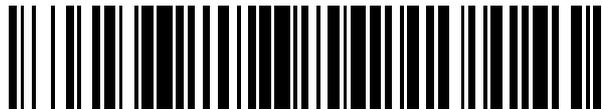


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 203**

51 Int. Cl.:

C09J 5/06 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2010 PCT/EP2010/062757**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11029752**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2010 E 10750108 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2475728**

54 Título: **Composiciones para la unión de polímeros**

30 Prioridad:

11.09.2009 US 241696 P

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

21.03.2018

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE y

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

72 Inventor/es:

FAY, NIGEL;

FLEMING, EIMEAR M.;

WEFRINGHAUS, RAINER K.;

NOLAN, DARREN y

KNEAFSEY, BRENDAN J.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 660 203 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 para la unión de polímeros

5 Antecedentes

Campo

10 Se proporcionan composiciones adhesivas adecuadas para su uso en la unión de polímeros, por ejemplo para la unión de elastómeros, tales como aplicaciones de unión de caucho. Un aspecto proporciona composiciones adhesivas que comprenden moléculas de silano funcionalizadas sustancialmente hidrolizadas para tales aplicaciones de unión.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

Los materiales compuestos reforzados desempeñan un papel fundamental en la fabricación de productos de alto rendimiento que necesitan ser ligeros, pero lo suficientemente resistentes como para soportar condiciones de carga y operación rigurosas. Materiales de refuerzo populares incluyen madera, vidrio, metales, cuarzo y fibras de carbono. Los compuestos reforzados con tales materiales pueden ser útiles en la fabricación de una serie de materiales estructurales tales como componentes aeroespaciales y carrocerías de automóviles de carreras.

25 La unión de polímero y metal y, en particular, la unión de caucho y metal se ha realizado durante muchos años. Existen muchas aplicaciones para formulaciones que logran uniones de polímeros o de caucho y metal. La unión de caucho y metal es ampliamente utilizada para unir diferentes metales a un caucho natural o sintético. La unión de polímero y metal se lleva a cabo por muchas razones. Un aspecto de la unión de caucho y metal es combinar la resistencia estructural del metal con las propiedades elastoméricas del caucho.

30 En consecuencia, los metales y polímeros tales como el caucho a menudo se unen entre sí para aplicaciones de absorción de impactos, tales como cojinetes, ruedas, amortiguadores, brazos móviles, etc. Dichos componentes se pueden utilizar en una escala muy pequeña, por ejemplo en componentes de PC o en una escala muy grande, por ejemplo en construcciones tales como puentes y edificios. La reducción de ruido también se puede lograr utilizando la unión de metal y caucho. Se acepta que cualquier componente que comprenda metal y caucho unidos entre sí puede ser sometido a fuerzas extremas. En consecuencia, es deseable proporcionar una unión de metal y caucho, que pueda resistir fuerzas significativas, tales como presiones de compresión o extensas, incluidos choques, sin que el metal o el caucho estén separados entre sí. Existen muchas otras aplicaciones de unión de caucho y metal, incluida la producción de neumáticos, donde los refuerzos de alambre internos para el neumático están unidos al caucho del neumático. Las composiciones de la técnica anterior se discuten a continuación.

40 Los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio consisten en fibras de vidrio de alta resistencia incrustadas en una matriz. Por ejemplo, el hormigón reforzado con fibra de vidrio comprende fibras de vidrio incrustadas en una matriz a base de cemento y puede ser útil en edificios y otros edificios estructurales. De manera similar, el plástico reforzado con vidrio comprende fibras de vidrio incrustadas en un material plástico. Los plásticos reforzados con vidrio son materiales inmensamente versátiles que se combinan para proporcionar materiales ligeros con un rendimiento de alta resistencia. Los plásticos reforzados con vidrio son útiles en varias áreas diferentes, desde la ingeniería estructural hasta las telecomunicaciones.

50 La unión de elastómero y vidrio proporciona un medio atractivo mediante el cual la resistencia estructural del vidrio se puede combinar con las propiedades elastoméricas del elastómero/caucho. Se han utilizado fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio, como material de refuerzo para artículos de caucho, tales como correas de caucho, neumáticos y mangueras. En particular, se han empleado fibras de vidrio para reforzar las correas dentadas automotrices, donde existe una necesidad de transferencia síncrona de potencia desde el cigüeñal al árbol de levas sin pérdida de inercia.

55 Tradicionalmente, tales compuestos de cordón de vidrio se fabrican recubriendo filamentos individuales de hilo de vidrio con revestimientos especializados, tales como formulaciones de resorcinol formaldehído de látex (RFL). Los productos convencionales de unión de caucho y metal se emplean para unir el látex RFL al caucho mediante una etapa de vulcanización.

60 La tecnología tradicional de unión de caucho y metal incorpora un sistema de dos etapas, donde en una primera etapa se aplica una imprimación y posteriormente en una segunda etapa se aplica un adhesivo. La imprimación generalmente consiste en soluciones o suspensiones de caucho clorado y resinas fenólicas que contienen grupos reactivos, y también pigmentos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc y negro de humo. La imprimación 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 granallado o tratado químicamente.

65

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 nitrosobenceno aromáticos y bismaleimida como reticulantes, xileno, percloroetileno y etilbenceno como disolventes, y también algunas sales de plomo o zinc. La capa adhesiva es generalmente la unión entre el metal imprimado y el caucho. Otros reticulantes que se han empleado en la tecnología de unión de caucho y metal son compuestos nitrosos aromáticos, tales como *p*-dinitrosobenceno.

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

La Publicación de patente internacional (PCT) N.º WO2004/078867 concedida a Lord Corporation describe un adhesivo a base de disolvente de una sola capa diseñado para unir elastómeros termoplásticos que contienen un aducto de alcoxi silano/uretano y un polímero clorado. Los métodos de síntesis y formulación se describen en este documento de patente. La patente US-4.031.120 concedida a Lord Corporation describe una composición que comprende un organosilano con funcionalidad isocianato, en combinación con un poliisocianato y un compuesto nitroso aromático. El sistema resultante se describe como un adhesivo de una sola capa para unir una variedad de materiales elastoméricos a metales y otros sustratos.

En general, es deseable que la unión se consiga durante una etapa de vulcanización como el moldeo por compresión, el moldeo por transferencia, el moldeo por inyección y el 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 dando un caucho completamente curado, formándose al mismo tiempo la unión con el sustrato.

Ciertos requisitos del sistema de curado son deseables. Estos incluyen, facilidad de procesamiento, estabilidad (por ejemplo, evitar la sedimentación), facilidad de aplicación, secado rápido (para permitir la manipulación sin contaminación), buenas propiedades de humectación y buenas resistencias de curado. El curado debe lograrse independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se apreciará que algunos cauchos son materiales mezclados y, en consecuencia, es deseable que se consiga un buen curado con tales materiales mezclados. Se logra un curado uniformemente consistente con diferentes parámetros de proceso. La durabilidad también es deseable.

A pesar del estado de la técnica, sería deseable proporcionar composiciones para unir sustratos poliméricos a una variedad de sustratos (tales como metales, vidrio y cuarzo) que remedien algunas o todas las deficiencias conocidas y/o proporcionen alternativas a las tecnologías existentes de modo que los consumidores tengan más posibilidades entre las que elegir.

