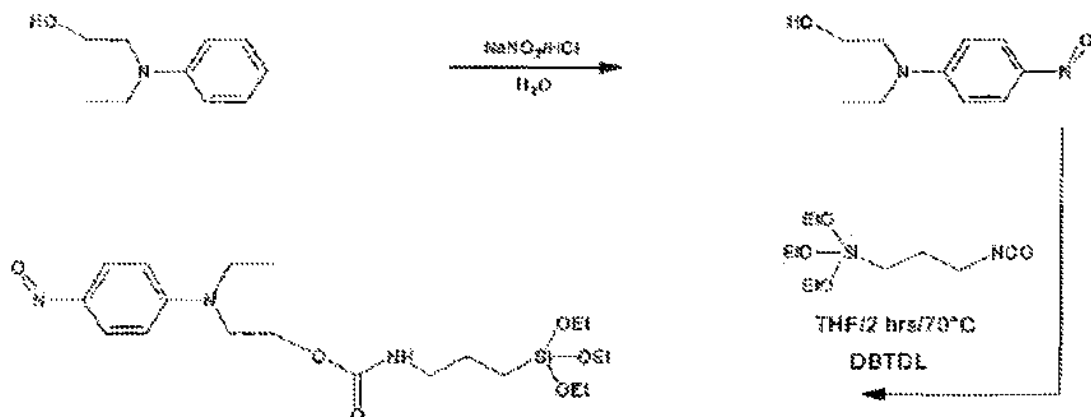


Reacción (4): Se solvató γ -isocianatopropiltrietoxisilano (GE Bayer Silicones A-1310) (2,35 g, 9,5 mmol) en 10 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 50 ml. Se purgó el matraz de reacción con nitrógeno y se cargó con *N,N*-bis-(2-hidroxietil)-4-nitroso-anilina (1 g, 4,75 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1,5 μmol). Se sometió a reflujo la reacción durante otras 5 horas bajo nitrógeno. Se monitorizó el consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) usando espectroscopía de infrarrojo. Se retiraron los disolventes a presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.

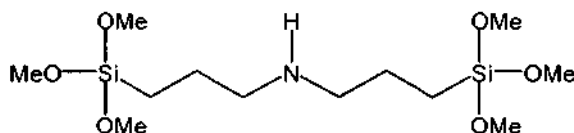


Reacción (5): Se solvató γ -isocianatopropiltrietoxisilano (GE Bayer Silicones A-1310) (10,68 g, 43,18 mmol) en 30 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Se purgó un matraz de reacción con nitrógeno y se cargó con *p*-benzoquinonodioxima (Sigma-Aldrich) (3 g, 21,72 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1,5 μmol). Se sometió a reflujo la reacción durante otras 5 horas bajo nitrógeno. Se monitorizó el consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) usando espectroscopía de infrarrojo. Se retiraron los disolventes a presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.

Reacción (6): Se solvató γ -isocianatopropiltrietoxisilano (GE Bayer Silicones A-1310) (2,35 g, 9,5 mmol) en 10 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 50 ml. Se purgó un matraz de reacción con nitrógeno y se cargó con 2-(*N*-etilnilino)etanol (0,78 g, 4,75 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1,5 μmol). Se sometió a reflujo la reacción durante otras 5 horas bajo nitrógeno. Se monitorizó el consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) usando espectroscopía de infrarrojo. Se retiraron los disolventes a presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.



- 5 Las formulaciones que comprenden los compuestos de la invención se prepararon como se expone a continuación. *Bis*(trimetoxisililpropil)amina está comercialmente disponible de Sigma Aldrich y es de la fórmula:



(E)

Composiciones usadas en la unión de caucho natural

Ingrediente	Nivel (% peso)
Compuesto E	6,4
Bis(trietoxisililpropil)amina	1,3
Superclon HE1200	8,9
Isopropanol	8,4
MEK	29,0
Xileno	46,0

- 10 Composición de caucho natural - disponible de Merl Ltd. (Merl Sulfur Cured NR60) Se llevaron a cabo pruebas usando caucho natural de la siguiente composición:

Ingrediente	Partes en peso
Caucho natural ^(a)	100
Óxido de cinc	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 de hidrocarburo ^(f)	2
CBS ^(g)	0,7

Azufre	2,5
^(a) NR SMR CV 60; ^(b) SRF N762 black; ^(c) Oil Strukthene 410; ^(d) Flectol H; ^(e) Santoflex 13 (HPPD); ^(f) Sunproof Improved Wax; ^(g) Acelerador de vulcanización, N-ciclohexil-2-benzotiazol.	

