

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 689**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/77 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2009 PCT/EP2009/053098**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09118255**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009 E 09724509 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2268693**

54 Título: **Polímero para la unión metálica y compuestos y composiciones útiles para ello**

30 Prioridad:

26.03.2008 US 55908

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

23.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAY, NIGEL;
KNEAFSEY, BRENDAN J.;
NOLAN, DARREN y
WARREN, SUSAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 689 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

Polímero para la unión metálica y compuestos y composiciones útiles para ello

5 Antecedentes

Campo

10 Se proporcionan composiciones adhesivas adecuadas para uso en aplicaciones de unión polímero-a-metal, por ejemplo elastómero-a-metal tal como caucho-a-metal. Un aspecto proporciona compuestos adecuados para uso en aplicaciones de adhesión de caucho a metal de dicha composición adhesiva.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Se ha practicado durante muchos años la unión de polímero a metal y en particular caucho a metal. Existen muchas aplicaciones para formulaciones que consiguen una unión de polímero o caucho a metal. Se usa ampliamente la unión de caucho a metal para unir metales diferentes a un caucho natural o sintético. La unión de polímero a metal se lleva a cabo por muchas razones.

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

25 Por consiguiente, el metal y los polímeros tales como el caucho están a menudo unidos entre sí para aplicaciones de absorción de impacto, tales como en soportes, ruedas, amortiguadores, brazos móviles, etc. Estos componentes pueden usarse a una escala muy pequeña, por ejemplo en componentes de PC o en una escala muy grande, por ejemplo en construcciones tales como puentes y edificios. La reducción del ruido también se puede lograr usando la unión de metal a caucho. Se acepta que las fuerzas tremendas pueden ser experimentadas por cualquier componente que comprenda la unión conjunta de metal y caucho. Por consiguiente, es deseable proporcionar la unión de metal a caucho, que puede soportar fuerzas significativas, tales como presiones de compresión o extensivas que incluyen choques sin tener el metal o el caucho separados entre sí. Hay muchas otras aplicaciones de unión de caucho a metal, que incluyen la producción de neumáticos donde los refuerzos internos de alambre para el neumático están unidos al caucho del neumático.

35 Generalmente, se proporciona una formulación adhesiva para unir un caucho seleccionado a un sustrato metálico seleccionado.

40 La tecnología tradicional de unión de caucho a metal incorpora un sistema de dos pasos, donde en un primer paso se aplica un cebador y después en un segundo paso se aplica un adhesivo. El cebador consiste normalmente en soluciones o suspensiones de caucho clorado y resinas fenólicas que contienen grupos reactivos, y también pigmentos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, negro de carbono, etc. El cebador se aplica generalmente como una capa delgada sobre una superficie tratada (limpiada) de un componente metálico tal como un componente de acero tratado, por ejemplo, un componente que ha sido pulverizado por abrasión o tratado químicamente.

45 El adhesivo consiste normalmente en una amplia gama de materiales de caucho y reticulantes. Estos incluyen, pero no se limitan a, cauchos clorados y bromoclorados, compuestos de nitrosobenceno aromáticos y bismaleimida como reticulantes, xileno, percloroetileno y etilbenceno como solventes, y también algunas sales de plomo o de zinc. La capa adhesiva es generalmente el enlace entre el metal cebado y el caucho.

50 Los reticulantes comunes que se han empleado en la tecnología de unión de caucho a metal son compuestos de nitroso aromático, tales como p-dinitrosobenceno.

55 En los muchos campos donde se emplea la unión de caucho a metal existen numerosas oportunidades para abordar varios tipos de problemas, que incluyen la resistencia y durabilidad de la unión, la preparación de muestras y la facilidad de aplicación del adhesivo, sistemas de capa simple versus dos capas, toxicidad reducida y propiedades mejoradas para el medio ambiente, entre otros.

60 Existen muchas formulaciones para la unión de caucho a metal. Por ejemplo, se han usado silanos como inhibidores de la corrosión y como promotores de adhesión de unión de caucho a metal. Es deseable reducir los VOC (compuestos orgánicos volátiles) y reducir los costos, tales como aquellos asociados con las sales de cobalto, que se usan como promotores de la adhesión en ciertos sistemas, por ejemplo como se establece en las siguientes Publicación de la Solicitud de Patente de EEUU Nos. U.S. 2007/0056469A1 y U.S. 2005/0079364A1 y Patente de EEUU Nos. 6756079B2 y U.S. 6409874. Los silanos específicos mencionados son bis(trimetoxipropil)amina y bis(trimetoxipropil)tetrasulfuro, generalmente en uso conjunto en una proporción de 1:3, respectivamente, en una solución de etanol/agua. Es de notar que los silanos se hidrolizan, ya sea por separado o conjuntamente, antes de la aplicación al metal.

La Publicación de Patente Internacional No. WO2004/000851 de Qinetiq Ltd., describe un procedimiento para hidrólisis de silano con un buen grado de control. El procedimiento se lleva a cabo en solución en la presencia de agua y un catalizador. La Publicación de Patente Internacional (PCT) No. WO2004/078867 de Lord Corporation describe un adhesivo en base a solvente de una sola capa individual diseñado para unir elastómeros termoplásticos que contienen un aducto de alcoxi silano/uretano y un polímero clorado. Se describen métodos de síntesis y formulación dentro de este documento de patente. La patente US No. 4.031.120 de Lord Corporation describe una composición que comprende un organosilano funcional de isocianato, en combinación con un poliisocianato y un compuesto nitroso aromático. El sistema resultante se describe como un adhesivo de una capa para unir una variedad de materiales elastoméricos a metales y otros sustratos.

Generalmente, es deseable que la unión se logre durante un paso 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, el caucho semisólido se puede inyectar en un molde. El caucho semisólido se reticula a continuación en un caucho totalmente curado y la unión con el sustrato se forma al mismo tiempo.

Son deseables ciertos requerimientos del sistema de curado. Esto incluye la facilidad de procesamiento, la estabilidad (por ejemplo, evitar la sedimentación), facilidad de aplicación, secado rápido (para permitir el manejo sin ensuciar), buenas propiedades de humectación y buenas propiedades de curado. El curado se debe realizar independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se apreciará que algunos cauchos son materiales mezclados y, en consecuencia, es deseable que se consiga un buen curado con tales materiales mezclados. El endurecimiento de manera adecuada consistente se logra bajo varios parámetros del procedimiento. La durabilidad es también deseable. Por ejemplo, la unión de caucho/metal debe ser duradera bajo estrés mecánico relativamente alto, por ejemplo bajo alta presión e incluso si está expuesta a una atmósfera agresiva, por ejemplo un líquido caliente tal como aceite.

A pesar del estado de la tecnología, sería deseable proporcionar un compuesto y una composición para unir sustratos poliméricos a sustratos metálicos que remedie algunas o todas las deficiencias conocidas y/o proporcione alternativas a las tecnologías existentes para que los consumidores tengan más posibilidades a partir de las cuales escoger.

Resumen

Se proporcionan compuestos adecuados para usar en la unión de caucho a metal.

En un primer aspecto, se proporciona un compuesto que comprende:

a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y

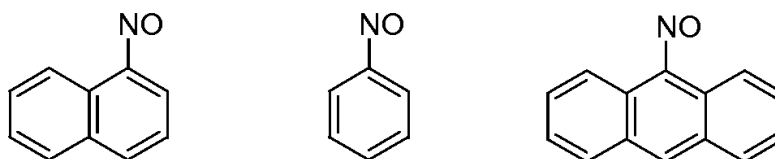
b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos.