Sumario

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

La presente invención se refiere a un método para unir dos sustratos entre sí, comprendiendo el método:

A. proporcionar una composición que comprende:

(i) un compuesto que comprende:

- a) al menos un resto alcoxi silano; y
- 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 para el compuesto, comprendiendo el vehículo al menos un 0,1 % de agua;

B. calentar la composición; y

C. aplicar la composición a una superficie de unión de al menos uno de los sustratos y unir las superficies de unión de los sustratos entre sí.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición adhesiva para el método de acuerdo con la presente invención que comprende:

(i) un compuesto que comprende:

- a) al menos un resto alcoxi silano; y
- 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 para el compuesto, comprendiendo el vehículo al menos un 0,1 % p/p de agua;

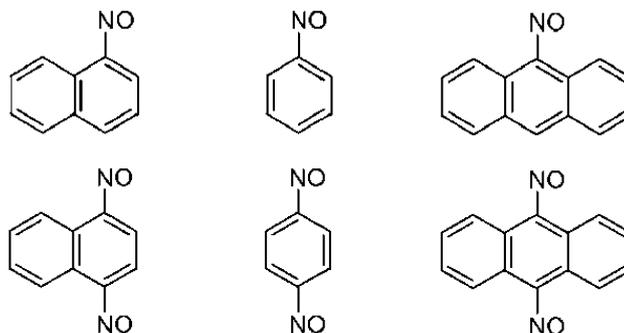
El vehículo que comprende al menos 0,1 % p/p de agua puede permitir la hidrólisis del compuesto que comprende al menos un resto alcoxi silano. Como se usa en la presente memoria, la hidrólisis del compuesto se refiere a la hidrólisis del resto alcoxi silano, es decir, la hidrólisis de cualquier resto alcoxi para producir un resto hidroxilo. Al menos un resto alcoxi en el compuesto se puede hidrolizar para garantizar una buena unión. Ventajosamente, la hidrólisis del compuesto antes de la unión puede dar como resultado una adhesión mejorada. La hidrólisis del compuesto antes de la unión puede dar como resultado mejores fuerzas de unión. La hidrólisis del compuesto antes de la unión puede dar como resultado unas resistencias de unión mejoradas al unir un sustrato polimérico que tiene funcionalidad dieno y/o alílica dentro de la cadena del polímero a una superficie metálica o hidroxilada.

Las composiciones de la presente invención pueden ser útiles en la unión de un sustrato a un elastómero. La composición de la presente invención puede ser útil para unir un sustrato a un caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR.

El sustrato puede ser un metal o una superficie hidroxilada. Como se usa en la presente memoria, la expresión 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 superficiales de Si-OH o sustratos de arcilla que comprenden enlaces Al-OH superficiales. Las superficies hidroxiladas adecuadas incluyen las de silicatos, aluminatos, germanatos y combinaciones de las mismas. La superficie hidroxilada puede ser un silicato, un aluminato o combinaciones de los mismos. Como se usa en la presente memoria, 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, cerámicas y sustratos de silicio tales como obleas de silicio y combinaciones de los mismos.

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

Dentro del contexto de esta memoria descriptiva, la expresión resto nitroso aromático se refiere a un resto aromático que tiene al menos un grupo nitroso. De manera similar, el término resto precursor de nitroso aromático se refiere a cualquier compuesto que sea capaz de transformarse en un resto nitroso aromático con al menos un grupo nitroso. El término aromático comprende tanto anillos aromáticos condensados como no condensados. Por ejemplo, una selección no limitante de restos nitrosos aromáticos condensados y no condensados abarcados por la presente invención se detalla a continuación:



Como apreciará un experto en la materia, las estructuras nitrosas divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo con al menos una de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y

combinaciones de los mismos. Tales sustituciones son posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado efectivos de las composiciones.

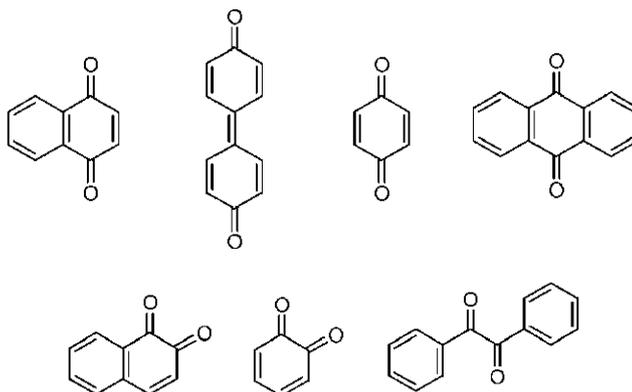
5 Los compuestos usados en la composición de la presente invención pueden ayudar en la formación de enlaces de polímero con vidrio o enlaces metálicos. El polímero puede ser un elastómero tal como un caucho natural o sintético. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR. Los compuestos se pueden aplicar fácilmente en la interfaz entre el polímero y el sustrato de vidrio o metal y pueden contribuir a desarrollar enlaces fuertes y duraderos durante el proceso de curado.

10 Las composiciones así descritas pueden dar como resultado una serie de ventajas. Por ejemplo, se puede formular un sistema adhesivo de una parte. Dichos sistemas se aplican fácilmente a los sustratos en una sola etapa usando técnicas convenientes y convencionales, por ejemplo, pulverización o inmersión. Las composiciones tal como se proporcionan pueden tener una toxicidad reducida en comparación con las formulaciones de dinitrosobenceno convencionales. Las composiciones como se proporcionan también pueden lograr excelentes resistencias de unión.

15 Los sistemas adhesivos de la presente invención se pueden aplicar a un sustrato de caucho no vulcanizado (a diferencia de un sustrato de metal o vidrio), antes de la vulcanización y la formación de enlaces, y con la posterior vulcanización se obtiene una unión. La composición se puede aplicar a un metal o una superficie hidroxilada. Esto significa que el sistema adhesivo puede aplicarse al sustrato polimérico tal como un caucho o un sustrato de metal o
20 vidrio. Los sistemas convencionales no forman un enlace si se aplican de esta manera.

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

25



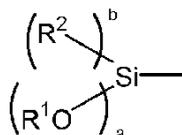
30 Como apreciará un experto en la materia, las estructuras de dicetona divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso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

35 El resto nitroso aromático del compuesto 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 estructura de nitrosobenceno *in situ*. El precursor de nitrosobenceno puede ser al menos uno de una quinona dioxima o una quinona oxima.

40 Como apreciará un experto en la materia, las referencias a restos nitrosobenceno y precursores de nitrosobenceno incluyen restos nitrosobenceno y 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 C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Tales sustituciones son posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado efectivos de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un resto de nitrosobenceno *in situ*.

45

El resto silano puede ser de la estructura:

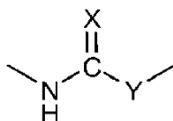


5 donde 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2, en la que $a + b = 3$ y al menos está presente un grupo alcoxi; R^1 se puede seleccionar de H, alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} , preferiblemente de alquilo C_1-C_4 , en la que cuando $a \geq 1$ al menos un R^1 no es hidrógeno; y R^2 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} , preferiblemente de alquilo C_1-C_4 .

10 En una realización, a es 3 y R^1 es alquilo C_1-C_{24} . R^1 puede ser alquilo C_1-C_4 y a puede ser 3.

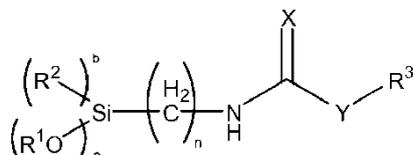
Los compuestos pueden ser productos de reacción derivados de un isocianato o isotiocianato y un compuesto de hidrógeno activo, tal como $-NH_x$ (donde $x = 1$ o 2), $-SH$, o $-OH$. De esta manera, los compuestos así descritos deberían contener al menos un enlace descrito por:

15



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

20 La estructura general de estos compuestos se muestra a continuación:



25 donde 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; en la que $a + b = 3$ y al menos está presente un grupo alcoxi; R^1 se puede seleccionar de H, alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} , preferiblemente de alquilo C_1-C_4 y donde cuando $a \geq 1$ al menos un R^1 no es hidrógeno;

R^2 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} , preferiblemente de alquilo C_1-C_4 ;

n puede ser 1-10;

X puede ser O o S;

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

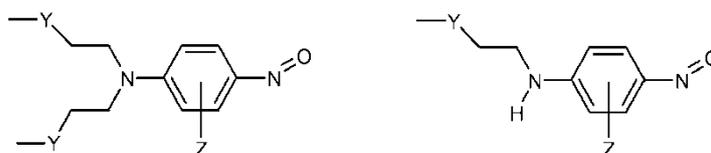
R^3 puede ser un resto que comprende nitroso aromático, o un precursor de nitroso aromático como se define en la presente memoria.