Pruebas

- 5 Para evaluar la eficacia de los sistemas de adhesivo de la presente invención en la unión de cauchos a varios sustratos, se realizaron una serie de pruebas de acuerdo con la norma ASTM 429-B ajustada a un ángulo de 45°. Se recubrieron los sustratos (muestras de material o paneles de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho, 10,16 cm (4 pulgadas) de largo) con el adhesivo y se adhirieron a caucho natural en un procedimiento de vulcanización. Las composiciones de caucho natural eran composiciones curadas con azufre como se expone en la tabla de formulación *supra*.
- 10 Típicamente, los sustratos se limpiaron con un paño seco. Los sustratos también se sometieron a granallado, seguido de una segunda limpieza con un paño seco.
- 15 Antes de la aplicación del adhesivo, se cubrió en ambos extremos 2,54 cm (1 pulgada) de largo y 2,54 cm de ancho (1 pulgada) del sustrato/muestra de material para evitar esa región
- 20 Típicamente, los sustratos se limpiaron con un paño seco. Los sustratos también se sometieron a granallado, seguido de una segunda limpieza con un paño seco. Antes de la aplicación del adhesivo, se cubrió en ambos extremos 2,54 cm (1 pulgada) de largo y 2,54 cm de ancho (1 pulgada) del sustrato/muestra de material para evitar que esa región esté disponible para unirse al caucho, dejando un área central de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 5,08 cm (2 pulgadas) de largo disponible para unirse al caucho.
- 25 En la operación de unión de la presente invención, las composiciones se aplican a los sustratos por un procedimiento de inmersión, pulverización o bien cepillado para garantizar una cobertura uniforme, preferentemente después de que se haya limpiado el sustrato.
- 30 El secado se puede llevar a cabo bajo condiciones de temperatura ambiente. Se puede incrementar la tasa de evaporación del disolvente por calor, aire forzado o ambos.
- 35 A continuación, se dispuso una capa de caucho no curado sobre cada muestra de material y se curó en una prensa de vulcanización hidráulica estándar durante un periodo de tiempo especificado por el perfil de curado del caucho. En el caso del caucho natural usado en el procedimiento de unión en la presente invención, se curó el caucho durante 20 minutos a 150 °C bajo una presión de 20-30 toneladas, para garantizar un contacto íntimo de las superficies que se van a unir y el adhesivo.
- 40 Después del curado, se envejecieron las muestras unidas durante 24 horas a temperatura ambiente antes de someterse a las pruebas y anotar el patrón de rasgado. Se sometió a prueba cada muestra por la norma ASTM 429-B modificada con un ángulo de 45° usando un equipo Instron (verificador Instron, modelo n.º 5500R) a una tasa de carga de 50 mm por minuto hasta que se completa la separación.
- Resultados

Se sometieron a prueba varios sustratos diferentes como se expone a continuación en la tabla 1.

Tabla 1

Entrada	Sustrato	Granallado (N/mm)	No granallado (N/mm)
1	Capa de vidrio (Control) ^a	Unión fuerte, ocasionando una rotura de caucho del 100 %	Unión fuerte, ocasionando una rotura de caucho del 100 %
2	Polipropileno ^b	Sin unión	Sin unión
3	Vidrio Epoxi FR4 - resina epoxi reforzada con estera de fibra de vidrio tejida ^c	14,690	17,804
4	Polipropileno reforzado al 30 % con fibra de vidrio ^d	8,686*	Sin unión
5	Nailon 66 que contiene talco al 20 % ^b	11,467	Sin unión
6	Polipropileno que contiene talco al 20 % ^d	10,059*	Sin unión

* Deformación de sustrato significativa observada.

^a disponible de Ideal Glass Ltd; ^b disponible de William Cox Ltd. (también Goodfellow); ^c GSPK Circuits Ltd. ^d disponible de Rocholl GmbH.

La entrada 1, el sustrato de lámina de vidrio, representa la reacción de control. Se observaron uniones muy fuertes, dando como resultado, típicamente, la rotura de caucho antes de la rotura de la unión. La cobertura de caucho es el porcentaje de caucho que queda en el sustrato unido después de la prueba de adherencia. Una rotura de caucho del 100 % quiere decir que el caucho se rompió completamente sin que ninguna porción del caucho se desprenda de la superficie del sustrato (y equivale a una rotura de caucho del 100 %). En general, es deseable que el sustrato de caucho se rompa antes de que se rompa la unión del sustrato al caucho. La entrada 2, es decir, un sustrato de polipropileno, es la segunda reacción de control. No se forma ninguna unión entre la composición de caucho y este sustrato.