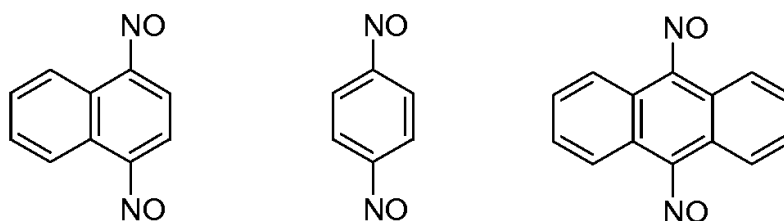
El compuesto puede comprender:

a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y

b) al menos un fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitrosobenceno es al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima.

Dentro del contexto de esta especificación, el término fragmento de nitroso aromático se refiere a un fragmento aromático que tiene al menos un grupo nitroso. De manera similar, el término fragmento de precursor de nitroso aromático se refiere a cualquier compuesto que sea capaz de transformarse en un fragmento de nitroso aromático con al menos un grupo nitroso. El término aromático comprende tanto anillos aromáticos fusionados como no fusionados. Por ejemplo, se describe a continuación una selección no limitativa de fragmentos de nitrosos aromáticos fusionados y no fusionados abarcados por la presente invención:





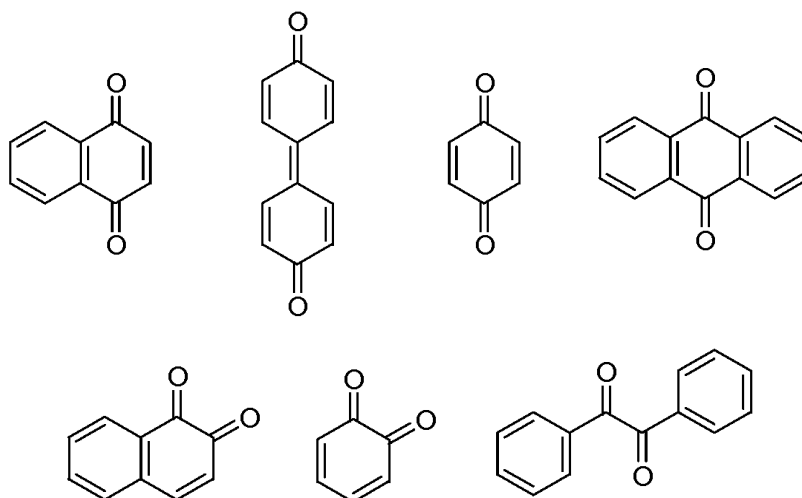
5 Como apreciará una persona experta en la técnica, las estructuras de nitroso divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso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

10 Tales compuestos ayudan en la formación de uniones de caucho a metal. Pueden aplicarse fácilmente en la interfaz entre el caucho y el metal y ayudar a desarrollar enlaces fuertes y duraderos durante el procedimiento de curado.

15 Los compuestos y formulaciones descritas así pueden dar lugar a una serie de ventajas. Por ejemplo, se puede formular un sistema adhesivo de una parte. Tales sistemas se aplican fácilmente a sustratos en un solo paso usando técnicas convenientes y convencionales, por ejemplo atomización o inmersión. Los compuestos y formulaciones tal como se proporcionan pueden tener toxicidad reducida en comparación con las formulaciones de dinitrosobenceno convencionales. Los compuestos y formulaciones tal como se proporcionan también pueden conseguir excelentes fuerzas de unión. Por ejemplo, en ensayos de unión de caucho a metal para determinar la resistencia de unión de las composiciones de la presente invención se observó 85-100% de fallo de caucho. En un número de ejemplos se observó un fallo de caucho al 100%. Además, las composiciones curadas de la presente invención exhiben resistencia al agua caliente y al solvente. El fallo del caucho se relaciona con el fallo del caucho antes de que la unión falle. Es decir, la unión es más fuerte que el sustrato de caucho.

25 En contraste con los sistemas convencionales, los sistemas adhesivos de la presente invención se pueden aplicar al caucho no vulcanizado, (a diferencia del metal), antes de la vulcanización y formación de uniones, y después de la vulcanización subsiguiente se produce una unión. Esto significa que el sistema adhesivo puede aplicarse ya sea al caucho o al sustrato metálico. Los sistemas convencionales no forman una unión si se aplican de esta manera.

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



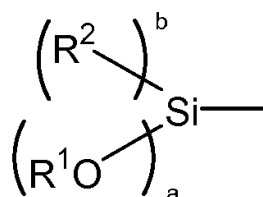
35 Como se apreciará por una persona experta en la técnica, las estructuras de dicetona divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀,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

40 El fragmento de nitroso aromático del compuesto de la presente invención puede comprender un fragmento de nitrosobenceno. El fragmento de nitrosobenceno puede ser un mononitrosobenceno, un dinitrosobenceno, o

combinaciones de los mismos. De manera similar, el fragmento de precursor de nitroso aromático de la composición de la presente invención puede comprender un precursor del fragmento de 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 estructura de nitrosobenceno in situ. El precursor de nitrosobenceno puede ser al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima. Se ha encontrado que tales estructuras ayudan en la formación de uniones deseables.

Como se apreciará por una persona experta en la técnica, las referencias a los fragmentos de nitrosobenceno y precursor de nitrosobenceno incluyen fragmentos de nitrosobenceno y precursor de nitrosobenceno que pueden ser opcionalmente sustituidos una o más veces 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 siempre que no haya interferencia con la unión o curado efectivo de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un fragmento de nitrosobenceno in situ.

El fragmento de silano puede tener la estructura:



donde 'a' puede ser 1-3 y "b" puede ser 0-2, pero si a = 3, b = 0; o

si a = 2, b = 1; de modo que está presente por lo menos un grupo alcoxi;

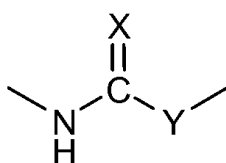
R¹ se puede seleccionar del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente alquilo C₁-C₄;

en el que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y

R² se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄.

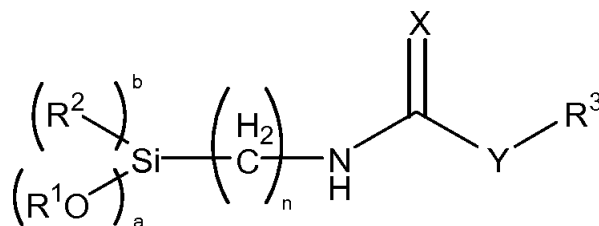
En una realización, a es 3 y R¹ es alquilo C₁-C₂₄. R¹ puede ser alquilo C₁-C₄ y a puede ser 3.

Los compuestos pueden ser productos de reacción derivados de un isocianato o isotiocianato y un compuesto de hidrógeno activo, tal como -NH_x (donde x = 1 o 2), -SH o -OH. De esta manera, los compuestos descritos así deben contener al menos una unión descrita por:



donde X puede ser S u O, e Y incluye -NH_x (donde x = 1 o 2), -S, o -O.