35 R^3 puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

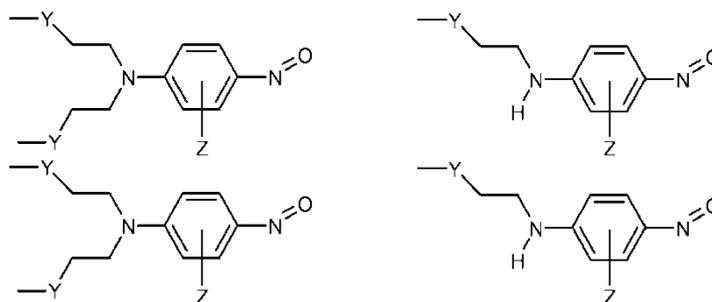
R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} . R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} , acilo C_3-C_{24} y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o $-NH_x$ (donde $x = 1$). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_4 , X puede ser O y 'a' es 3. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_4 , X puede ser O, Y puede ser $-NH_x$ (donde $x = 1$) y 'a' puede ser 3. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_4 , X puede ser O, Y puede ser O, 'a' puede ser 3 y R^3 puede ser un resto que comprende nitrosobenceno.

40

Estructuras para R^3 , que muestran el enlace a través de 'Y', puede incluir:



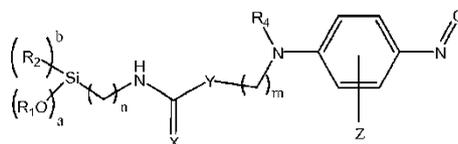
45



donde R₄ puede ser C₁ a C₁₀; y

- 5 Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituidos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además donde los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Tales sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado efectivos de las composiciones.
- 10 Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un compuesto nitrosobenceno *in situ*.

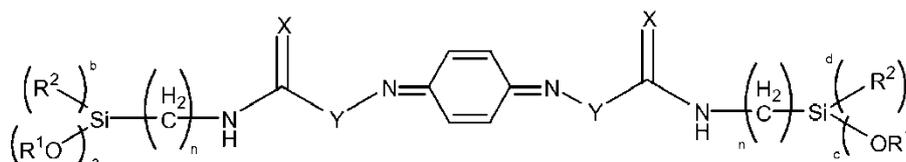
El compuesto utilizado en la composición de la presente invención puede tener la estructura general:



- 15 donde 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; en la que a + b = 3 y al menos está presente un grupo alcoxi;
R₁ se puede seleccionar de H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄ y donde 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;
20 m y n pueden ser iguales o diferentes y pueden ser 1-10;
X puede ser O o S;
Y puede ser -O-, -S-, o -NH-;
R₄ puede ser C₁ a C₁₀; y
Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituidos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Tales sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado efectivos de una composición de unión que comprenda el compuesto.

- 30 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. Y puede ser O. X e Y puede ser O. n puede 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 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.

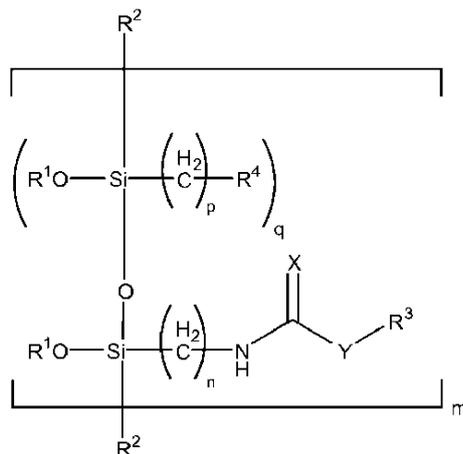
El compuesto en la composición de la presente invención puede tener la estructura general:



- 40 donde n puede ser 1-10;
'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; en la que a + b = 3 y al menos está presente un grupo alcoxi;
c puede ser 'a' o 1 a 3; d puede ser 'b' o 1 a 3;
45 R¹ se puede seleccionar de H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄ y donde cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno;
R² se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferiblemente de alquilo C₁-C₄;
X puede ser O o S; e

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

- 5 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 (donde 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 (donde x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3 y 'a' puede ser 3.
- 10 En una realización adicional, el compuesto de la composición de la presente invención puede ser un compuesto oligomérico o co-oligomérico de la estructura general:

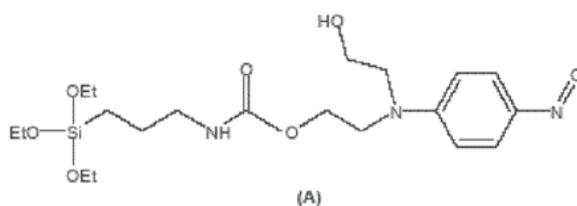


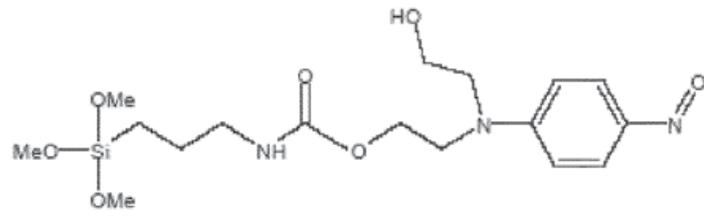
- 15 donde m puede ser 1-100; n puede ser 1-10; p puede ser 1-10; q puede ser 0-50; y si q = 0, m ≥ 2;
 R¹ se puede seleccionar de H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, y preferiblemente de alquilo C₁-C₄;
 R² se puede seleccionar de OR¹, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, y donde cuando R² = OR¹ al menos un R¹ no es hidrógeno;
 R⁴ se puede seleccionar de acrilato, aldehído, amino, anhídrido, azida, maleimida, carboxilato, sulfonato,
 20 epóxido, éster funcional, halógenos, hidroxilo, isocianato o isocianato bloqueado, azufre funcional, vinilo y olefina funcional, o estructuras poliméricas;
 X puede ser O o S;
 Y puede ser -O, -S o -NH_x (donde x = 1 o 2); y
 R³ puede ser un resto que comprende nitroso aromático, o un precursor de nitroso aromático como se define en
 25 la presente memoria.

R³ puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

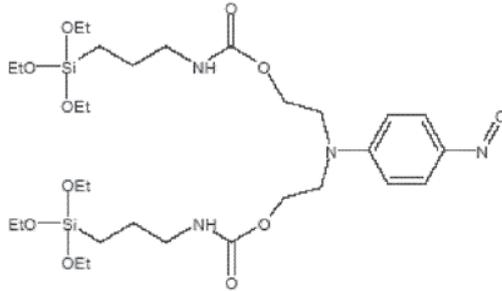
- 30 R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y R² puede ser OR¹. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (donde x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O y R² puede ser OR¹. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄ X puede ser O, Y puede ser O y R² puede ser OR¹. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (donde x = 1) y R² puede ser OR¹. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R² puede ser OR¹ y R³ puede ser un resto que comprende nitrosobenceno. R¹ se puede
 35 seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R² puede ser OR¹, R³ puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, q puede ser 0 y m puede ser ≥ 2. R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R² puede ser OR¹, R³ puede ser un resto que comprende nitrosobenceno, q puede ser 0, m puede ser ≥ 2 y R⁴ puede ser vinilo o éster.

- 40 Los ejemplos específicos de compuestos usados en las composiciones de la presente invención pueden incluir los siguientes:

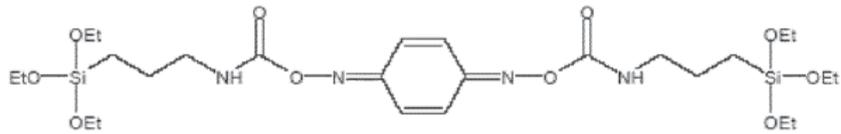




(B)

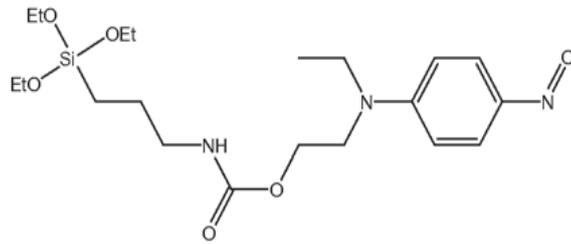


(C)



(D)

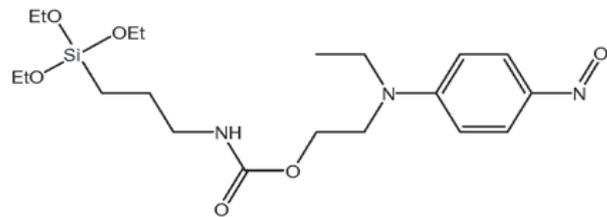
5



(E)

La composición de la presente invención puede comprender el siguiente compuesto:

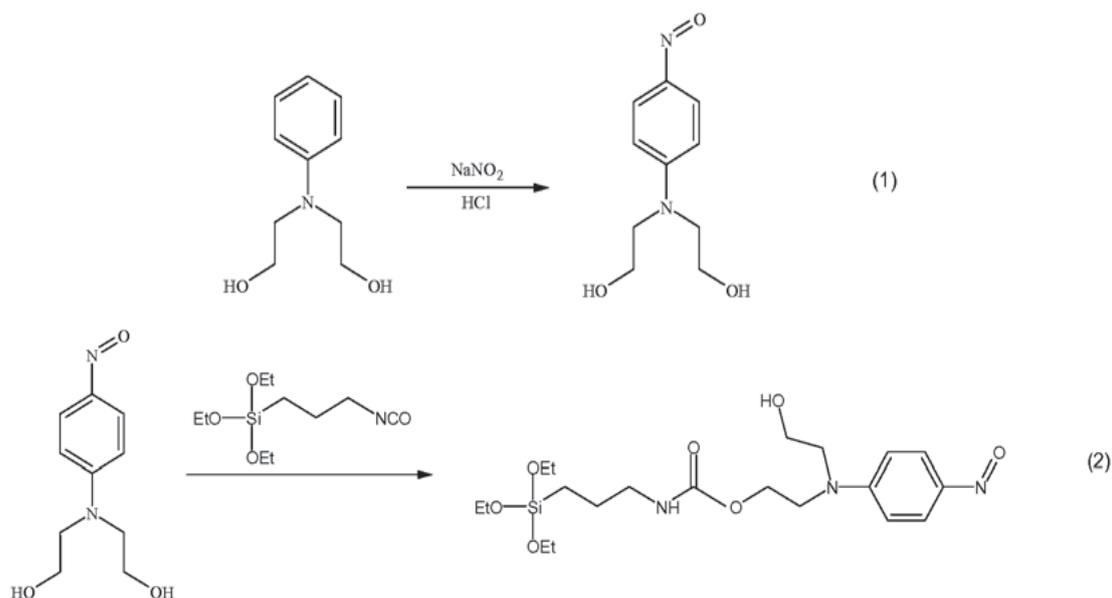
10



(E)

El esquema de reacción para la síntesis del compuesto (A) se presenta a continuación (todos los compuestos se preparan de forma análoga).

15



5 El compuesto que comprende el al menos un resto alcoxi silano y el al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático (también denominado nitrososilano) 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 de 4 a 12 % p/p. El al menos un precursor de compuesto nitroso aromático puede estar presente en un 6 % p/p de la composición total.

10 La presencia de agua en la composición de la presente invención facilita la hidrólisis sustancial del nitrososilano (es decir, el compuesto utilizado en la composición de la presente invención). Al menos un resto alcoxi en el compuesto se puede hidrolizar para asegurar una buena unión. El vehículo puede comprender además un disolvente orgánico.

15 Deseablemente, el disolvente orgánico es miscible con agua. Esto permite una eficiente disolución e hidrólisis del nitrososilano. El disolvente orgánico se puede seleccionar del grupo que consiste en alcoholes, ácidos carboxílicos, acetona, acetonitrilo y tetrahidrofurano. El disolvente orgánico puede ser un alcohol. Los alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol e isómeros de los mismos, butanol e isómeros de los mismos, y pentanol e isómeros de los mismos.

20 El vehículo de la composición de la presente invención puede comprender entre 0,1 - 100 % p/p de agua. El vehículo de la composición de la presente invención puede comprender entre 0,5 - 50 % p/p de agua. El vehículo de la composición de la presente invención puede comprender entre 1 - 20 % p/p de agua. Adecuadamente, un vehículo que comprende 5 % p/p de agua puede hidrolizar sustancialmente los nitrososilanos.

25 Deseablemente, el vehículo consiste en agua y un alcohol. Un vehículo de alcohol:agua proporciona la disolución del nitrososilano en el vehículo, permitiendo de ese modo la aplicación uniforme del compuesto como una película o revestimiento sobre un sustrato objetivo. La aplicación uniforme del compuesto de nitrososilano como parte de una composición puede dar como resultado una unión mejorada.

30 Las composiciones de la presente invención pueden encontrar ser útiles 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 ser útiles 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-nitrosifenol.

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

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

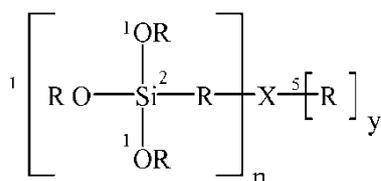
45 La hidrólisis de alcoxi silanos (formación de grupos silanol, es decir SiOH) generalmente se producirá de manera eficiente dentro del rango de pH de 3 - 7. A un pH por encima o por debajo de este rango, la condensación de silano puede ocurrir por un proceso donde el silanol se autocondensa para formar un siloxano. Durante este proceso, las

moléculas de hidroxilo de las moléculas adyacentes reaccionan entre sí para eliminar moléculas de agua y formar una estructura de siloxano reticulado que contiene una funcionalidad -Si-O-Si-O-Si.

5 Para acelerar la hidrólisis de silano e inhibir la condensación de silano durante la etapa de hidrólisis, el pH de la solución de silano puede mantenerse por debajo de 7 y preferiblemente en el intervalo ligeramente ácido de 4 a 6,5.

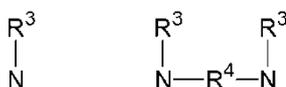
10 Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales tales como cargas, pigmentos, estabilizantes y captadores de humedad, sujetas a que los aditivos no interfieran con el curado efectivo de las composiciones. La composición puede comprender negros de humo. Los negros de humo pueden ser ácidos o básicos. La composición puede comprender sílice. La composición puede comprender resina de polivinilbutiral.

15 Las composiciones de la presente invención pueden comprender silanos adicionales. Estos silanos pueden ser de la fórmula general:



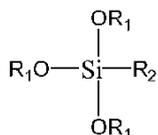
donde:

- 20 n es 1 o 2;
 y = (2-n)
 cada R¹ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₂-C₂₄;
 cada R² se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₃₀, o grupos aromáticos C₆-C₃₀ sustituidos o no sustituidos;
 25 R⁵ se puede seleccionar 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 alcarileno C₇-C₂₀;
 X-R⁵ es opcional y X es:

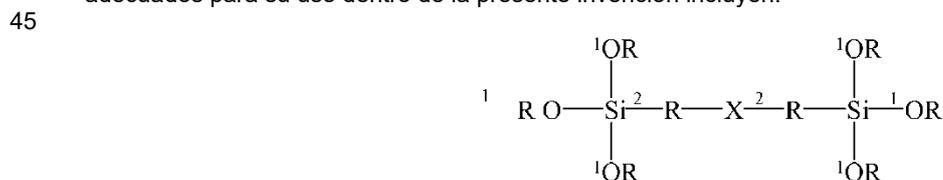


- 30 donde cada R³ se puede seleccionar de hidrógeno, grupos alifáticos C₁-C₃₀, o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y R⁴ se puede seleccionar de grupos alifáticos C₁-C₃₀, o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y donde cuando n = 1, al menos uno de R³ y R⁵ no es hidrógeno

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



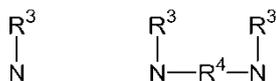
- 40 Los silanos preferidos incluyen bis-sililsilanos tales como los que tienen dos grupos sililo trisustituidos. Los sustituyentes se pueden elegir individualmente de alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₃₀ y aciloxi C₂-C₃₀. Los bis-silil silanos adecuados para su uso dentro de la presente invención incluyen:



donde:

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

cada R^2 se puede seleccionar de grupos alifáticos C_1-C_{20} o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; X es opcional y es:

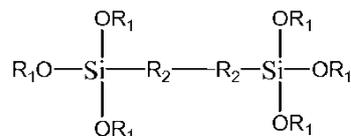


5

donde cada R^3 se puede seleccionar de hidrógeno, grupos alifáticos C_1-C_{20} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; R^4 se puede seleccionar de grupos alifáticos C_1-C_{20} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} .