Las entradas 1 y 3 en la tabla 1 presentan resistencias de unión buenas para el caucho independientemente de si el sustrato se sometió a granallado antes del curado. Sin embargo, las entradas 4 a 6 muestran una fuerte dependencia sobre si el sustrato se ha sometido a granallado. Los sustratos sometidos a granallado presentan resistencias de unión fuertes. Sin embargo, en ausencia de una etapa de granallado de pretratamiento, los mismos sustratos no muestran ninguna unión al sustrato de caucho. Una posible sugerencia para esta observación es que el granallado revela grupos hidroxilo activos en los sustratos, así, lo que potencia de este modo en gran medida la capacidad del adhesivo para unir conjuntamente el sustrato y el caucho.

Se aprecia que también se pueden proporcionar ciertas características de la invención, que se describen, por motivos de claridad, en el contexto de modos de realización separados, en combinación en un único modo de realización. Por el contrario, también se pueden proporcionar diversas características de la invención que se describen, por brevedad, en el contexto de un único modo de realización, por separado o en cualquier subcombinación adecuada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la unión de un polímero a una superficie hidroxilada, comprendiendo el procedimiento:

5 aplicar un compuesto, que comprende;

a) al menos un resto alcoxisilano; y

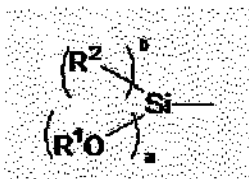
10 b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o al menos uno de una quinonadioxima o una quinonaoxima como precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos,

15 a al menos una de la superficie o el polímero y poner en contacto la superficie y el polímero, en el que la superficie hidroxilada comprende al menos uno de silicato, aluminato, germanato y combinaciones de los mismos o se selecciona de uno de vidrio, cuarzo, arcillas, talcos, zeolitas, porcelanas, cerámica, sustratos de silicio y combinaciones de los mismos, en el que el polímero es un elastómero.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de calentamiento posterior a poner en contacto la superficie y el polímero.

20 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el al menos un resto seleccionado de nitroso aromático es un nitrosobenceno.

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho resto alcoxisilano es de la estructura:

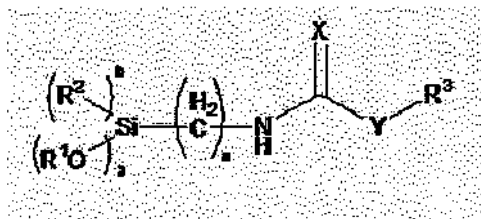


en la que 'a' es 1-3 y 'b' es 0-2, en la que $a + b = 3$ y está presente al menos un grupo alcoxi;

30 R^1 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} , en la que cuando $a \geq 1$ al menos un R^1 no es hidrógeno; y

R^2 se selecciona de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} , preferentemente de alquilo C_1-C_4 .

35 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el compuesto está englobado por la estructura general:



40 en la que n es 1-10;

'a' es 1-3 y 'b' es 0-2; en la que $a + b = 3$ y está presente al menos un grupo alcoxi;

45 R^1 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} , y en la que cuando $a \geq 1$ al menos un

R^1 no es hidrógeno;

R^2 se selecciona de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} ;

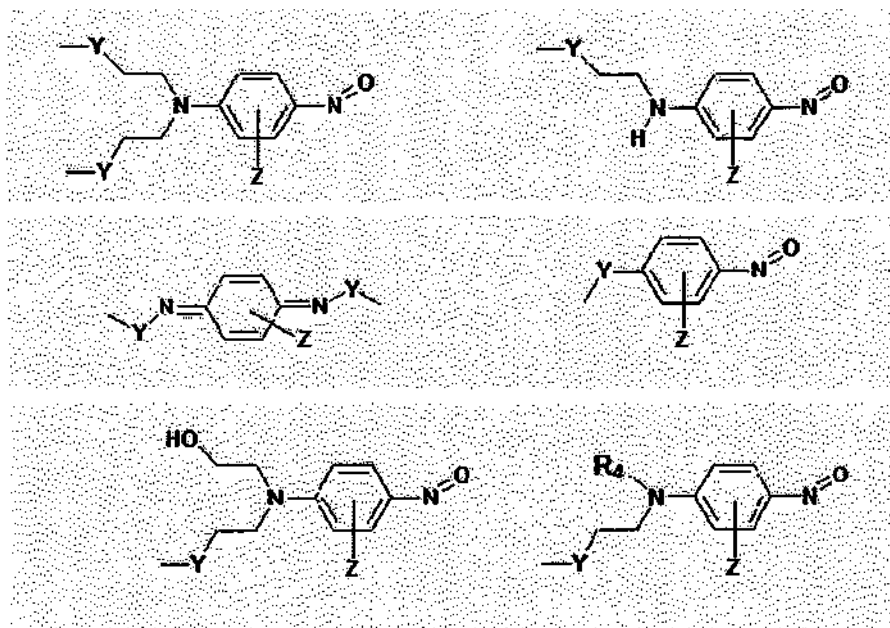
50 X es O o S;

Y es -O-, -S-, o $N(R^3)$; y

R^3 es un resto que comprende nitroso aromático o un precursor nitroso aromático.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que R^3 es un resto que comprende nitrosobenceno, quinonadioxima o quinonaoxima.