La estructura general de estos compuestos se muestra a continuación:



donde 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; pero si a = 3, b = 0; o si a = 2, b = 1; de modo que está presente al menos un grupo alcoxi; R¹ se puede seleccionar del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente alquilo C₁-C₄ y en el que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y

R² puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄;

n puede ser 1-5;

X puede ser O o S;

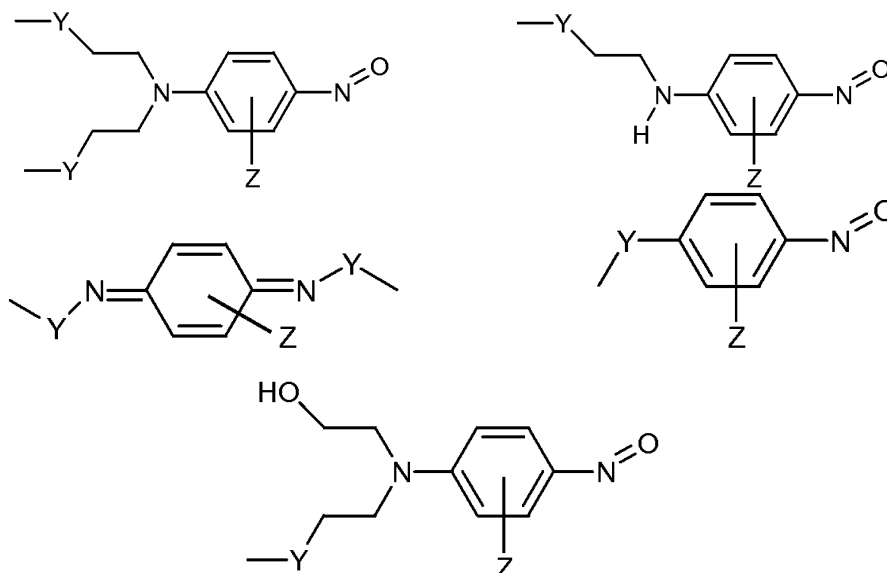
5 Y puede ser -O, -S, o -NH_x (donde x = 1 o 2); y

R³ es un fragmento que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

10 R³ puede ser un fragmento que comprende nitrosoaromático, o un precursor de nitrosoaromático como se definió aquí.

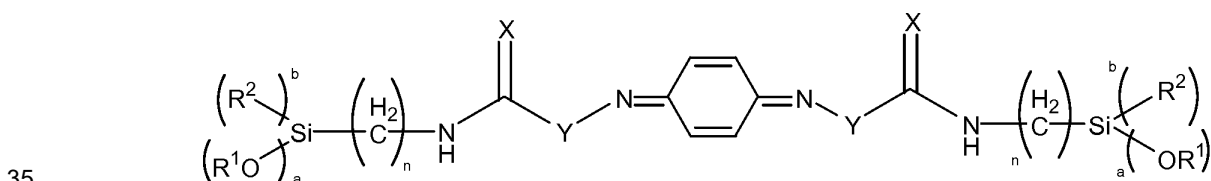
15 R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O u -NH_x (donde x = 1). R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (donde x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, 'a' puede ser 3 y R³ puede ser un fragmento que comprende nitrosobenceno.

20 Las estructuras para R³, que muestran el enlace a través de 'Y', pueden incluir:



25 en el que Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden opcionalmente ser mono-, di-, tri- o tetrasustituido con el grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, alcoxi, aralquilo, alcarilo, arilamina, arilnitroso, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser ya sea los mismos o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya interferencia con la unión efectiva o el curado de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un compuesto de nitrosobenceno in situ.

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



donde n puede ser 1-5; 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; pero si a = 3, b = 0; o si a = 2, b = 1; de manera que al menos un grupo alcoxi está presente;

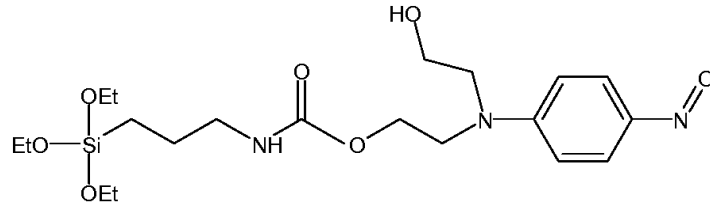
40 R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente en alquilo C₁-C₄ y en el que donde a ≥ 1 al menos uno R¹ no es hidrógeno; y

R² puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄. X puede ser O o S;

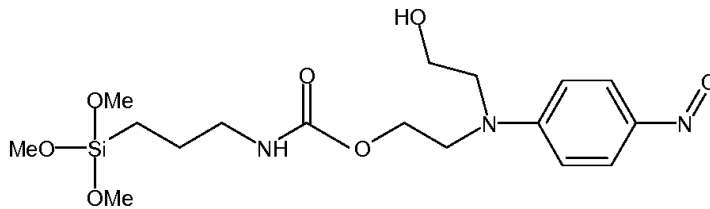
Y puede ser -O, -S, o -NH_x (donde x = 1 o 2).

5 R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O u -NH_x (donde x = 1). R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (donde x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3 y 'a' puede ser 3.

10 Ejemplos específicos de compuestos de la presente invención incluyen los siguientes:

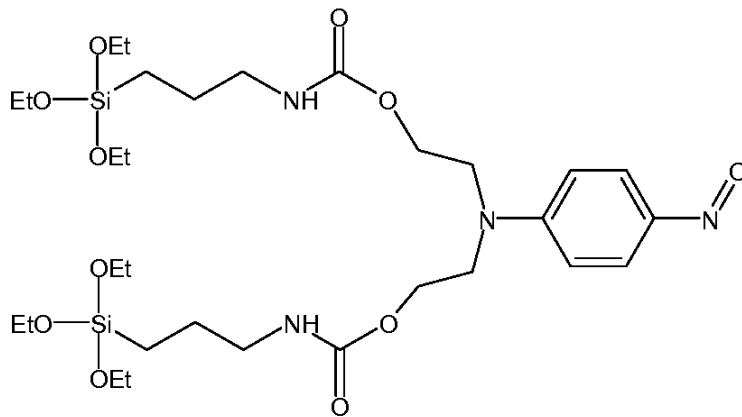


(A)

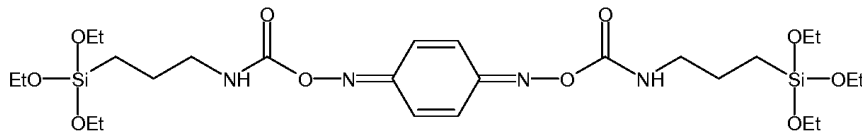


(B)

15

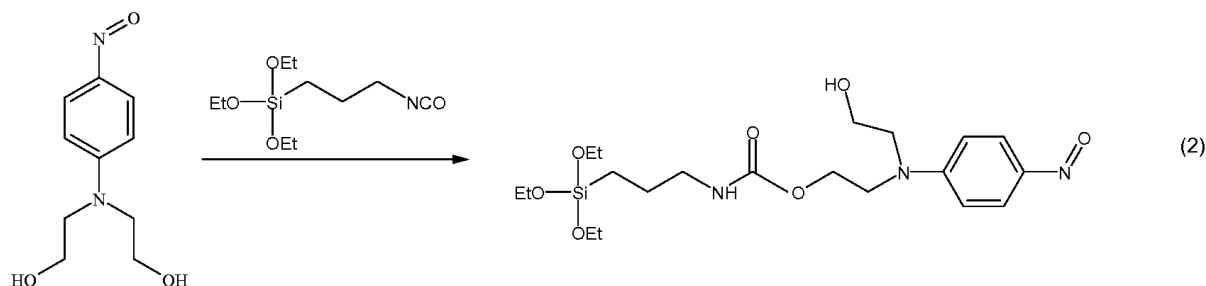
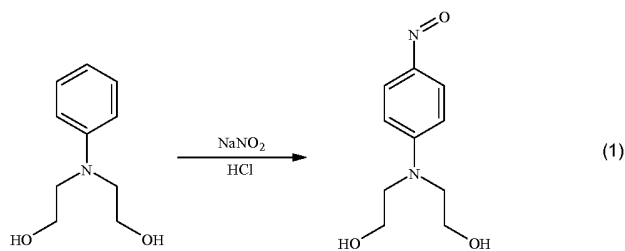


(C)



(D)

20 El esquema de reacción para la síntesis de (A) está por debajo (todos los compuestos se preparan en un método análogo).



