

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 819**

51 Int. Cl.:

C08K 5/32	(2006.01)
C08K 5/54	(2006.01)
C08K 5/5435	(2006.01)
C08K 5/544	(2006.01)
C09J 129/14	(2006.01)
C09J 101/14	(2006.01)
C08L 29/14	(2006.01)
C08L 1/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2012 PCT/EP2012/068148**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040644**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12766614 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2895544**

54 Título: **Composiciones de unión mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2018

73 Titular/es:
HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
NOLAN, DARREN;
FLEMING, EIMEAR;
LEDWITH, DEIRDRE;
KNEAFSEY, BRENDAN;
WALSH, JOHN y
FINNIGAN, EIMEAR

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 683 819 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de unión mejoradas

5 Antecedentes

Campo

10 La presente invención proporciona composiciones de unión mejoradas, incluyendo la composición de unión un componente formador de película. En particular, la presente invención proporciona composiciones de unión mejoradas útiles en la unión de polímeros a sustratos tales como metales, vidrio u otros sustratos hidroxilados y, en particular, composiciones de unión de un elastómero a un sustrato. Son de particular interés las composiciones que comprenden al menos un polímero no halogenado. Las composiciones de la invención muestran buenas propiedades de unión en diversas condiciones de ensayo tales como los ensayos iniciales y de pre-curado. Tales propiedades son de particular interés en procesos de vulcanización.

Breve descripción de la tecnología relacionada

20 Los materiales compuestos reforzados desempeñan un papel crítico en la fabricación de productos de alto rendimiento que han de ser ligeros pero suficientemente fuertes para soportar condiciones rigurosas de carga y operación. Los materiales de refuerzo populares incluyen madera, vidrio, metales, cuarzo y fibras de carbono. Los compuestos reforzados con estos tipos de sustratos pueden ser útiles en la fabricación de una serie de materiales estructurales tales como componentes aeroespaciales y carrocerías de coches de carreras.

25 La unión de un polímero a un sustrato metálico y, en particular de caucho a un metal, se ha venido realizando desde hace muchos años. Existen muchas aplicaciones para formulaciones que logran la unión de un polímero o caucho a un metal. La unión de un caucho a un metal se usa ampliamente para unir diferentes metales a un caucho natural o sintético de modo que se combine la resistencia estructural del metal con las propiedades elastoméricas del caucho.

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

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

50 La unión de un elastómero a vidrio proporciona un medio atractivo mediante el cual se puede combinar la resistencia estructural del vidrio con las propiedades elastoméricas del elastómero/caucho. Las fibras de refuerzo tales como las fibras de vidrio se han utilizado como material de refuerzo para artículos de caucho, tales como en correas, neumáticos y mangueras de caucho. En particular, las fibras de vidrio se han empleado para reforzar correas dentadas de automoción, en las que es necesaria una transferencia sincrónica de energía desde el cigüeñal al árbol de levas en cabeza sin pérdida de inercia.

55 Convencionalmente, dichos materiales compuestos de cuerda de vidrio se fabrican mediante el recubrimiento de filamentos individuales de hilo de vidrio con revestimientos especializados, tales como formulaciones de látex de resorcinol-formaldehído ("LRF"). Los productos de unión de caucho a metal convencionales se emplean, por tanto, para unir el látex LRF al caucho mediante una etapa de vulcanización.

60 La tecnología convencional de unión del caucho al metal incorpora un sistema de dos etapas, en el que en una primera etapa se aplica una imprimación y después, en una segunda etapa, se aplica una composición curable, por ejemplo una composición adhesiva. La imprimación consiste normalmente en soluciones o suspensiones de caucho clorado y resinas fenólicas que contienen grupos reactivos, y también pigmentos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, negro de carbón, etc. La imprimación se aplica generalmente en forma de capa fina sobre una superficie

65

tratada (limpiada) de un componente metálico, tal como un componente de acero tratado, por ejemplo, un componente que ha sido granallado o tratado químicamente.

La composición curable mejorada normalmente consiste en una gran gama de materiales de caucho y reticulantes. Estos incluyen, si bien no se limitan a los mismos, 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 de composición curable mejorada es generalmente el enlace entre el metal imprimado y el caucho. Otros reticulantes que se han empleado en la tecnología de unión caucho a metal son compuestos nitroso aromáticos, tales como *p*-dinitrosobenceno.

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 la adhesión de la unión caucho a metal. La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2009/0181248 divulga soluciones de silano sustancialmente hidrolizado, por ejemplo, bis(trimetoxipropil)amina y bis(trietoxipropil)tetrasulfuro, para su uso en una composición de unión de caucho a 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 n.º WO2004/078867 de Lord Corporation describe una composición curable mejorada monocapa basada en disolvente diseñada para unir elastómeros termoplásticos que contienen un aducto de alcoxisilano/uretano y un polímero clorado. En este documento de patente se describen métodos de síntesis y formulación. La patente de Estados Unidos n.º 4 031 120 de Lord Corporation describe una composición que comprende un organosilano con funcionalidades isocianato, en combinación con un poliisocianato y un compuesto nitroso aromático. El sistema resultante se describe como una composición curable mejorada monocapa para unir una variedad de materiales elastoméricos a metales y otros sustratos.

La patente de Canadá n.º 1 087 774 describe una composición para su uso en la producción de materiales compuestos de caucho. La composición divulga una composición de un solo componente que comprende un polímero vulcanizable, un compuesto nitroso aromático individual y ácidos fosfónicos orgánicos individuales (y ésteres parciales de los mismos). De forma problemática, el componente tóxico nitrosobenceno está formulado libremente dentro

WO 95/13304 divulga una composición adhesiva que comprende un látex de polímero de butadieno estabilizado con poli(alcohol vinílico) y un compuesto donador de metileno, en la que el látex de polímero de butadieno se prepara mediante una polimerización en emulsión en presencia de poli(alcohol vinílico).