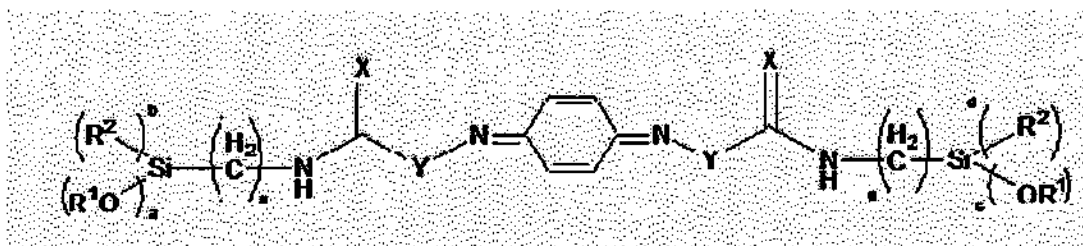
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que R^3 se selecciona del grupo que comprende (mostrando enlace en Y):



en el que R_4 es C_1 a C_{10} ; y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituídos con el grupo que consiste en alquilo C_5-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} , alcarilo C_7-C_{20} , arilamina C_5-C_{20} , arilnitroso C_5-C_{20} , amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser los mismos o bien diferentes en cada átomo de carbono del anillo.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto es de la estructura general;



en la que n es 1-10;

'a' es 1-3 y 'b' es 0-2; en la que $a + b = 3$ y está presente al menos un grupo alcoxi;

C es 'a' o de 1 a 3; d es 'b' o de 1 a 3;

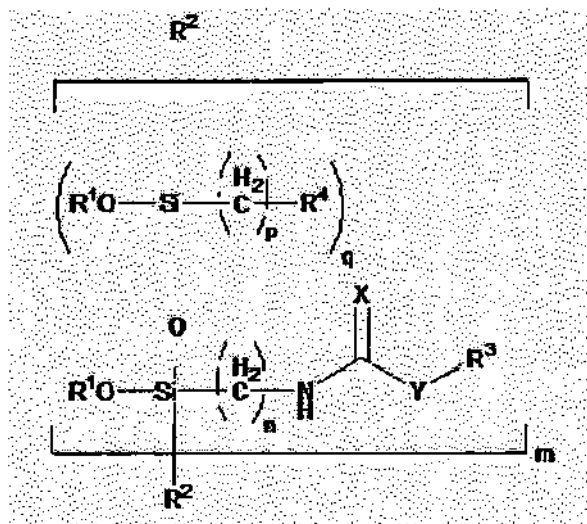
R^1 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} , en la que cuando $a \geq 1$ al menos un R^1 no es hidrógeno;

R^2 se selecciona de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} ;

X es O o S; e

Y es -O, -S o -NH_x, en el que x = 1 o 2.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto comprende un oligómero o un co-oligómero de la fórmula estructural general:



en la que m es de 1-100; n es 1-10; p es 1-10; q es 0-50; y si q = 0, m ≥ 2

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

R² se selecciona del grupo que consiste en OR¹, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, y en la que cuando R² = OR¹ al menos un R¹ no es hidrógeno;

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en 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;

X es O o S;

Y es -O, -S o -NH_x (en el que x = 1); y

R³ es un resto que comprende nitroso aromático o un precursor nitroso aromático.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que R³ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinonadioxima o quinonaoxima.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero es un caucho natural o sintético.

12. Un procedimiento para la unión conjunta de dos sustratos que comprende las etapas de:

(i) aplicar una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato o combinaciones de los mismos a al menos un sustrato;

(ii) aplicar un compuesto que comprende;

a) al menos un resto alcoxisilano; y

b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o al menos uno de una quinonadioxima o una quinonaoxima como precursor nitroso aromático y combinaciones de los mismos;

a al menos un sustrato, y

(iii) acoplar el primer y segundo sustratos para formar una unión con el compuesto que comprende; a) al menos un resto alcoxisilano; y b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o al menos uno de una quinonadioxima

o una quinonaoxima como precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el primer sustrato es un polímero, y en el que el polímero es un elastómero.

5 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que un primer sustrato comprende un caucho natural o sintético.

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además una etapa de vulcanización o reticulación de caucho.

10 15. Un artículo de fabricación preparado utilizando el procedimiento de la reivindicación 1,

en el que el artículo se selecciona preferentemente del grupo que comprende correas de distribución de automoción, materiales compuestos y plásticos reforzados con fibras de vidrio, cauchos reforzados, neumáticos, cintas transportadoras y artículos tejidos.

15