5 Se apreciará que se pueden formular composiciones adecuadas para unir metal a caucho usando cantidades apropiadas de uno o más de los compuestos descritos así.

Por consiguiente, también se proporciona una composición para unir sustratos juntos donde la composición comprende:

- 10 (i) al menos un compuesto que comprende;
- a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- 15 b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos; y

20 (ii) un vehículo portador adecuado para el compuesto. Se apreciará que se puede usar cualquier vehículo portador adecuado. Es deseable que el vehículo portador sea amigable con el medio ambiente. Tales composiciones son adecuadas para uso en la unión de un sustrato tal como un sustrato metálico a un caucho natural o sintético.

La composición para unir sustratos juntos puede comprender

- 25 (i) al menos un compuesto que comprende;
- a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- 30 b) al menos un fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitrosobenceno es al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima; y
- (ii) un vehículo portador adecuado para el compuesto.

35 El compuesto que comprende el al menos un fragmento de alcoxi silano y el al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de 1 a 20% p/p de la composición total. Adecuadamente, el al menos un precursor de compuesto nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de 1 a 15% p/p, por ejemplo 4 a 12% p/p. El al menos un precursor de compuesto nitroso aromático puede estar presente en 6% p/p de la composición total.

40 Las composiciones de la presente invención pueden encontrar utilidad en cualquier aplicación donde sea deseable formar un fragmento de nitroso aromático in situ. De forma similar, las composiciones de la presente invención pueden encontrar utilidad en cualquier aplicación donde es deseable formar un fragmento de dinitroso aromático in situ. Se apreciará que dentro de estas composiciones el compuesto puede reaccionar in situ para formar un fragmento de nitrosobenceno. También se contempla que el compuesto puede reaccionar in situ para formar un fragmento de dinitrosobenceno. Por ejemplo, para una unión particularmente buena, puede ser deseable que el compuesto reaccione in situ para formar un fragmento para-nitrosifenol.

Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones de una sola parte. Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones de dos partes.

5 También se proporciona un procedimiento para unir dos sustratos juntos que comprende aplicar la composición descrita así a una superficie de unión de al menos uno de los sustratos y poner las superficies de unión de los sustratos juntas. Por ejemplo, un primer sustrato puede construirse a partir de un caucho natural o sintético para unirse a otro sustrato. El otro o segundo sustrato puede ser un sustrato metálico. Generalmente, el fragmento de alcoxi silano del compuesto se anclará a una superficie metálica. El fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático generalmente se anclará al caucho. De manera similar, el fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno generalmente se anclará al caucho. Por consiguiente, cada extremo de la molécula está funcionalizado y ayuda a unir los materiales juntos con un enlace fuerte y duradero.

15 De este modo, un metal recubierto con una composición adhesiva tal como se describe puede adherirse a un material polimérico, por ejemplo una composición de caucho, aplicando el material polimérico en un estado no curado sobre el metal recubierto con la composición adhesiva y curando el material polimérico sobre el mismo para unirlo al metal. En el caso de un material polimérico de caucho, el caucho sin curar puede ser vulcanizado por calor y presión durante un período de tiempo para curar el caucho, dando como resultado la unión del caucho al metal.

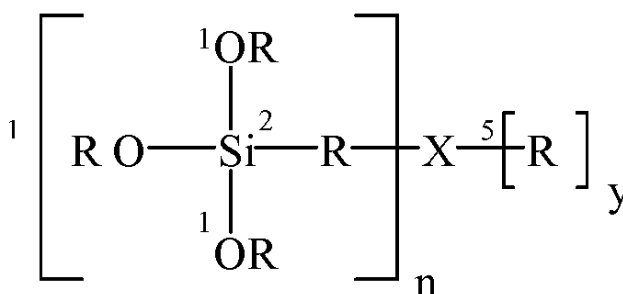
20 Esta unión a metales se consigue a través de grupos nitroso que son capaces de reaccionar con polímeros, en particular un polímero con funcionalidad alqueno/alílica dentro de la cadena polimérica. Por ejemplo, funcionalidad dieno o alílica dentro de la cadena polimérica. Dicha reacción produce una variedad de enlaces reticulados, por ejemplo, entre el grupo nitroso y un material de caucho. Se piensa que los materiales de la invención reducen grupos nitroso libres cuando el grupo nitroso está dentro de una estructura molecular. En la reacción del nitroso y del silano, el nitroso reacciona con la funcionalidad alqueno dentro del caucho natural mientras que el silano forma la unión con el metal.

30 Se sabe que el dinitrosobenceno es un reticulante muy efectivo en formulaciones adhesivas, y a menudo da como resultado uniones que se caracterizan por una alta resistencia permanente y por una alta resistencia a los medios agresivos. Sin embargo, los materiales nitrosos libres sin reaccionar, tales como dinitrosobenceno, pueden dar lugar a una vulcanización continua en el caso del tratamiento térmico posterior de composición, dando como resultado una fragilización no deseada de la unión. Para las realizaciones de la presente invención que no proporcionan la liberación de dinitrosobenceno, este último problema puede ser aliviado debido al hecho de que el producto de reacción del nitroso y del silano no contendría materiales nitrosos libres tales como dinitrosobenceno y, por lo tanto, no serían libre de sufrir una vulcanización adicional. También es importante reducir los riesgos asociados con los sistemas convencionales.

También se proporciona una combinación de al menos dos sustratos unidos entre sí por una composición adhesiva que comprende:

- 40 a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos.

50 Se pueden emplear combinaciones de silanos en la presente invención. Por ejemplo, se pueden incluir uno o más silanos adicionales dentro de las composiciones de la presente invención. Estos silanos son generalmente de la fórmula:



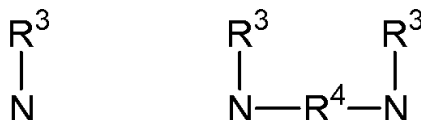
donde:

55 n es ya sea 1 o 2;

$y = (2-n)$

cada R^1 puede ser seleccionado de alquilo C_1-C_{24} o acilo C_2-C_{24} ; cada R^2 puede ser seleccionado de grupos alifáticos C_1-C_{30} , grupos aromáticos C_3-C_{30} sustituidos, o grupos aromáticos C_3-C_{30} no sustituidos;

R^5 puede ser seleccionado de hidrógeno, alquileo C_1-C_{10} , alquileo C_1-C_{10} sustituido con uno o más grupos amino, alquilenilo C_2-C_{10} sustituido con uno o más grupos amino, arileno C_6-C_{10} , o alquilarileno C_7-C_{20} ; X es opcional y es ya sea:

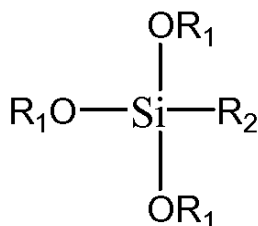


donde cada R^3 puede ser seleccionado de hidrógeno, grupos alifáticos C_1-C_{30} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; y

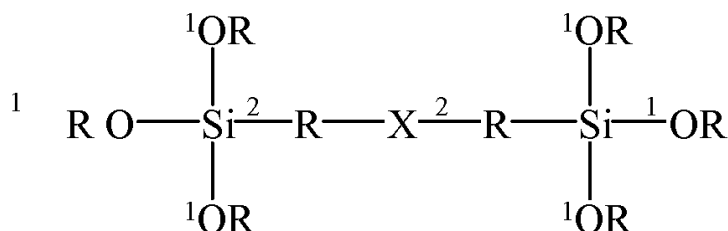
R^4 puede ser seleccionado de grupos alifáticos C_1-C_{30} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; y

en el que cuando $n = 1$, al menos uno del R^3 y del R^5 no es hidrógeno.