Por lo general, es deseable conseguir la unión durante una etapa de vulcanización tal como el moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y calentamiento en autoclave, por ejemplo, con vapor o aire caliente. Por ejemplo, se puede inyectar caucho semisólido en un molde. El caucho semisólido se reticula entonces para dar un caucho completamente curado, formándose al mismo tiempo la unión con el sustrato.

Son deseables ciertos requerimientos del sistema de curado. Estos incluyen, facilidad de procesamiento, estabilidad (por ejemplo, evitando la sedimentación), facilidad de aplicación, secado rápido (para permitir la manipulación sin ensuciamiento), buenas propiedades humectantes y buenas resistencias de curado. El curado se debe lograr independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se entenderá que algunos cauchos son materiales mezclados y, en consecuencia, es deseable conseguir un buen curado con tales materiales mezclados. Un curado consistente adecuado se consigue según diversos parámetros del proceso.

Determinadas composiciones adhesivas de un elastómero a un sustrato han comprendido normalmente un componente formador de película. Con frecuencia el componente formador de película incluye un polímero halogenado (tal como isopreno halogenado, bromo/cloro butadieno) y un agente de reticulación (tal como dinitrosobenceno o nitrososilano). El fin del formador de película es permitir la aplicación de la composición de unión (mediante pulverización, laminado o inmersión en la composición adhesiva basada en disolvente) al sustrato de unión (normalmente un metal) en forma de una película seca no pegajosa. La pieza revestida después se puede unir inmediatamente o, más habitualmente, tras un periodo de tiempo deseado que permite convenientemente el transporte a diferentes instalaciones o bien permite el almacenamiento antes de que se efectúe la unión. La película aplicada debe ser resistente y soportar el descascarillado y los arañazos normales que pueden producirse durante el transporte o el almacenamiento. El componente formador de película también debe no reticularse o reaccionar completamente con demasiada rapidez a la temperatura de vulcanización; en caso contrario se puede producir una unión deficiente (tal como se evidencia una corta resistencia al pre-curado, en el que las películas reaccionan demasiado rápidamente proporcionando una unión deficiente). Asimismo, la película ha de ser lo suficientemente resistente como para resistir su retirada por arrastre de la superficie del metal (resistencia al arrastre) durante, por ejemplo, un proceso de vulcanización e inyección de caucho. Por tanto, la película debe seguir siendo sólida y tener resistencia al arrastre a las temperaturas de vulcanización (normalmente de 150 -180 °C). El formador de película no debe estar tan reticulado o ser tan sólido a las temperaturas de vulcanización que la movilidad o reactividad de los restos nitroso dentro del caucho esté limitada ya que de otro modo se obtendrá una unión deficiente.

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

5 Sumario

La presente invención proporciona composiciones curables mejoradas, tales como aquellas que forman uniones, y métodos de unión de polímeros o materiales poliméricos a diversos sustratos que pueden incluir metales, vidrio u otras superficies hidroxiladas, usando la composición mejorada de la invención. La composición mejorada de la invención se puede usar también en la unión de materiales que pueden participar en reacciones con azufre tales como los mencionados anteriormente y, por ejemplo, en vulcanización.

De acuerdo con esto, en un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición curable tal como se divulga en la reivindicación 1.

De forma ventajosa, el formador de película de la invención tiene una reactividad a medida que se puede ajustar para proporcionar el nivel correcto de resistencia y, al mismo tiempo, permitir una unión excelente al caucho. El formador de película de la invención proporciona un mejor control que los formadores de película de olefinas cloradas (un número de los ejemplos de la presente invención en el presente documento deben mostrar una resistencia al pre-curado excelente, es decir, de hasta 10 minutos).

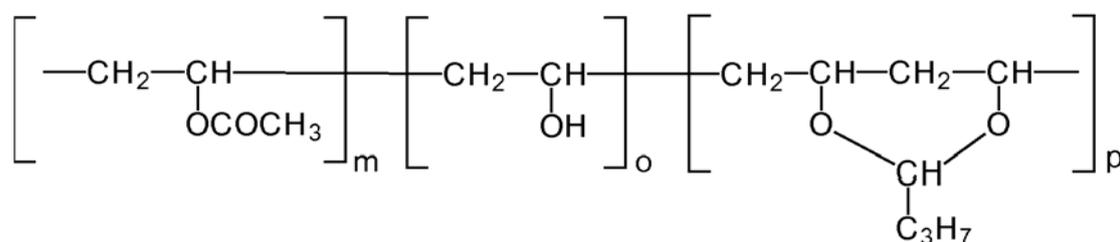
La expresión "componentes reactivos que se curan al ser expuestos a las condiciones adecuadas" tal como se usa en el presente documento se refiere a monómeros, oligómeros o polímeros preparados a partir de resinas naturales o sintéticas, modificadas o no modificadas que no están totalmente curados y/o reticulados, es decir, que pueden ser curados y reticulados adicionalmente mediante exposición de dichos componentes reactivos a las condiciones adecuadas, tales como calor.

En una realización preferente, la expresión "componentes reactivos que se curan al ser expuestos a las condiciones adecuadas" significa componentes poliméricos reticulables (por ejemplo un material elastomérico, tal como caucho no curado), que se curan al ser expuestos al calor, con lo cual la aplicación de calor da como resultado un aumento de la reticulación, lo que produce el efecto de aumentar del peso molecular del polímero. Preferentemente, estos componentes se reticulan a temperaturas superiores a 50 °C.

Dichos componentes reactivos se pueden usar en combinación con componentes aditivos que facilitan el curado o la reacción de reticulación de dichos componentes reactivos. Ejemplos de componentes aditivos incluyen compuestos alcoxilano y nitroso aromáticos o compuestos precursores (ejemplos de estos componentes y composiciones se divulgan en la publicación internacional WO 2011/029752). Dichas estructuras nitroso son reconocidas en la técnica por contribuir a la formación de uniones deseables a sustratos poliméricos, tales como sustratos elastoméricos. Nitrososilanos adecuados se divulgan también anteriormente en el presente documento y en la solicitud de patente en Estados Unidos n.º 12/055908. Las condiciones de curado para estos compuestos se describen más adelante en el presente documento.