En una realización, X está presente. R^1 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} , R^2 se puede seleccionar de grupos alifáticos C_1-C_{30} y X puede ser $N-R^3$. Como se apreciará, cuando X está ausente, el *bis*-silano puede ser de la fórmula general (en la que R^1 y R^2 son como se definió anteriormente):

10



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

Dichos silanos pueden incluirse en el intervalo de 1:3 a 3:1 en relación con los compuestos de nitrososilano (estequiométricamente). Tal mezcla de silanos y nitrososilanos puede dar como resultado una excelente unión a sustratos de caucho.

20

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.

25

En particular, la inclusión del amino bis(propiltrimetoxisilano) además del nitrososilano mejora significativamente la resistencia de la unión al caucho. Se cree que el amino bis(propiltrimetoxisilano) tiene múltiples funciones dentro de la formulación. Esto incluye contribuir a formar la película y "mojar" la superficie del metal.

En general, la solución final aplicada al sustrato objetivo puede variar en la concentración total de silano y la relación (silano a nitrososilano) en un amplio intervalo y aun así proporcionar resultados beneficiosos. La solución final debe contener una concentración total de silano de al menos aproximadamente 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 total de silano de entre 0,1 % y 10 % en volumen generalmente proporcionan una unión fuerte sin desperdicio de los silanos valiosos.

35

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para unir dos sustratos entre sí, comprendiendo el método:

40 1. hidrolizar sustancialmente un compuesto que comprende:

- a) al menos un resto alcoxi silano; y
- b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos;

45

2. aplicar el compuesto sustancialmente hidrolizado de la etapa 1 a al menos un sustrato; y
3. acoplar el primer y segundo sustratos para formar un enlace entre ellos.

Al menos un resto alcoxi en el compuesto se puede hidrolizar para asegurar una buena unión. Como apreciará un experto en la materia, el orden de los pasos 1 y 2 es intrascendente. Por ejemplo, el producto puede aplicarse a al menos un sustrato y luego hidrolizarse, o el producto puede hidrolizarse antes de la aplicación a al menos un sustrato. El método puede comprender además la etapa de calentamiento posterior al acoplamiento del primer y segundo sustratos. Ventajosamente, el calentamiento puede aumentar la tasa de formación de enlaces. El calentamiento puede mejorar la resistencia de la unión.

55

En otro aspecto adicional, la presente invención proporciona un método de unión de dos sustratos que comprende:

1. proporcionar una composición (de acuerdo con la presente invención) que comprende:

60 (i) un compuesto que comprende:

- a) al menos un resto alcoxi silano; y
- b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y

5 (ii) un vehículo para el compuesto, comprendiendo el vehículo al menos un 0,1 % p/p de agua;

2. calentar la composición; y

3. aplicar una composición a una superficie de unión de al menos uno de los sustratos y unir entre sí las superficies de unión de los sustratos.

10 Como apreciará un experto en la materia, el orden de las etapas 2 y 3 es intrascendente. Por ejemplo, la composición puede aplicarse a al menos un sustrato y luego calentarse, o la composición puede calentarse antes de la aplicación a al menos un sustrato.

15 La provisión de calor puede contribuir a la hidrólisis del resto alcoxi silano del compuesto. La composición puede calentarse a una temperatura entre 30-100 °C. Adecuadamente, la composición se puede calentar a una temperatura entre 40-60 °C. La composición puede calentarse a 50 °C. La composición puede calentarse durante 1-2 horas. La composición puede calentarse durante hasta 2 horas. La composición se puede aplicar directamente al sustrato objetivo. La composición puede enfriarse antes de la aplicación al sustrato objetivo.

20 La composición se puede aplicar a un sustrato objetivo como una película fina o revestimiento. Esto puede permitir la aplicación uniforme (u homogénea) de la composición al sustrato objetivo. La aplicación uniforme de la composición a un sustrato objetivo puede permitir una unión mejorada.

25 El método puede comprender además la etapa de calentamiento posterior a la unión de las superficies entre sí. Ventajosamente, el calentamiento puede aumentar la tasa de formación de enlaces. El calentamiento puede mejorar la resistencia de la unión.

30 El método de la presente invención puede comprender adicionalmente la etapa de limpieza, por ejemplo limpieza abrasiva, tal como chorreado, por ejemplo granallado del sustrato antes de la aplicación de la composición al mismo.

35 En los métodos de la presente invención, un primer sustrato puede ser un metal o una superficie hidroxilada. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, zinc y aleaciones de zinc tales como aleaciones de zinc-níquel y zinc-cobalto, sustratos metálicos que tienen revestimientos que contienen zinc, acero y en particular acero laminado en frío y al carbono, aluminio y aleaciones de aluminio, cobre y aleaciones de cobre tales como latón, y estaño y aleaciones de estaño incluyendo sustratos metálicos que tienen revestimientos que contienen estaño.

40 Como se usa en la presente memoria, la expresión 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 superficiales de Si-OH 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 la presente memoria, 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, cerámicas y sustratos de silicio tales como obleas de silicio y combinaciones de los mismos.

50 En los métodos de la presente invención, un segundo sustrato puede comprender un polímero. El polímero puede comprender funcionalidad alqueno y/o alílica dentro de la cadena del polímero. Por ejemplo, la funcionalidad diénica y/o alílica puede estar presente dentro de la cadena del polímero. Adecuadamente, 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 HNBR. El polímero puede ser un polímero C₂-C_{1.000.000}, tal como un polímero C₂-C_{10.000}.

55 Por ejemplo, un primer sustrato puede construirse a partir de un caucho natural o sintético para ser unido a otro sustrato. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo butadieno. El caucho sintético puede ser HNBR. El otro sustrato o el segundo puede ser un sustrato metálico. Generalmente, el resto alcoxi silano del compuesto se anclará a una superficie metálica. El resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático generalmente se anclará al caucho. De forma similar, el resto seleccionado de un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno generalmente se anclará al caucho. En consecuencia, cada extremo de la molécula está funcionalizada y ayuda a unir los materiales entre sí mediante una unión fuerte y duradera.

65 Por lo tanto, un metal recubierto con una composición adhesiva como se describe se puede adherir 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 unirlos al metal.

En el caso de un material polimérico de caucho, el caucho no vulcanizado puede ser vulcanizado mediante calor y presión durante un período de tiempo para curar el caucho, dando como resultado unión del caucho con el metal.

5 Tal unión a superficies metálicas y/o hidroxiladas se logra a través de los grupos nitroso que son capaces de reaccionar con polímeros. El polímero puede comprender funcionalidad alqueno/alílica dentro de la cadena del polímero. Por ejemplo, funcionalidad diénica o alílica dentro de la cadena del polímero.

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

15 Se puede realizar una excelente adhesión entre materiales poliméricos, tales como composiciones de caucho, y metales o superficies hidroxiladas, con un desperdicio mínimo de solución de silano, mediante el uso de los compuestos y composiciones tal como se describe. En cuanto 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, sin ninguna pérdida en las características de rendimiento.

20 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un sustrato que tiene una composición de acuerdo con la presente invención previamente aplicada al mismo para la unión posterior a un segundo sustrato. Como se usa en la presente memoria, la expresión previamente aplicada indica que la composición de la presente invención se puede aplicar a un sustrato de manera que permanezca fijado al mismo, y el sustrato tratado previamente resultante es adecuado para el almacenamiento. La composición debe conservar su eficacia a lo largo del tiempo. El sustrato pretratado puede almacenarse para la unión posterior a un segundo sustrato. Ventajosamente, los sustratos pueden recubrirse con la composición en un proceso de pretratamiento, opcionalmente almacenarse, y posteriormente utilizarse en procesos de fabricación (automatizados). La composición se puede aplicar previamente a un sustrato polimérico (tal como un elastómero, por ejemplo un caucho natural o sintético), un metal o una superficie hidroxilada.

25 La composición se puede aplicar previamente a un metal o a una superficie hidroxilada.

30 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un envase que tiene en su interior una composición (de acuerdo con la presente invención) que comprende:

- 35 (i) un compuesto que comprende:
- a) al menos un resto alcoxi silano; y
 - b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y
- 40 (ii) un vehículo para el compuesto, comprendiendo el vehículo al menos 0,1 % p/p de agua.

El compuesto puede hidrolizarse sustancialmente.

45 En otro aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de una composición adhesiva (de acuerdo con la presente invención) calentada de 30 a 100 °C para unir dos sustratos entre sí, comprendiendo la composición (de acuerdo con la presente invención):

- 50 1. un compuesto que comprende:
- a) al menos un resto alcoxi silano; y
 - b) al menos un resto seleccionado de un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y
- 55 2. un vehículo para el compuesto, comprendiendo el vehículo al menos 0,1 % p/p de agua.