En una realización, X está presente. Como se apreciará, cuando X está ausente, el silano puede ser de la fórmula general:



Los silanos preferidos incluyen bis-silil silanos tales como aquellos que tienen dos grupos sililo trisustituidos. Los sustituyentes pueden seleccionarse individualmente de alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi C_6-C_{30} y aciloxi C_2-C_{30} . Los bis-silil silanos adecuados para uso dentro de la presente invención incluyen:

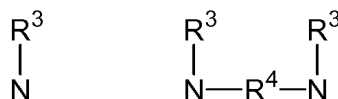


donde:

cada R^1 puede ser seleccionado de alquilo C_1-C_{24} o acilo C_2-C_{24} ;

cada R^2 puede ser seleccionado del grupo que consiste en Grupos alifáticos C_1-C_{20} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ;

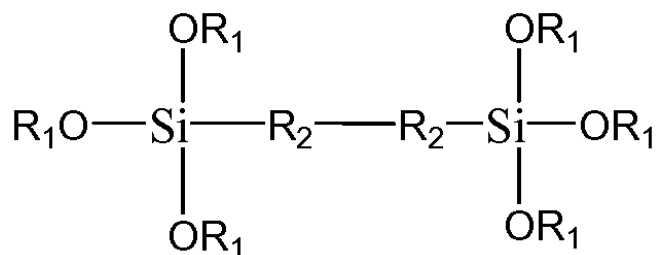
X es opcional y es ya sea:



donde cada R^3 puede ser seleccionado de hidrógeno, grupos alifáticos C_1-C_{20} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; y

R^4 puede ser seleccionado de grupos alifáticos C_1-C_{20} o grupos aromáticos C_6-C_{30} .

En una realización, X está presente. Como se apreciará, cuando X está ausente, el bis-silano puede ser de la fórmula general:



5 Ejemplos de algunos bis-sililaminosilanos abarcados por la presente invención incluyen: bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina, N-[2-(vinilbencilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxi silano y aminoetil-aminopropiltrimetoxisilano. Tales silanos adicionales pueden estar incluidos en el intervalo de 1:3 a 3:1 con relación a los compuestos de la presente invención. Dicha mezcla puede resultar en una excelente unión de caucho a metal.

10 En particular, la inclusión del amino bis(propiltrimetoxisilano) además del nitroso silano mejora significativamente la resistencia de la unión caucho a metal. Se cree que el amino bis(propiltrimetoxisilano) tiene múltiples funciones dentro de la formulación. Esto incluye ayudar a la formación de película y "humedecimiento" de la superficie metálica.

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

20 Una diferencia significativa entre la presente invención y la técnica anterior es que en la presente invención los silanos pueden ser "significativamente no hidrolizados", lo que indica que se usan en un estado no hidrolizado. Esto se debe a que los materiales pueden ser aplicados puros y/o sin presencia de agua.

25 Los amino silanos y nitroso silanos pueden ser hidrolizados y/o mezclados e hidrolizados de forma independiente para formar la solución final de silano. Soluciones de agua al 5% son generalmente suficientes para hidrolizar efectivamente los silanos. Alternativamente, los silanos pueden añadirse a un solvente puro, usado tal como se recibe, sin la adición de agua para la promoción intencional de la hidrólisis.

30 Generalmente, la solución de silano final aplicada al sustrato metálico puede variar en la concentración y proporción de silano (amino silano a nitroso silano) en un amplio intervalo y todavía proporcionar resultados beneficiosos. La solución final debe contener una concentración de silano total de al menos aproximadamente 0.1% en volumen, es decir, la concentración de la combinación de amino silanos y nitroso silanos en la solución final. Las soluciones que tienen una concentración de silano de entre aproximadamente 0.1% y aproximadamente 10% en volumen generalmente proporcionan una unión fuerte sin pérdida de silanos valiosos.

35 Se puede realizar una excelente adhesión entre materiales poliméricos, tal como composiciones de caucho, y metales, con un desperdicio mínimo de solución de silano mediante el uso de los compuestos y composiciones tal como se han descrito. Con respecto a su uso en aplicaciones adhesivas, las composiciones de la presente invención son generalmente más delgadas que las composiciones presentes en los sistemas adhesivos tradicionales para la unión de caucho a metal, sin ninguna pérdida en las características de rendimiento. El espesor de la composición puede determinarse por la concentración del producto de reacción del nitroso y del silano, y están en el intervalo de 40 0.1 a 12 μm , y más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 10 μm .

45 Pueden tratarse muchos metales diferentes con la composición descrita en esta invención, y pueden estar unidos a materiales poliméricos. Estos metales incluyen, pero no se limitan a, zinc y aleaciones de zinc tales como aleaciones de zinc-níquel y zinc-cobalto, sustratos metálicos que tienen recubrimientos que contienen zinc, acero y en particular acero laminado en frío y de carbono, y aluminio y aleaciones de aluminio, cobre y aleaciones de cobre tales como latón, y estaño y aleaciones de estaño que incluyen sustratos metálicos que tienen recubrimientos que contienen estaño.

50 Descripción detallada

La composición de caucho implicada en la unión de caucho a metal que usa los métodos descritos en la presente invención puede incluir adicionalmente aditivos conocidos comunes para las composiciones de caucho. Estos incluyen reforzar los negros de carbono; cargas inactivas tales como carbonatos de calcio, tizas, talcos, óxidos metálicos; sistemas aceleradores; retardadores de vulcanización; promotores tales como óxido de zinc o ácido esteárico; plastificantes tales como aceites minerales aromáticos, parafínicos, nafténicos y sintéticos; envejecimiento, protección contra la luz, protectores de la capa de ozono, fatiga, coloración y auxiliares 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.

La hidrólisis, formación de grupos silanol, es decir, SiOH, generalmente se producirá eficientemente dentro del intervalo de pH de 3 - 7. A un pH por encima de o por debajo de este intervalo, la condensación de silano puede producirse mediante un procedimiento donde el silanol se auto-condensa para formar un siloxano. Durante este procedimiento, las moléculas de hidroxilo de las moléculas adyacentes reaccionan entre sí para eliminar moléculas de agua y formar una estructura de siloxano reticulada que contiene funcionalidad -Si-O-Si-O-Si.

Para acelerar la hidrólisis del silano e inhibir la condensación del silano durante el paso de hidrólisis, el pH de la solución de silano puede mantenerse por debajo de aproximadamente 7 y preferiblemente en el intervalo ligeramente ácido de aproximadamente 4 a 6.5 (particularmente para la hidrólisis de bis-sililaminosilanos). Esto puede conseguirse mediante la adición de uno o más ácidos compatibles. Por ejemplo, se pueden añadir ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido propiónico a la solución de hidrolizado para ajustar el pH. También se pueden usar hidróxido de sodio, u otras bases compatibles, cuando sea necesario, para elevar el pH de la solución de silano. Algunos silanos proporcionan una solución de pH ligeramente ácida cuando se mezclan con agua y pueden no necesitar un ajuste de pH para acelerar la hidrólisis. Los intervalos de pH discutidos con respecto a la preparación de las soluciones para hidrolizar silano no deben confundirse con el pH de la solución final de silano aplicada al sustrato metálico.