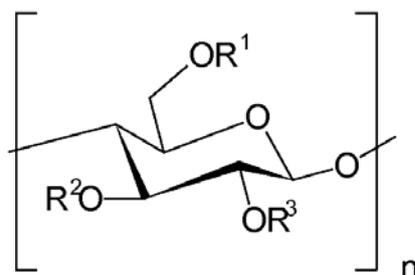
Se ha de entender igualmente que los oligómeros están incluidos también en esta definición.

La resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo tiene la estructura general:



50 en la que cada uno de n, o y p es al menos 5, y el % en peso combinado de los componentes m, o y p de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo es el 100 %.

Convenientemente, un polímero de acetato butirato de celulosa preferente tiene la estructura general:



en la que R¹, R², R³ se seleccionan independientemente entre acetilo, butirilo o H, y n es un número entero mayor que 10.

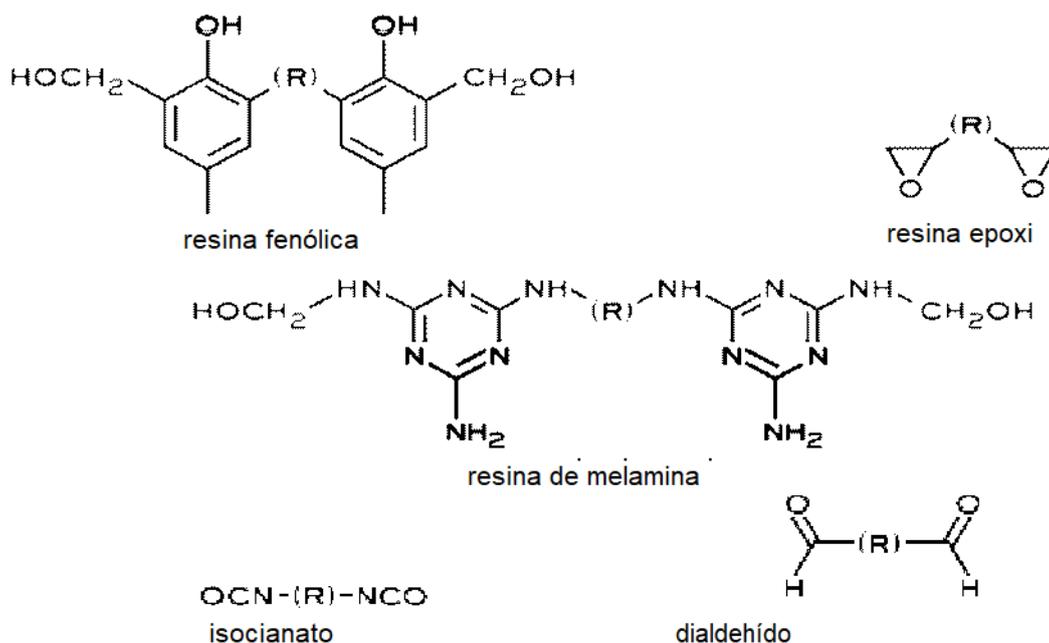
5 La resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo puede estar presente en la composición de la invención en un intervalo de un 0,5 a un 10 % p/p del peso total de la composición curable. Convenientemente, la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo puede estar presente en la composición de la invención en un intervalo de un 1 a un 3 % p/p del peso total de la composición curable, ya que este intervalo confiere propiedades de película particularmente buenas.

10 Convenientemente, la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo puede tener un contenido de hidroxilo de un 5 a un 35 % p/p del peso total de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo. Más convenientemente, la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo puede tener un contenido de hidroxilo de un 7 a un 30 % p/p del peso total de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo, para proporcionar una reticulación óptima.

15 En las composiciones de la invención, el al menos un agente de reticulación puede ser un compuesto que tiene al menos dos restos reactivos, cada uno de los cuales puede experimentar una reacción de reticulación con un grupo hidroxilo de la al menos una resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo.

20 El término "reticulación" significa que el agente de reticulación reacciona con la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo dando como resultado una molécula reticulada con un peso molecular mayor que el del componente de partida de resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo.

25 El agente de reticulación se puede seleccionar entre el grupo que consiste en: resinas epoxi, resinas fenólicas, melaminas, isocianatos, anhídridos, aldehídos, teniendo cada una de estas resinas al menos dos restos reactivos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de tales agentes de reticulación se muestran a continuación.



30 en los que R es un grupo de conexión que puede estar constituido por restos individuales o unidades de repetición o cadenas intermedias en los que los grupos funcionales están localizados en los extremos terminales opuestos. El experto en la materia entenderá que tales cadenas R pueden contener grupos alifáticos o aromáticos de repetición,

o combinaciones de los mismos, y que estos grupos pueden estar sustituidos o no sustituidos con otros grupos, por ejemplo, grupos alquilo ramificados o no ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

5 Los agentes de reticulación preferentes comprenden grupos funcionales que forman enlaces químicos con los grupos OH de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo. Ejemplos de tales agentes de reticulación son resinas de fenol-formaldehído, aldehídos polifuncionales, epóxidos polifuncionales, resinas de melamina (tales como resinas de melamina-formaldehído) e isocianatos polifuncionales.

10 Las resinas epoxi adecuadas pueden variar en cuanto a su naturaleza química. Las resinas epoxi preferentes se pueden seleccionar entre (a) resinas epoxi compuestas principalmente por el éter diglicidílico monomérico de bisfenol A; (b) resinas epoxi compuestas principalmente por el éter diglicidílico monomérico de bisfenol F; (c) resinas epoxi compuestas principalmente por el éter diglicidílico hidrogenado de bisfenol A; (d) novolacas de fenol poliepoxiado; (e) diepóxidos de poliglicoles, conocidos alternativamente como poliéteres terminados en epoxi; o (f) una mezcla de cualquiera de las anteriores resinas epoxi de los apartados (a) a (e). Para ahorrar una descripción detallada innecesaria, se puede encontrar información adicional sobre estas clases en la *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Volumen 6, 1967, Interscience Publishers, N.Y., páginas 209-271.