La composición puede calentarse a una temperatura entre 40 y 60 °C. La composición puede calentarse a 50 °C. La composición calentada se puede aplicar directamente al sustrato objetivo. La composición puede enfriarse antes de la aplicación al sustrato objetivo.

60 El vehículo de la composición puede comprender entre 0,1 y 100 % p/p de agua. El vehículo de la composición puede comprender entre 0,5 y 50 % p/p de agua. El vehículo puede comprender entre 1 y 20 % p/p de agua. Adecuadamente, un vehículo que comprende 5 % p/p de agua puede hidrolizar sustancialmente los nitrososilanos.

65

Descripción detallada

La composición de caucho utilizada en la unión de caucho de acuerdo con la presente invención puede incluir además aditivos conocidos comunes a las composiciones de caucho. Estos incluyen el refuerzo de negros de humo; cargas inactivas tales como carbonatos de calcio, tizas, talcos u óxidos metálicos; sistemas aceleradores; retardadores de la vulcanización; promotores tales como óxido de zinc o ácido esteárico; plastificantes tales como aceites minerales aromáticos, aceites parafínicos, nafténicos y sintéticos; agentes auxiliares de envejecimiento, protectores contra la luz, protectores contra el ozono, la fatiga, coloración y procesamiento de la luz; y azufre. Normalmente, estos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de 0,1 partes a 80 partes por 100 partes en peso de la composición de caucho.

Antes de la aplicación de la solución de silano, la superficie a recubrir se puede limpiar para permitir una mejor adhesión. Por ejemplo, limpiar con disolvente o material alcalino. Adicionalmente y o alternativamente, el sustrato puede ser granallado. La aplicación puede realizarse mediante una variedad de métodos, que incluyen inmersión, pulverización, cepillado o limpieza de la solución sobre el metal. Se ha sugerido que para mejorar la adherencia del caucho, el revestimiento permanece parcialmente reticulado antes de la vulcanización. Por esta razón, el revestimiento generalmente se seca al aire a temperatura ambiente ya que el secado por calor puede provocar un mayor grado de reticulación, lo que dará como resultado una peor adhesión más entre el caucho y la superficie del metal.

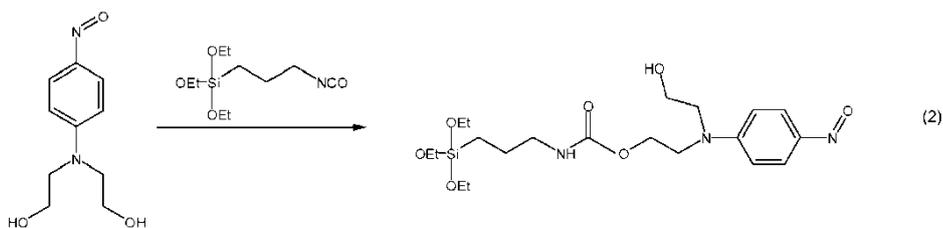
Los compuestos utilizados en las composiciones de la presente invención se prepararon como se expone a continuación:

Síntesis de compuestos

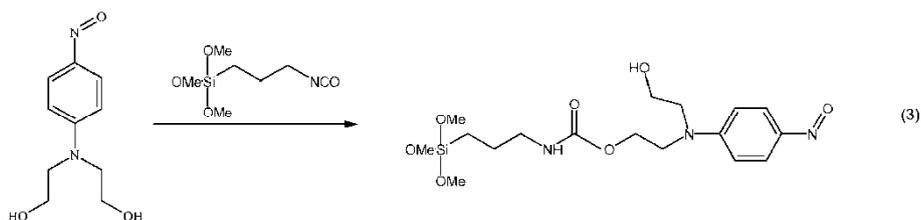
Los compuestos A, B, C y D (arriba) se sintetizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento experimental y como se ilustra en el esquema de reacción anterior.

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)).

Reacción (2): Se disolvió 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-hidroxiethyl)-4-nitroso-anilina (2 g, 9,5 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutylestano (1,5 μ mol). La reacción se calentó a reflujo durante 2 horas adicionales en atmósfera de nitrógeno. El consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) se controló usando espectroscopía infrarroja. Los disolventes se eliminaron a presión reducida para dar el producto con un rendimiento cuantitativo.

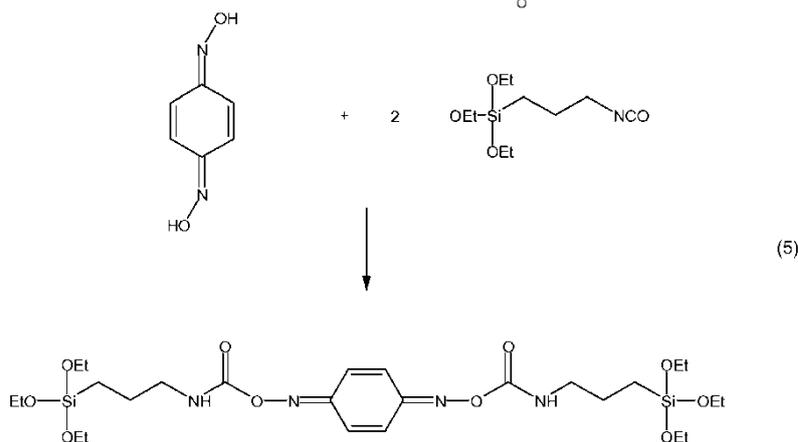
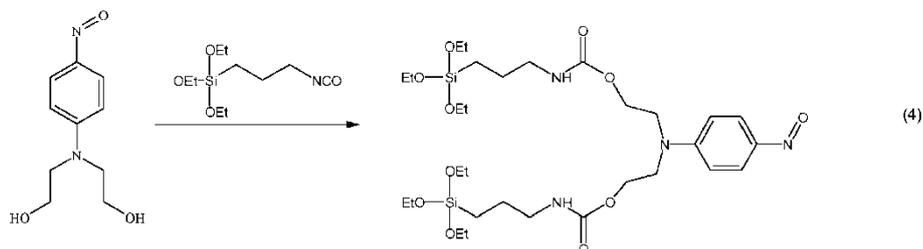


Reacción (3): Se disolvió γ -isocianatopropiltrimetoxisilano (ABCR GmbH) (1,5 g, 7,3 mmol) en 8 ml de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de 50 ml. El matraz de reacción se lavó con nitrógeno y se cargó con *N,N*-bis-(2-hidroxiethyl)-4-nitroso-anilina (1,53 g, 7,3 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutylestano (1 μ mol). La reacción se calentó a reflujo durante 2 horas adicionales en atmósfera de nitrógeno. El consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) se controló usando espectroscopía infrarroja. Los disolventes se eliminaron a presión reducida para dar el producto con un rendimiento cuantitativo.



Reacción (4): Se disolvió 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-hidroxiethyl)-4-nitroso-anilina (1 g, 4,75 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de

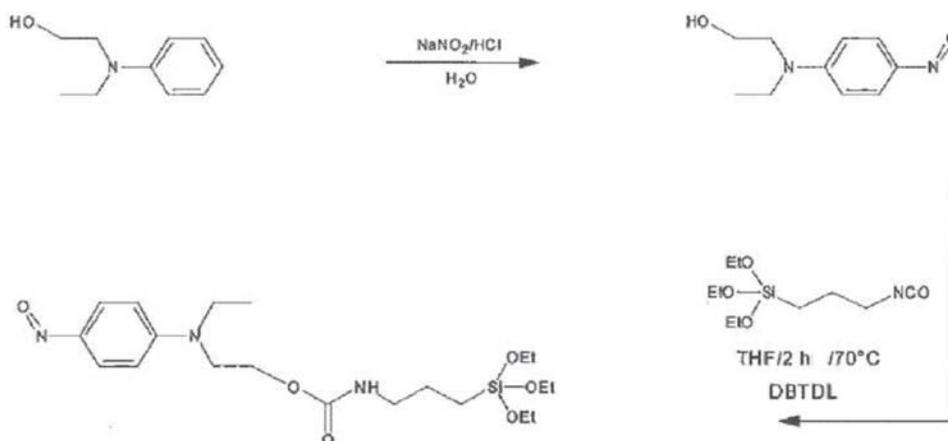
dibutilestaño (1,5 μmol). La reacción se calentó a reflujo durante 5 horas adicionales en atmósfera de nitrógeno. El consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) se controló usando espectroscopía infrarroja. Los disolventes se eliminaron a presión reducida para dar el producto con un rendimiento cuantitativo.