Las soluciones para hidrolizar silano pueden incluir además uno o más de solventes compatibles. Los alcoholes se usan generalmente para solubilizar e hidrolizar silanos. Alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, y alcoholes alifáticos más largos. La proporción de agua a solvente en la solución de silano hidrolizada (tal como se aplica al sustrato metálico, en volumen) puede estar entre aproximadamente 1:99 y aproximadamente 99:1, y preferiblemente entre 1:1 y 1:20.

Antes de la aplicación de la solución de silano, se puede limpiar la superficie metálica que se va a recubrir para permitir una mejor adherencia. Por ejemplo, limpieza con solvente o material alcalino. La aplicación puede entonces llevarse a cabo por una variedad de métodos, que incluyen inmersión, atomización, cepillado o limpieza de la solución sobre el metal. Se ha sugerido que para mejorar la adhesión del caucho, el recubrimiento permanece parcialmente reticulado antes de la vulcanización. Por esta razón, el recubrimiento se seca habitualmente al aire a temperatura ambiente ya que el secado por calor puede causar un mayor grado de reticulación que resultará en una peor adhesión entre el caucho y la superficie metálica.

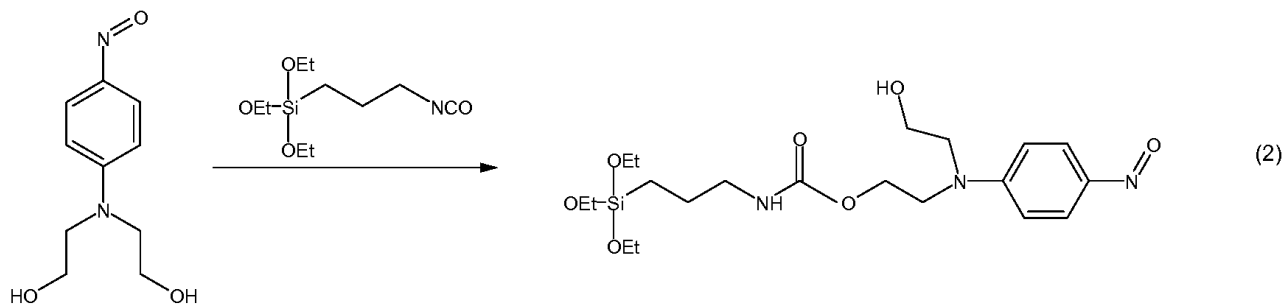
Los compuestos de la invención se prepararon como se indica a continuación:

Ejemplos

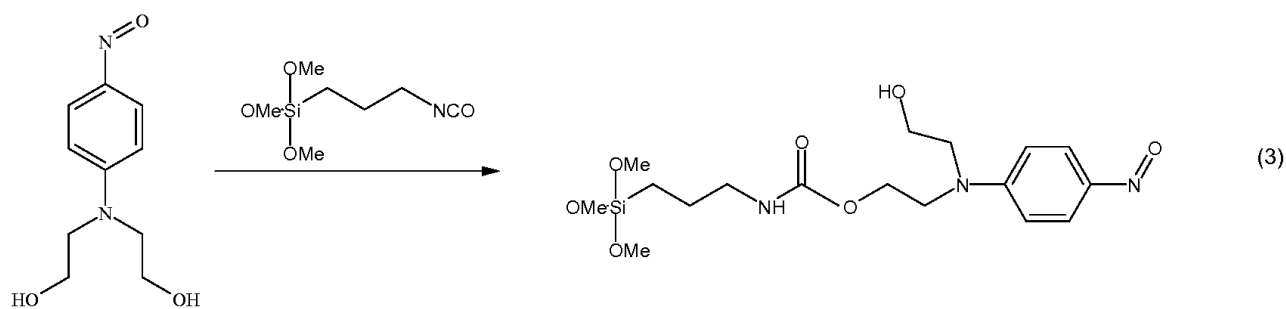
Los compuestos A, B, C y D (arriba) se sintetizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento experimental y como se ilustra en el esquema de reacción anterior.

La Reacción (1) (vide supra) se llevó a cabo como se describe en J.J D'Amico, C.C. Tung y L.A. Walker, J. Am. Chem. Soc., 5957 (1959).

La Reacción (2): Se solvato γ -isocianatopropiltriethoxisilano (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. El matraz de reacción se lavó con nitrógeno y se cargó con N,N-bis-(2-hidroxietil)-4-nitroso-anilina (2 g, 9.5 mmol), seguido por una cantidad catalítica de dilaurato de dibutylestaño (1.5 μ mol). La reacción se sometió a reflujo durante 2 horas adicionales bajo nitrógeno. El consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) se monitorizó usando espectroscopia infrarroja. Se eliminaron los solventes bajo presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.

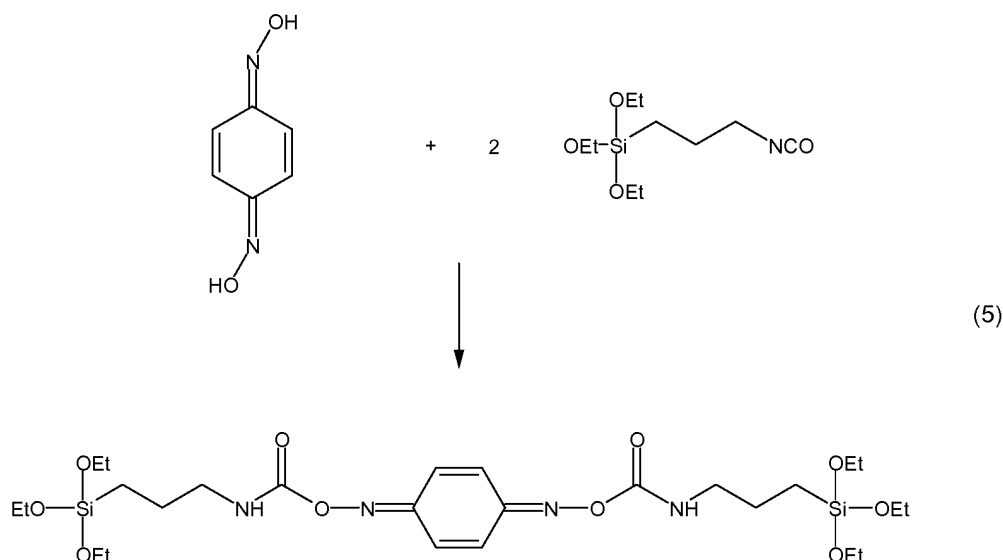
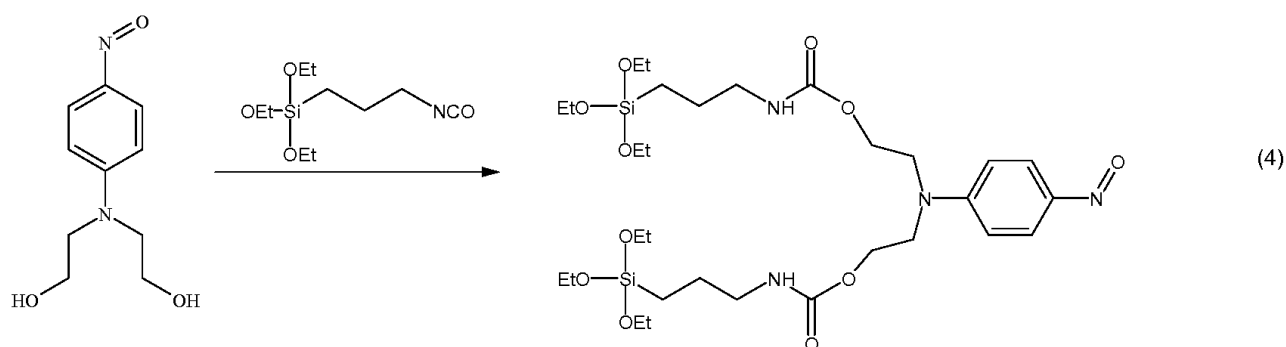