15 Los agentes de reticulación particularmente preferentes se seleccionan entre resinas epoxi que tienen al menos dos sistemas de anillos de oxirano y/o resinas fenólicas. Preferentemente, el agente de reticulación es una resina fenólica. Las resinas fenólicas son bien conocidas en la técnica.

20 Se ha de entender que dependiendo de la naturaleza del compuesto que tiene al menos dos restos reactivos, la reacción de reticulación puede ser, por ejemplo, una reacción de condensación con un grupo hidroxilo de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo lineal (eliminando agua u otra molécula pequeña). En el caso en el que el al menos un agente de reticulación es un epóxido con al menos dos grupos epóxido, tal como un diepóxido, cada grupo epóxido puede experimentar una sustitución nucleófila, o reacción de apertura del anillo de epóxido, con el grupo hidroxilo de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo lineal.

25 Preferentemente, la composición curable de la invención puede comprender al menos un nitroso aromático o al menos un compuesto precursor de nitroso aromático que puede comprender al menos un resto alcoxisilano y al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático o combinaciones de los mismos.

30 En un aspecto, la composición curable de la invención puede comprender adicionalmente un sólido en partículas impregnado con azufre que actúa como agente de liberación de azufre durante el proceso de curado. Preferentemente, la composición curable comprende

- 35 a) uno o más componentes reactivos que se curan al ser expuestos a las condiciones adecuadas, y
 40 b) un sólido en partículas impregnado con azufre que actúa como agente de liberación de azufre durante el proceso de curado; y
 c) opcionalmente un disolvente.

Los componentes reactivos que se curan han sido descritos previamente.

45 El disolvente es un ejemplo preferente de un vehículo portador adecuado que se puede usar con cualquiera de las diversas composiciones mejoradas de la invención descritas en el presente documento. Es deseable que el vehículo portador, por ejemplo el disolvente, sea ecológico. Por ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente de base acuosa. El disolvente puede comprender adicionalmente un disolvente orgánico. Preferentemente, el disolvente orgánico es miscible con agua. Esto permite la disolución eficaz y la hidrólisis del nitrososilano. El disolvente orgánico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en alcoholes, ácidos carboxílicos, acetona, acetonitrilo y tetrahidrofurano. El disolvente orgánico puede ser un alcohol. Alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol e isómeros del mismo, butanol e isómeros del mismo, y pentanol e isómeros del mismo.

50 El uso de un sólido en partículas impregnado con azufre en aplicaciones de curado o composiciones curables actúa como una fuente eficaz de azufre que puede ser liberado durante la aplicación de condiciones adecuadas para participar en el proceso de curado. El sólido en partículas impregnado con azufre mejora la durabilidad y la resistencia de la unión en muchas aplicaciones y tal como en condiciones rigurosas, por ejemplo aquellas en las que hay presente humedad y/o elevadas presiones o temperaturas. El aumento de la durabilidad y la resistencia de la unión se pueden impartir a composiciones curables existentes a fin de mejorar adicionalmente la eficacia de la unión, por ejemplo durante los diversos procesos de unión y que incluyen los procesos de vulcanización. Se ha de entender que el sólido no es en sí mismo azufre sólido o materiales de azufre en partículas. El material sólido en partículas actúa más bien como material portador para el azufre, el cual está impregnado en el mismo. El término "sólido" significa que el material es sólido a una temperatura de 22 °C y, preferentemente, sólido a 50 °C, 60 °C, 55 70 °C, 80 °C o 100 °C. Se ha de entender también que "azufre impregnado" significa que el azufre está atrapado de forma extraíble dentro del sólido en partículas mediante, por ejemplo, dispersión, adsorción, captura o 60 inmovilización. Es preferente que el azufre esté impregnado dentro del material sólido en partículas mediante

adsorción. Asimismo, "impregnado" significa que el azufre está disperso a lo largo de todo el material sólido en partículas, es decir, una proporción sustancial del azufre está localizada en (dentro de) el sólido en partículas y que cierta cantidad de azufre puede estar localizada sobre la superficie del sólido en partículas. Es importante entender que la liberación de azufre del sólido en partículas impregnado con azufre es latente. La latencia es la latencia 5
térmica, que significa que a temperatura ambiente (aprox. 22 °C) el sólido en partículas impregnado con azufre no libera suficientes cantidades de azufre, pero que mediante calentamiento el azufre es liberado del material sólido en partículas. Se ha de entender que para la liberación de azufre, no es necesaria la ruptura o destrucción del material sólido en partículas a fin de efectuar tal liberación, sino que se requiere la aplicación de suficiente calor para liberar el azufre atrapado. Se ha de entender que a temperaturas por encima de 50 °C se libera una pequeña cantidad de 10
azufre. De modo adecuado, a temperaturas por encima de 60 °C, se libera una cantidad mayor de azufre. De modo más adecuado aún, a temperaturas por encima de 70 °C, se libera una cantidad aún mayor de azufre. Se entenderá que las temperaturas por encima de 80 °C proporcionan una cantidad óptima de azufre liberado. La selección de la temperatura apropiada permite controlar la velocidad de liberación del azufre. El azufre se puede liberar mediante un proceso de difusión mediante el cual el azufre es liberado de su asociación con el sólido en partículas. Como 15
alternativa, el azufre se puede liberar mediante un proceso de vaporización en el que el azufre se sublima normalmente a temperaturas suficientemente elevadas.

Preferentemente, el sólido en partículas impregnado con azufre usado en las composiciones de la invención es un sólido en partículas que libera azufre latente. Normalmente, a temperatura ambiente se libera muy poco o nada de 20
azufre, con lo cual la capacidad de liberación de azufre aumenta a temperaturas elevadas, normalmente mediante un proceso de sublimación. El sólido en partículas puede ser un sólido, tal como un sólido granular, tal como un polvo. El sólido en partículas puede ser un sólido amorfo.