10 Reacción (5): Se disolvió γ -isocianatopropiltriethoxisilano (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 de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1,5 μmol). La reacción se calentó a reflujo durante 5 horas adicionales en atmósfera de nitrógeno. El consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) se controló usando espectroscopía infrarroja. Los disolventes se eliminaron a presión reducida para dar el producto con un rendimiento cuantitativo.

15 Reacción (6): Se disolvió 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 2-(*N*-etilnilino)etanol (0,78 g, 4,75 mmol), seguido de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestaño (1,5 μmol). La reacción se calentó a reflujo durante 5 horas adicionales en atmósfera de nitrógeno. El consumo del isocianato (2275 cm^{-1}) se controló usando espectroscopía infrarroja. Los disolventes se eliminaron a presión reducida para dar el producto con un rendimiento cuantitativo.

20



25 Las formulaciones que comprenden los compuestos de la invención se prepararon como se expone a continuación.

Composición de caucho natural - disponible en Merl Ltd. (Merl Azufre curado NR60)

Las pruebas se llevaron a cabo usando caucho natural de la siguiente composición:

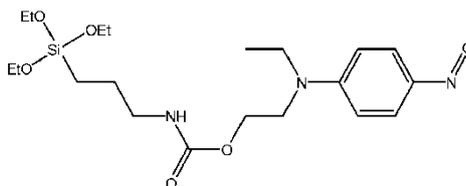
Ingrediente	Partes en peso
Caucho natural ^(a)	100
Óxido de zinc	3,5
Ácido esteárico	2
Negro de humo ^(b)	40
Aceite nafténico (baja viscosidad) ^(c)	5
1,2-Dihidro-2,2,4-trimetilquinolina ^(d)	2
N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina ^(e)	1
Ceras de Hidrocarburos ^(f)	2
CBS ^(g)	0,7
Azufre	2,5

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

5

Ejemplos

El siguiente nitrosilano se utilizó en cada una de las formulaciones 1 a 7:



10

Preparación de la muestra y prueba

15

Para evaluar la eficacia de los sistemas adhesivos de la presente invención para unir cauchos a superficies metálicas, se realizaron una serie de pruebas de acuerdo con la norma ASTM 429-B ajustado a un ángulo de 45°. Se revistieron láminas de acero granalladas (paneles o probetas de 2,54 cm de ancho y 10,16 cm de largo) con la composición adhesiva y se adhirieron a caucho natural en un proceso de vulcanización. El adhesivo se aplicó a las láminas de acero sin ningún enfriamiento. Como alternativa, el adhesivo puede aplicarse a las láminas de acero que se han enfriado a temperatura ambiente. Las composiciones de caucho natural fueron composiciones curadas con azufre como se expone en las tablas de Formulación.

20

25

Antes de la aplicación del adhesivo, se cubrió una superficie de 2,54 cm de longitud y 2,54 cm de ancho en ambos extremos de la laminilla granallada con chorro de arena para evitar que esa región estuviese disponible para unirse al caucho, dejando un área central de 2,54 cm de ancho y 5,08 cm de largo disponible para adherirse al caucho.

30

A continuación se colocó una capa de caucho no curado en cada probeta 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 utilizado en el proceso de unión en la presente invención, el caucho se curó durante 20 minutos a 150 °C a una presión de 20-30 toneladas, para asegurar el contacto íntimo de las superficies que se unen y el adhesivo.

35

Después del curado, las muestras unidas se envejecieron durante 24 horas a temperatura ambiente antes de someterlas a prueba y se observó el patrón de desgarró. Cada muestra se probó mediante la norma ASTM 429-B modificada en un ángulo de 45° utilizando un equipo Instron (analizador Instron, modelo N.º 5500R) a una velocidad de carga de 50 mm por minuto hasta que se completa la separación.

40

La "cobertura de caucho" es el porcentaje de caucho que queda en el sustrato de metal adherido después de la prueba de pelado. El 100 % de fallo del caucho significa que el caucho falló completamente sin que ninguna parte del caucho quedase pegada a la superficie del metal (y equivale a un 100 % de fallo del caucho). En general, es deseable que el sustrato de caucho falle antes de que falle la unión del sustrato al caucho. Los resultados obtenidos con las formulaciones de acuerdo con la presente invención se exponen a continuación.

R - Fallo de caucho

45

El precocido representa el calentamiento a la temperatura en el momento indicado antes de la vulcanización.

Formulación 1:

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	10
Bis(trietoxisililpropil)amina	2
Ácido acético	0,4
Etanol/agua (1:1)	87,6
Fuerza de la unión = 13,9 N/mm (70% R)	

- 5 El nitrososilano se disolvió en una mezcla de etanol/agua (1:1) y se agitó en la solución. A esta se añadieron bis(trietoxisililpropil)amina y ácido acético y se calentó a 50 °C durante 2 horas.

Formulación 2:

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	9,5
(3-aminopropil)trietoxisilano	2,0
N990 ^a	0,5
CK3 ^b	2,0
Aerosil 200 ^c	1,0
Etanol/agua (95:5)	85
Fuerza de la unión = 9,2 N/mm (85 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 9,1 N/mm (85 % R)	

- 10 El nitrososilano se disolvió en una mezcla de etanol/agua (95: 5) y se agitó en la solución. A esta se añadió (3-aminopropil)trietoxisilano, negro de humo CK3, negro de humo N990 y Aerosil 200 y se calentó a 50 °C durante 2 horas.

Formulación 3:

15

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	8,9
(3-aminopropilo)trietoxisilano	1,9
N990 ^a	0,5
Butvar B-72A ^d	2,0
Aerosil 200 ^c	1,4
Etanol/agua (95:5)	85,3
Fuerza de la unión = 10,6 N/mm (80 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 10,2 N/mm (80 % R)	

- 20 Se agitaron conjuntamente nitroso silano, (3-aminopropil)trietoxisilano, Aerosil 200 y una solución de etanol/agua (95:5) y se calentó a 50 °C durante 2 horas. Después de ese tiempo, se añadió Butvar B-72A en una solución de etanol/agua (95:5) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se añadió N990 y se agitó durante 10 minutos más antes de la aplicación a las láminas de acero granalladas con chorro de arena.

Formulación 4:

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	8,9
(3-aminopropil)trietoxisilano	1,9
N990 ^a	0,5
Butvar B-76 ^e	2,0
Aerosil 200 ^c	1,4
Etanol/agua (95:5)	85,3
Fuerza de la unión = 9,3 N/mm (60 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 9,9 N/mm (70 % R)	

- 25 Se agitaron conjuntamente nitroso silano, (3-aminopropil)trietoxisilano, Aerosil 200 y una solución de etanol/agua (95:5) y se calentó a 50 °C durante 2 horas. Después de ese tiempo, se añadió Butvar B-76 en una solución de etanol/agua (95:5) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se añadió N990 y se agitó durante 10 minutos más antes de la aplicación a las láminas de acero granalladas con chorro de arena.

30

Formulación 5:

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	8,5
(3-aminopropil)trietoxisilano	1,8
CSX-691 ^f	0,5
Butvar B-72A ^e	7,1
Aerosil 200 ^c	1,3
Etanol/agua (95:5)	80,8
Fuerza de la unión = 10,9 N/mm (85 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 11,7 N/mm (85 % R)	

5 Se agitaron conjuntamente nitroso silano, (3-aminopropil)trietoxisilano, Aerosil 200 y una solución de etanol/agua (95:5) y se calentó a 50 °C durante 2 horas. Después de ese tiempo, se añadió Butvar B-72A en una solución de etanol/agua (95:5) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se añadió CSX-691 y se agitó vigorosamente durante 10 minutos más antes de la aplicación a las láminas de acero granalladas con chorro de arena.