La Reacción 3: Se solvato γ -isocianatopropiltrimetoxisilano (ABCR GmbH) (1.5g, 7.3 mmol) en 8 mL de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 50 mL. El matraz de reacción se lavó con nitrógeno y se cargó con N,N-bis-(2-hidroxietil)-4-nitroso-anilina (1.53 g, 7.3 mmol), seguido por una cantidad catalítica de dilaurato de dibutylestaño (1 mmol). La reacción se sometió a reflujo durante 2 horas adicionales bajo nitrógeno. El consumo de isocianato (2275 cm^{-1}) se monitorizó usando espectroscopia infrarroja. Se eliminaron los solventes bajo presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.



5 La Reacción 4: Se solvato γ -isocianatopropiltrióxosilano (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. El matraz de reacción se lavó con nitrógeno y se cargó con N,N-bis-(2-hidroxietil)-4-nitroso-anilina (1 g, 4.75 μ mol), seguido por una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1.5 mmol). La reacción se sometió a reflujo durante 5 horas adicionales bajo nitrógeno. El consumo de isocianato (2275 cm^{-1}) se monitorizó usando espectroscopia infrarroja. Se eliminaron los solventes bajo presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.

10

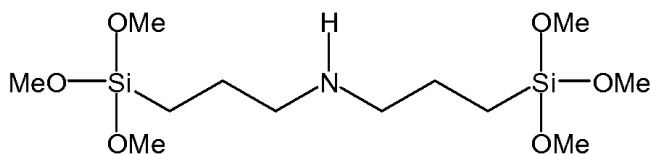


15 La Reacción 5: Se solvato γ -isocianatopropiltrióxosilano (GE Bayer Silicones A-1310) (10.68 g, 43.18 mmol) en 30 mL de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 100 mL. El matraz de reacción se lavó con nitrógeno y se cargó con p-benzoquinona dioxima (Sigma-Aldrich) (3 g, 21.72 mmol), seguido por una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se sometió a reflujo durante 5 horas adicionales bajo nitrógeno. El consumo de isocianato (2275 cm^{-1}) se monitorizó usando espectroscopia infrarroja. Se eliminaron los solventes bajo presión reducida para dar el producto en un rendimiento cuantitativo.

20

Las formulaciones que comprenden los compuestos de la invención se prepararon como se indica a continuación, donde los compuestos A a C son compuestos de la invención como se ha expuesto anteriormente en el Resumen de la invención. El Compuesto E es Bis(trimetoxisililpropil)amina- comercialmente disponible en Sigma Aldrich. El compuesto E tiene la fórmula:

25



(E)

Composición de caucho natural

5

Los ensayos se llevaron a cabo usando caucho natural de la siguiente composición:

Ingrediente	Partes en peso
Caucho Natural ^(a)	100
Óxido de Zinc	3.5
Ácido Esteárico	2
Negro 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-fenilenodiamina ^(e)	1
Ceras de hidrocarburos ^(f)	2
CBS ^(g)	0.7
Azufre	2.5

^(a) NR SMR CV 60; ^(b) SRF N762 negro; ^(c) Aceite Strukthene 410; ^(d) Flectol H; ^(e) Santoflex 13 (HPPD); ^(f) Cera mejorada a prueba de sol; ^(g) Acelerador de vulcanización, N-Ciclohexil-2-benzotiazol.

10

Composición de caucho EPDM

Los ensayos se llevaron a cabo usando caucho EPDM de la siguiente composición:

Ingrediente	Partes en peso
Etileno-propileno-etilideno norborneno (7.8% dieno) ^(a)	25
Etileno-propileno-etilideno norborneno (9.0% dieno) ^(b)	72.5
Etileno-propileno-diciclopentadieno (10.5% dieno) ^(c)	25
Negro carbón	70
Óxido de calcio	10
Ácido esteárico	1
Óxido de zinc	5
Peróxido de dicumilo ^(d)	3.75
Polietilén glicol ^(e)	4.5

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

15

Composiciones usadas en unión de caucho natural a metal

% en peso de partes de la formulación	Composición							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	5.25	5.25	5.49	5.49	5.56			5.36
B						5.56		
C							5.56	
D ^(a)	1.75	1.75	1.83	1.83	1.85	1.85	1.85	3.57
Viniltrimetoxi silano								1.79
Hypalon 40s ^(b)	5.46							
Pergut ^(c)		5.46	1.17					
Xylene ^(d)	72.83	72.83	76.14					
Isopropanol ^(d)	14.71	14.71	15.37	91.58				
Etanol: Agua ^(e)					92.59	92.59	92.59	89.28
Ácido acético				1.10				
% de falla del caucho	90	100	100	85	100	98	98	98

^(a) Bis(trimetoxisililpropil)amina; ^(b) Polietileno clorosulfonado (DuPont Performance Elastomers); ^(c) Caucho Natural Colorado (Bayer MaterialScience); ^(d) Usado como se recibió; ^(e) Etanol : agua (95:5) ajustado a pH 4 - 5 con ácido acético

5

Composiciones usadas en unión de caucho EPDM a metal

% en peso de partes de la formulación	Composición	
	9	10
Hypalon 40S ^(a)	7.33	7.14
Xileno ^(b)	66.02	64.29
Aerosil 200 ^(c)	1.22	1.79
Heucophos ZPA ^(d)	3.67	5.36
GP205 ^(e)	9.78	14.28
Elasztobond A250 ^(f)	3.67	-
D	8.31	7.14
% de falla del caucho	100	100

^(a) Polietileno clorosulfonado (DuPont Performance Elastomers); ^(b) Usado como se recibió; ^(c) Sílice fosforada hidrófoba; ^(d) Hidrato de fosfato de aluminio de zinc; ^(e) N,N'-4,4'-Difenilmetano bismaleimida; ^(f) Resina de resol.

Ensayos

- 10 Para evaluar la eficacia de los sistemas adhesivos de la presente invención en cauchos de unión a superficies metálicas, se realizó una serie de ensayos de acuerdo con el estándar ASTM 429-B ajustado a un ángulo de 45°. Se recubrieron sustratos metálicos (paneles o cupones de 2.54 cm (1 pulgada) de ancho, 10.16 cm (4 pulgadas) de largo) con el adhesivo y se adhirieron al caucho natural en un procedimiento de vulcanización. Las composiciones de caucho natural eran composiciones curadas con azufre como se expone en las tablas de formulación.

15

Los sustratos metálicos se limpiaron por ultrasonidos en un limpiador alcalino acuoso automatizado, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron por soplado con aire caliente. Los sustratos también se pueden pulverizar por abrasión usando un agente abrasivo adecuado.