Convenientemente, el contenido de azufre del sólido en partículas usado está en el intervalo del 0,5 al 20 % p/p del sólido en partículas impregnado con azufre, más preferentemente, de un 1,0 a un 15 % p/p del sólido en partículas 25
impregnado con azufre. Adecuadamente, el contenido de azufre del sólido en partículas impregnado con azufre usado en las diversas composiciones mejoradas de la invención es de un 1,5 a un 12 % p/p. Un contenido de azufre particularmente preferente es de aproximadamente un 12 % p/p del sólido en partículas impregnado con azufre.

Convenientemente, el sólido en partículas impregnado con azufre usado está en el intervalo de un 0,5 a un 10 % p/p de (el peso total de) la composición curable, más preferentemente de un 1 a un 5 % p/p de (el peso total de) la 30
composición curable. Convenientemente, el sólido en partículas impregnado con azufre usado en las diversas composiciones mejoradas de la invención es el 2,5 % p/p de (el peso total de) la composición curable.

El sólido en partículas impregnado con azufre de la invención tiene un tamaño de partícula promedio de 1 a 200 µm. Convenientemente, el tamaño de partícula promedio es inferior a 10 µm. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "tamaño de partícula promedio" se refiere al valor D_{50} de la curva de distribución del volumen 35
acumulado al cual el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro inferior a dicho valor. El tamaño de partícula promedio o valor D_{50} se mide en la presente invención mediante difracción láser usando preferentemente un dispositivo Malvern Mastersizer 2000 comercializado por Malvern Instruments Ltd. En esta 40
técnica, el tamaño de las partículas en suspensiones o emulsiones se mide usando la difracción de un haz de láser, basada en la aplicación de la teoría de Fraunhofer o la teoría de Mie. En la presente invención, se aplica la teoría de Mie o una teoría de Mie modificada para partículas no esféricas y los tamaños de partícula promedios o valores D_{50} se refieren a mediciones de dispersión a un ángulo de 0,02 a 135 grados con respecto al haz de láser incidente. 45

Preferentemente, el sólido en partículas impregnado con azufre usado en la composición mejorada de la invención tiene un área superficial BET de 500 m²/g a 1200 m²/g, más preferentemente de 600 m²/g a 1100 m²/g, aún más 50
preferentemente de 700 m²/g a 1000 m²/g, tal como se determina mediante el método ASTM D6556-10. Se pueden conseguir una durabilidad de la unión y una resistencia de la unión particularmente buenas con el sólido en partículas impregnado con azufre que tiene un área superficial BET de 700 m²/g y 1000 m²/g, tal como se determina mediante el método ASTM D6556-10.

Ejemplos de sólidos en partículas impregnados con azufre incluyen arcillas, silicatos, aluminatos, carbones vegetales o materiales de carbón, tal como negro de carbón, impregnados con azufre. Preferentemente, el sólido en 55
partículas impregnado con azufre es un negro de carbón impregnado con azufre o un carbón vegetal impregnado con azufre. Preferentemente, el sólido en partículas impregnado con azufre es al menos un carbón vegetal impregnado con azufre. El sólido en partículas impregnado con azufre se puede formar mediante calcinación de una materia prima adecuada, por ejemplo, carbón o biomateriales, tales como cáscaras de coco, formando así un material carbonoso en partículas que tiene una carga de azufre adecuada para los fines de la presente invención. 60

Se debe entender también que se puede usar una única calidad de sólido en partículas impregnado con azufre o mezclas de al menos dos calidades de sólido en partículas impregnado con azufre (tal como se ha discutido 65
anteriormente en cuanto a tamaños de partícula, contenidos de azufre, áreas superficiales) en las composiciones mejoradas de la invención.

El suministro de calor a las composiciones mejoradas de la invención puede contribuir a la liberación controlable del azufre desde las partículas o particular de las composiciones mejoradas de la invención. Convenientemente, la composición se puede curar a una temperatura superior a 100 °C y, adecuadamente, de entre 120 y 200 °C. Convenientemente, la composición se puede calentar a una temperatura de entre 150 y 190 °C. La composición se puede calentar hasta 180 °C, que es una temperatura de proceso eficaz y de coste razonable que proporciona un curado y velocidades de curado excelentes.

La composición se puede calentar durante un periodo de hasta 5 horas, dependiendo el tipo de aplicación de unión y de las condiciones necesarias para el curado (por ejemplo, mayores temperaturas y presiones requieren un tiempo de curado menor). Convenientemente, la composición se puede calentar durante un periodo de hasta 3 horas, por ejemplo, en condiciones que implican temperatura y/o presiones de rango medio. Preferentemente, la composición se puede calentar durante un periodo de hasta 30 minutos, por ejemplo, cuando se usan temperaturas y/o presiones elevadas. Se entenderá que las composiciones curables mejoradas que comprenden los formadores de película anteriormente mencionados, pueden comprender también cualquier componente o mezclas de componentes de curado convencionales, tales como compuestos alcoxisilano y nitroso aromático o compuestos precursores (ejemplos de estos componentes y composiciones se divulgan en la publicación internacional WO 2011/029752). Dichas estructuras nitroso son reconocidas en la técnica por contribuir a la formación de uniones deseables a sustratos poliméricos, tales como sustratos elastoméricos. Estos componentes convencionales son conocidos por formar uniones de buena calidad, cuya durabilidad y resistencia, en determinadas aplicaciones, se incrementa mediante la inclusión del sólido en partículas impregnado con azufre mencionado anteriormente.