10 Formulación 6:

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	8,5
(3-aminopropil)trietoxisilano	1,8
CSX-691 ^f	0,5
Butvar B-72A ^e	2,0
Aerosil 200 ^c	1,3
Etanol/agua (95:5)	85,9
Fuerza de la unión = 6,7 N/mm (60 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 7,9 N/mm (60 % R)	

15 Se agitaron conjuntamente nitroso silano, (3-aminopropil)trietoxisilano, Aerosil 200 y una solución de etanol/agua (95:5) y se calentó a 50 °C durante 2 horas. Después de ese tiempo, se añadió Butvar B-72A en una solución de etanol/agua (95:5) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se añadió CSX-691 y se agitó vigorosamente durante 10 minutos más antes de la aplicación a las láminas de acero granalladas con chorro de arena.

20 Formulación 7:

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	8,9
(3-aminopropil)trietoxisilano	1,9
Special Black 4 ^g	0,5
Butvar B-72A ^d	2,0
Aerosil 200 ^c	1,4
Etanol/agua (95:5)	85,3
Fuerza de la unión = 9,4 N/mm (60 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 10,0 N/mm (60 % R)	

25 Se agitaron conjuntamente nitroso silano, (3-aminopropil)trietoxisilano, Aerosil 200 y una solución de etanol/agua (95:5) y se calentó a 50 °C durante 2 horas. Después de ese tiempo, se añadió Butvar B-72A en una solución de etanol/agua (95:5) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se añadió Special Black 4 y se agitó vigorosamente durante 10 minutos más antes de la aplicación a las láminas de acero granalladas con chorro de arena.

30 Formulación 8:

En este ejemplo, el caucho se unió a una lámina de vidrio/portaobjetos disponible en Ideal Glass Ltd.

Componente	% p/p
Nitrososilano novedoso	9,5
(3-aminopropil)trietoxisilano	2,0
N990 ^a	0,5
CK3 ^b	2,0
Aerosil 200 ^c	1,0

ES 2 660 203 T3

Componente	% p/p
Etanol/agua (95:5)	85
Fuerza de la unión = 10,2 N/mm (85 % R)	
Fuerza de la unión después del precocido (5 min a 160 °C) = 8,8 N/mm (80 % R)	

El nitrososilano se disolvió en una mezcla de etanol/agua (95: 5) y se agitó en la solución. A esta se añadieron (3-aminopropil)triétoxosilano, negro de humo CK3, negro de humo N990 y Aerosil 200 y se calentó a 50 °C durante 2 horas.

5

a. N990 es un negro de humo alcalino de Cancarb International.

b. CK3 es un negro de humo ácido de Evonik.

c. Aerosil 200 es una sílice hidrófila de Evonik.

d. Butvar B-72A es una resina de polivinilbutiral de Solutia Inc.

10

e. Butvar B-76 es una resina de polivinilbutiral de Solutia Inc. de menor viscosidad que Butvar B-72A.

f. CSX-691 es un negro de humo alcalino de Cabot.

g. Special Black 4 es un negro de humo ácido de Evonik.

REIVINDICACIONES

1. Un método para unir dos sustratos entre sí, comprendiendo el método:

5 A. proporcionar una composición que comprende:

(i) un compuesto que comprende:

10 a) al menos un resto alcoxi silano; y
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 para el compuesto, comprendiendo el vehículo al menos 0,1 % de agua;

15 B. calentar la composición; y

C. aplicar la composición a una superficie de unión de al menos uno de los sustratos y unir las superficies de unión de los sustratos entre sí.

20 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de calentamiento posterior a la unión de los sustratos.

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

25 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor de nitrosobenceno es al menos uno de una quinona dioxima o una quinona oxima.

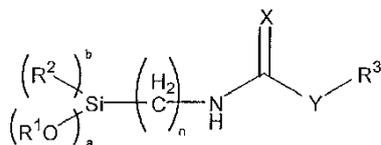
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho resto alcoxi silano es de la estructura:



35 en la que 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2, en la que $a + b = 3$ y al menos está presente un grupo alcoxi; R^1 se puede seleccionar 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; y R^2 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} .

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto tiene la forma de un producto de reacción de un isocianato o isotiocianato con un compuesto de hidrógeno activo.

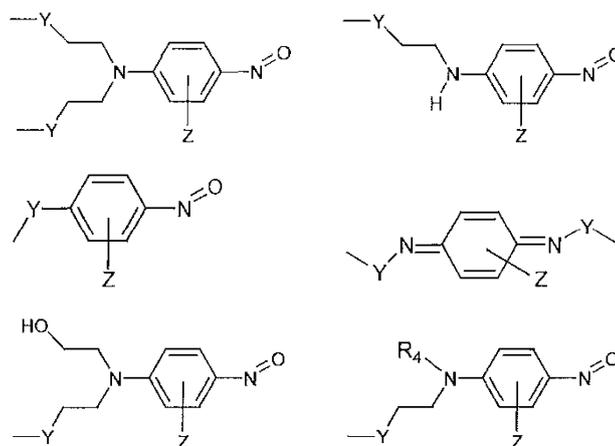
40 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto está abarcado por la estructura general:



45 en la que n puede ser 1-10; en la que 'a' puede ser 1-3 y 'b' puede ser 0-2; en la que $a + b = 3$ y al menos está presente un grupo alcoxi; R^1 se puede seleccionar 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 puede seleccionar de alquilo C_1-C_{24} y acilo C_3-C_{24} ; X puede ser O o S; Y puede ser -O, -S o -NH; y R^3 puede ser un resto que comprende nitroso aromático, o un precursor de nitroso aromático.

55 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que R^3 es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que R^3 se selecciona del grupo que comprende (se muestra el enlace a través de Y):



5

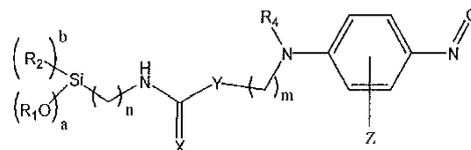
en la que R₄ puede ser C₁ a C₁₀; y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituidos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y en el que además los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo.

10

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto es de la estructura general:

15



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

R₁ se puede seleccionar del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y

R₂ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄;

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

X puede ser O o S;

Y puede ser -O, -S, o -NH;

R₄ puede ser C₁ a C₁₀; y

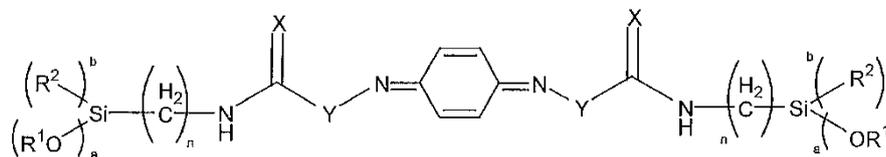
Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituidos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en el que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo.

20

25

30

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto es de la estructura general:



en la que n puede ser 1-10;

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

R¹ se puede seleccionar del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno;

R² se puede seleccionar de alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄;

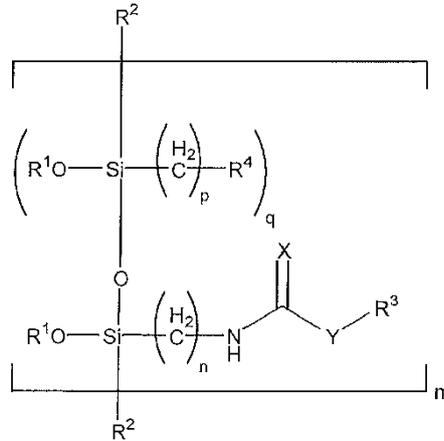
X puede ser O o S; e

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

35

40

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto es de la estructura general:



- 5 en la que m puede ser 1-100; n puede ser 1-10; p puede ser 1-10; q puede ser 0-50; y si q = 0, m ≥ 2;
 R¹ se puede seleccionar del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄;
 R² se puede seleccionar 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 puede seleccionar del grupo que consiste en acrilato, aldehído, amino, anhídrido, azida, maleimida,
 10 carboxilato, sulfonato, epóxido, éster funcional, halógenos, hidroxilo, isocianato o isocianato bloqueado, azufre
 funcional, vinilo y olefina funcional, o estructuras poliméricas;
 X puede ser O o S;
 Y puede ser -O, -S o -NH_x (donde x = 1 o 2); y
 15 R³ puede ser un resto que comprende nitroso aromático, o un precursor de nitroso aromático.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que R³ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.