5 Antes de la aplicación del adhesivo, se enmascararon 2.54 cm (1 pulgada) de longitud y 2.54 cm de ancho (1 pulgada) en ambos extremos del cupón metálico para prevenir que esta región estuviera disponible para la unión al caucho, que dejó un área central de 2.54 cm (1 pulgada) de ancho y 5.08 cm (2 pulgadas) de longitud disponible para unirse al caucho.

10 En la operación de unión de la presente invención, las composiciones se aplican a sustratos metálicos mediante ya sea un método de inmersión, atomización o cepillado para asegurar una cobertura uniforme, preferiblemente después de que se limpió el sustrato.

15 El secado puede llevarse a cabo bajo condiciones ambientales, es decir, a temperatura ambiente. Se puede aumentar la tasa de evaporación del solvente por calor, aire forzado o ambos.

20 Después se colocó una capa de caucho sin curar en cada cupón y se curó en una prensa de vulcanización hidráulica estándar durante un período 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, el caucho se curó durante 20 minutos a 150°C bajo una presión de 20-30 Toneladas, para asegurar el contacto íntimo de las superficies que estaban unidas y el adhesivo.

25 Después del curado, las muestras unidas se envejecieron durante 24 horas a temperatura ambiente antes de someterse a ensayo y se observó el patrón de desgarramiento. Cada muestra se ensayó mediante el estándar ASTM 429-B modificado en ángulo de 45° que usa un equipo de ensayo Instron (ensayador Instron, Modelo N° 5500R) a una tasa de carga constante de 50 mm por minuto hasta que se completó la separación.

30 La "cobertura de caucho" es el porcentaje de caucho que queda sobre el sustrato de metal unido después del ensayo de desprendimiento. 100% de falla de caucho indica que el caucho fracasó completamente sin que ninguna parte del caucho se desprendiera de la superficie del metal (y equivale a un fallo de caucho al 100%).

Generalmente, es deseable que el sustrato de caucho fracase antes de que la unión de metal a caucho fracase. El resultado se consigue con algunas de las formulaciones expuestas anteriormente.

35

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que comprende:

5 a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y

b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos.

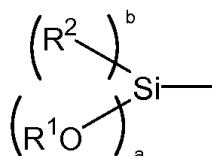
10

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y

15 b) al menos un fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitrosobenceno es al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima.

20 3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que dicho fragmento de alcoxi silano es de la estructura:



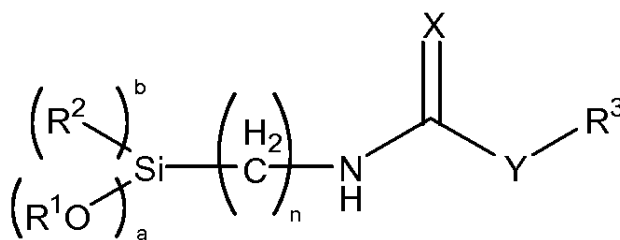
25 en el que 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2, pero si a = 3, b = 0; o si a = 2, b = 1; de manera que al menos un grupo alcoxi está presente;

R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄ y en el que donde a ≥ 1 al menos uno R¹ no es hidrógeno; y

30 R² puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄.

4. un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto toma la forma de un producto de reacción de un isocianato o isotiocianato con un compuesto de hidrógeno activo.

35 5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, abarcado por la estructura general:



40 en el que n puede ser 1-5;

'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; pero si a = 3, b = 0; o si a = 2, b = 1; de manera que al menos un grupo alcoxi está presente;

45 R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄ y en el que donde a ≥ 1 al menos uno R¹ no es hidrógeno;

R² puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄;

X puede ser O o S;

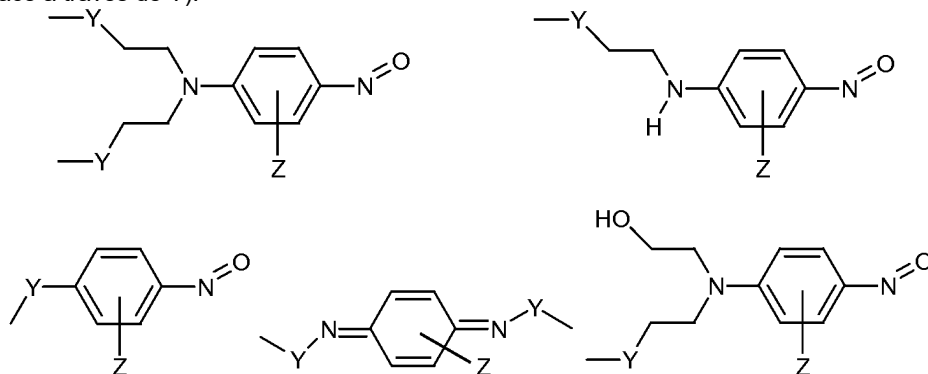
50

Y puede ser -O, -S, o -N(R³); and

R³ es un fragmento que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

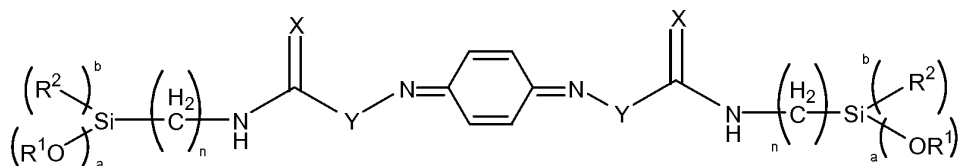
6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que R³ es un fragmento que comprende nitrosoaromático, o un precursor de nitrosoaromático.

5 7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que R³ es seleccionado del grupo que comprende (que muestra el enlace a través de Y):



10 en la que Z indica que el anillo de la estructura anterior puede ser opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituido con el grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, alcoxi, aralquilo, alcarilo, arilamina, arilnitroso, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser ya sea los mismos o diferentes en cada átomo de carbono del anillo.

15 8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 de la estructura general;



20 en el que n puede ser 1-5;

'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; pero si a = 3, b = 0; o si a = 2, b = 1; de manera que al menos un grupo alcoxi está presente;

25 R¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄ y en el que donde a ≥ 1 al menos uno R¹ no es hidrógeno;

R² puede ser seleccionado de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄;

30 X puede ser O o S; y

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

35 9. Una composición para unir sustratos juntos que comprende:

i) al menos un compuesto que comprende;

a) al menos un fragmento de alcoxi silano;

40 b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos; y

45 ii) un vehículo portador adecuado para el compuesto.

10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende:

i) al menos un compuesto que comprende;

50 a) al menos un fragmento de alcoxi silano;

- 5 b) al menos un fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitrosobenceno es al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima; and
- ii) un vehículo portador adecuado para el compuesto.
11. Un procedimiento para unir dos sustratos juntos que comprende aplicar una composición que comprende:
- 10 a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos;
- 15 a al menos uno de los sustratos y juntar los sustratos.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende aplicar una composición que comprende:
- 20 a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- b) al menos un fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitrosobenceno es al menos una de una quinona dioxima o a quinona oxima;
- 25 a al menos uno de los sustratos y juntar los sustratos.
13. Una combinación de al menos dos sustratos unidos entre sí por una composición adhesiva que comprende:
- 30 a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- b) al menos un fragmento seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, en el que el fragmento de precursor de nitroso aromático comprende cualquier oxima aromática, dioxima aromática y combinaciones de los mismos.
- 35 14. Una combinación de al menos dos sustratos unidos entre sí por una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 13, en la que la composición adhesiva comprende:
- a) al menos un fragmento de alcoxi silano; y
- 40 b) al menos un fragmento seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos, en el que dicho precursor de nitrosobenceno es al menos uno of a quinona dioxima o a quinona oxima.