Se entenderá igualmente que cuando las composiciones mejoradas de la invención comprendan también compuestos que tienen restos alcoxisilano y restos nitroso aromático o precursores de nitroso aromático en la misma molécula, como tales composiciones contribuirán a la formación de excelentes uniones del polímero al sustrato y, en particular, a la formación de uniones de caucho a metal. De forma ventajosa, la inclusión de tales compuestos con restos duales (conocidos como nitrososilanos) en la composición mejorada de la invención, particularmente cuando se usan junto con el sólido en partículas impregnado con azufre, contribuye al desarrollo de uniones particularmente durables y resistentes durante el proceso de curado. Nitrososilanos adecuados se divulgan también en la solicitud de patente en Estados Unidos n.º 12/055908. Una ventaja derivada del uso de nitrososilanos en el curado de composiciones es que las composiciones pueden ser menos tóxicas en comparación con las formulaciones de dinitrosobencenos convencionales (en la composición se formulan compuestos nitrososbencenos no libres o sueltos). Asimismo, la inclusión de estos compuestos nitrososilanos puede facilitar también la formulación de un sistema de composición de una parte curable mejorada mediante técnicas de aplicación convencionales, tales como pulverización o inmersión. Los sistemas de una parte se pueden aplicar fácilmente a los sustratos en una única etapa usando estas técnicas convenientes y convencionales. Las composiciones de la presente invención pueden ser también composiciones de dos partes.

Varias de las composiciones mejoradas de la presente invención presentan una serie de ventajas. Por ejemplo, una composición curable mejorada sin dinitrosobenceno convencional se puede formular y almacenar. Tales formulaciones se aplican a los sustratos de forma fácil y conveniente de un modo convencional. Asimismo, las composiciones mejoradas proporcionadas de este modo pueden lograr, durante el curado, excelentes resistencias de unión a los materiales poliméricos, tales como elastómeros, por ejemplo cauchos (naturales o sintéticos). Por ejemplo, en los ensayos de unión de caucho a metal para determinar la resistencia de unión de las composiciones de la presente invención, se puede observar hasta un 80 % de rotura del caucho. Igualmente, las uniones resultantes pueden presentar resistencia al agua caliente.

Tal como se usa en el presente documento, el término "elastómero" y las expresiones "sustrato elastomérico" o "materia elastomérico" se emplean indistintamente en la presente invención. Estos términos o expresiones se refieren preferentemente a un material que puede ser sometido a una elongación sustancial y que vuelve después a sus dimensiones aproximadamente originales tras liberar la tensión que estira el material. Más preferentemente, el sustrato elastomérico tiene una deformación permanente inferior al 50 %, tal como inferior al 30 % o inferior al 10 % tras un minuto cuando se recupera de una tensión del 100 % aplicada durante un minuto a una temperatura de 22 °C.

En una realización, el elastómero o sustrato elastomérico se puede seleccionar entre cauchos naturales o sintéticos, en la que las composiciones curables mejoradas de la presente invención son particularmente adecuadas para unir cauchos polares, tales como cauchos de nitrilo-butadieno (NBR), cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno, a sustratos rígidos, tales como sustratos metálicos. El caucho sintético puede ser un caucho de nitrilo-butadieno (HNBR). El polímero puede ser un polímero C₂-C_{1 000 000}, tal como un polímero C₂-C_{10 000}. Otros polímeros adecuados incluyen aquellos que pueden reaccionar con grupos nitroso de modo que proporcionen reticulaciones entre ellos. Tal reacción produce una variedad de reticulaciones, 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.

Convenientemente, las composiciones mejoradas de la invención se pueden usar en aplicaciones de vulcanización así como en la unión de sustratos poliméricos, tales como sustratos elastoméricos a cualquiera de una amplia

5 variedad de materiales útiles que incluyen, por ejemplo, otros elastómeros, materiales no elastoméricos pero flexibles tales como, por ejemplo, tejidos o películas, y materiales rígidos tales como plásticos, plásticos de ingeniería, madera, metal, vidrio u otros sustratos hidroxilados. En una realización que tiene sólidos en partículas que liberan azufre como parte de la composición, las composiciones mejoradas de la invención mejoran la adhesión conferida por composiciones conocidas por medio de lo cual se mejora la durabilidad de la unión al sustrato como resultado de la presencia de un sólido en partículas que libera azufre en la composición mejorada.

10 En ejemplos que usan un sustrato elastomérico, tal como un sustrato de caucho, el elastómero se puede vulcanizar o reticular antes de la unión al segundo sustrato. Como alternativa, el sustrato elastomérico se puede vulcanizar o reticular simultáneamente a la unión al segundo sustrato. El segundo sustrato puede ser un metal. El compuesto nitroso aromático de la composición de la presente invención puede llegar a anclarse al sustrato elastomérico. Durante la polimerización, los grupos nitroso de los compuestos de la composición pueden reaccionar con polímeros, en particular con un polímero con funcionalidades dieno o alilo dentro de la cadena polimérica. La reacción de un grupo nitroso y un grupo alílico del polímero se produce mediante una reacción Alder-eno. Tal reacción produce una variedad de reticulaciones, por ejemplo entre el grupo nitroso y un material elastomérico.

15 Convenientemente, la composición mejorada de la invención se puede usar preferentemente para unir materiales elastoméricos polares, tales como cauchos de nitrilo-butadieno (NBR), cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno, a sustratos metálicos.

20 Al contrario que los sistemas convencionales, las composiciones mejoradas de la presente invención se pueden aplicar al caucho sin vulcanizar (a diferencia de un sustrato de vidrio o metal), antes de la vulcanización y formación de la unión, y tras la vulcanización posterior se obtiene una unión. Esto significa que las composiciones mejoradas se pueden aplicar al caucho o al metal o a la superficie hidroxilada. Los sistemas convencionales no forman una unión si son aplicadas de esta manera. Como alternativa, las composiciones mejoradas se pueden aplicar a un metal o a una superficie hidroxilada. Esto significa que es posible la aplicación al sustrato polimérico, tal como un caucho, o a un sustrato de metal o vidrio o a cauchos sin vulcanizar. Por tanto, un sustrato de caucho se puede vulcanizar o reticular antes de la unión al metal o superficie hidroxilada. El sustrato de caucho se puede vulcanizar o reticular simultáneamente a la unión a la superficie de metal.

25 Las composiciones de la presente invención se depositan como revestimiento en el intervalo de 10 a 60 μm y, más preferentemente, en el intervalo de 20 a 30 μm .

30 Es deseable por lo general que la unión se alcance durante la etapa de vulcanización. Los métodos de vulcanización adecuados incluyen el moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y calentamiento en autoclave, por ejemplo, con vapor o aire caliente. Por ejemplo, se puede inyectar caucho semisólido en un molde. El caucho semisólido se reticula entonces para dar un caucho completamente curado, formándose al mismo tiempo la unión con el sustrato.

35 El sistema de curado debe cumplir determinados requisitos a fin de permitir su empleo con éxito en un entorno de producción. Por ejemplo, el sistema de curado debe ser fácil de procesar. Esto significa que debe ser estable durante su uso. Los problemas con las composiciones del estado de la técnica incluían una tendencia a sedimentar. De acuerdo con esto, es deseable que el sistema de curado tenga poca tendencia a sedimentar. Asimismo, el sistema de curado debe ser fácil de aplicar. Por ejemplo, debe ser conveniente aplicarlo mediante cualquier sistema de dispensación adecuado. También es deseable que se seque rápidamente de modo que los componentes se puedan manipular sin que el material aplicado escurra y/o ensucie el equipo de producción. También es deseable que el sistema de curado muestre buenas propiedades humectantes para facilitar la aplicación y la distribución, por ejemplo.

40 Asimismo es deseable que tenga buenas resistencias de curado. Este curado se debe lograr independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado y también independientemente del tipo de sustrato. Se entenderá que algunos cauchos son materiales mezclados y, en consecuencia, es deseable conseguir un buen curado con tales materiales mezclados. Convenientemente, se consigue un curado consistente adecuado según diversos parámetros del proceso.

45 Es deseable que las uniones y, en particular, la unión sustrato/metal, tal como una junta caucho/metal, sean durables a presión elevada e incluso si son expuestas a una atmósfera agresiva, por ejemplo, a un líquido caliente tal como un aceite. Las uniones deben ser igualmente durables frente a una tensión mecánica relativamente elevada, en condiciones que impliquen cualquier presión, temperatura y/o humedad elevadas. De forma ventajosa, la inclusión del sólido en partículas que libera azufre en las composiciones de la invención aumenta la durabilidad de la unión y, en particular, en condiciones de humedad y/o temperatura o presiones elevadas.

50 Las composiciones mejoradas de la invención se pueden aplicar con facilidad en la superficie de contacto entre el polímero y el sustrato y pueden contribuir al desarrollo de uniones fuertes y durables durante el proceso de curado.

Preferentemente, en las composiciones mejoradas de la invención, la composición puede comprender adicionalmente un portador, por ejemplo un disolvente, para los compuestos mencionados anteriormente. Se entenderá que se puede usar cualquier vehículo portador adecuado con cualquiera de las diversas composiciones mejoradas de la invención descritas en el presente documento. Es deseable que el vehículo portador sea ecológico.

Por ejemplo, el vehículo portador puede ser un vehículo de base acuosa.

Se entenderá que, tal como se ha descrito previamente, la presencia de agua en la composición mejorada de la presente invención facilita la hidrólisis sustancial del nitrososilano. Se puede hidrolizar al menos un resto alcoxi del compuesto para asegurar una buena unión. El portador puede comprender adicionalmente un disolvente orgánico. Preferentemente, el disolvente orgánico es miscible con agua. Esto permite la disolución eficaz y la hidrólisis del nitrososilano. El disolvente orgánico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en alcoholes, ácidos carboxílicos, acetona, acetonitrilo y tetrahidrofurano. El disolvente orgánico puede ser un alcohol. Alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol e isómeros del mismo, butanol e isómeros del mismo, y pentanol e isómeros del mismo.

En las realizaciones relevantes, el disolvente de las composiciones mejoradas de la presente invención puede comprender entre un 0,1 y un 100 % p/p de agua. El disolvente de la composición mejorada de la presente invención puede comprender entre un 0,5 y un 50 % p/p de agua. El disolvente de la composición mejorada de la presente invención puede comprender entre un 1 y un 20 % p/p de agua. Convenientemente, un disolvente que comprende un 5 % p/p de agua es adecuado para hidrolizar sustancialmente los nitrososilanos.

Preferentemente, el disolvente consiste en agua y un alcohol. Un disolvente de alcohol:agua proporciona la disolución del nitrososilano en el portador, permitiendo de este modo la aplicación uniforme del compuesto en forma de película o revestimiento a un sustrato deseado. La aplicación uniforme del compuesto nitrososilano como parte de una composición puede dar lugar a una mejora de la unión.

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

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

La hidrólisis de alcoxisilanos (formación de grupos silanol, es decir, SiOH) se producirá eficazmente de forma general dentro del intervalo de pH de 3-7. A un pH por encima o por debajo de este intervalo, se puede producir la condensación del silano mediante un proceso en el que el silanol se autocondensa para formar un siloxano. Durante este proceso los grupos hidroxilo de las moléculas adyacentes reaccionan entre sí para eliminar moléculas de agua y formar una estructura reticulada de siloxano que contiene la funcionalidad -Si-O-Si-O-Si-. Para acelerar la hidrólisis del silano e inhibir la condensación del silano durante la etapa de hidrólisis, el pH de la solución de silano se debe mantener por debajo de 7 y, preferentemente, en el intervalo ligeramente ácido de 4 a 6,5.

En una segunda realización preferente, además del formador de película anteriormente mencionado, las composiciones curables mejoradas pueden comprender adicionalmente un disolvente que comprende al menos un 0,1 % de agua. Ejemplos de tales composiciones (aunque sin el formador de película de la presente invención) se pueden encontrar en la publicación internacional WO 2011/029752.

Tales composiciones son particularmente útiles en la unión de polímeros a metal o superficies hidroxiladas. El disolvente que comprende al menos un 0,1 % de agua puede permitir la hidrólisis del compuesto que comprende el al menos un resto alcoxisilano.

Tal como se usa en el presente documento, la hidrólisis del compuesto se refiere a la hidrólisis del resto alcoxisilano, es decir, la hidrólisis de cualquier resto alcoxi para dar un resto hidroxilo. Se puede hidrolizar al menos un resto alcoxi del compuesto para asegurar una buena unión. De forma ventajosa, la hidrólisis del compuesto antes de la unión da lugar a una mejora de la adhesión. La hidrólisis del compuesto antes de la unión da lugar a una mejora de las resistencias de unión. La hidrólisis del compuesto antes de la unión da lugar a una mejora de las resistencias de unión cuando se une un sustrato polimérico que tiene una funcionalidad dieno o alilo dentro de la cadena polimérica a un metal o superficie hidroxilada.

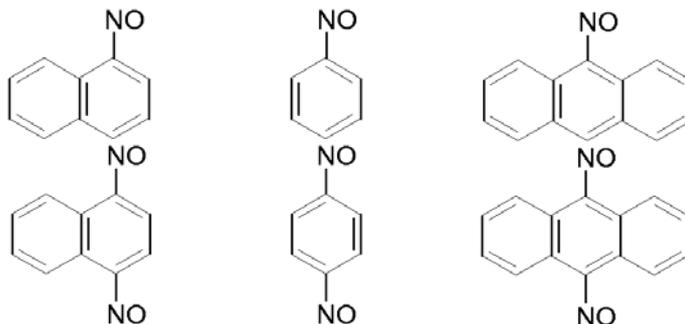
Se debe entender que, tal como se usa en el presente documento, el término "superficie hidroxilada" se refiere a cualquier sustrato con una superficie que comprende un átomo unido a un grupo hidroxilo. Ejemplos no limitantes adecuados incluyen un óxido de metal hidratado, sustratos de vidrio que comprenden enlaces Si-OH superficiales o sustratos de arcilla que comprenden enlaces Al-OH superficiales. Superficies hidroxiladas adecuadas incluyen las de silicatos, aluminatos, germanatos y combinaciones de los mismos. La superficie hidroxilada puede ser un silicato, un aluminato o combinaciones de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, el término silicato se refiere

a sustratos que comprenden enlaces Si-OH. El término aluminato se refiere a sustratos que tienen enlaces Al-OH y el término germanato se refiere a sustratos que tienen enlaces Ge-OH. Tal como se usa en el presente documento, la superficie hidroxilada comprende también sustratos imprimados con materiales hidroxilados, por ejemplo, imprimados con un silicato, aluminato, germanato y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la superficie hidroxilada puede ser una superficie de vidrio, tal como de fibras de vidrio, cuarzo, arcillas, talcos, zeolitas, porcelanas, cerámicas y sustratos de silicio, tales como obleas de silicio y combinaciones de los mismos.

Las diversas composiciones mejoradas de la presente invención se pueden usar para unir un sustrato polimérico tal como se ha definido anteriormente a un segundo sustrato, que puede ser un elastómero, un metal, vidrio u otra superficie hidroxilada tal como se ha definido anteriormente. Las composiciones que tienen un portador y agua son particularmente útiles para unir un sustrato polimérico a un metal o una superficie hidroxilada.

Con las diversas composiciones mejoradas de la presente invención se pueden tratar muchos metales diferentes. Los metales adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, zinc y aleaciones de zinc, tales como aleaciones de zinc-níquel y zinc-cobalto, sustratos metálicos que tienen revestimientos que contienen zinc, acero y, en particular, acero laminado en frío y acero al carbono, aluminio y aleaciones de aluminio, cobre y aleaciones de cobre tales como el latón, y estaño y aleaciones de estaño, incluyendo sustratos metálicos con revestimientos que contienen estaño.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, se entenderá que la expresión "resto nitroso aromático" se refiere a un resto aromático que tiene al menos un grupo nitroso. Análogamente, la expresión "resto precursor de nitroso aromático" se refiere a cualquier compuesto que es capaz de ser transformado en un resto nitroso aromático con al menos un grupo nitroso. Los precursores de nitroso aromático preferentes son las oximas. El término "aromático" comprende anillos aromáticos condensados y no condensados. Por ejemplo, una selección no limitante de restos nitroso aromáticos condensados y no condensados incluidos en la presente invención se detalla a continuación:

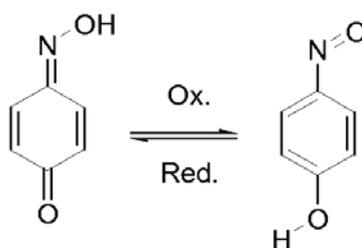


Como entenderá un experto en la técnica, los compuestos o estructuras nitroso divulgados anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso 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 eficaz de las composiciones.

El al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos se pueden seleccionar entre un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno y combinaciones de los mismos.

El compuesto nitrosobenceno puede ser un compuesto mononitrosobenceno, un compuesto dinitrosobenceno, o combinaciones de los mismos.

Preferentemente, las composiciones de la presente invención pueden ser útiles en la unión de un sustrato a un caucho natural o sintético. Por ejemplo, las composiciones se pueden usar para aplicaciones en las que se requiere unir un metal a un caucho natural o sintético. En particular, las composiciones mejoradas de la presente invención proporcionarán la generación *in situ* de un resto nitrosobenceno o de un resto dinitrosobenceno. Por ejemplo, para conseguir una buena unión puede ser deseable que el compuesto reaccione *in situ* para formar un resto nitroso aromático que comprende un grupo hidroxilo. El resto nitroso aromático que comprende un grupo hidroxilo puede ser un resto *para*-nitrosófenol. El resto fenólico presente puede contribuir al anclaje del resto *para*-nitrosófenol a una superficie de metal. El *para*-nitrosófenol se puede generar *in situ* a partir de la oxidación de la quinona monooxima tal como se muestra a continuación con fines informativos.



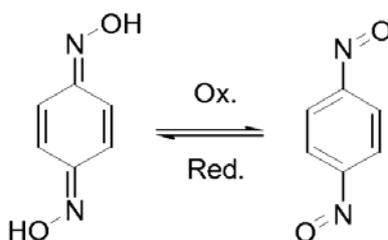
Como entenderá un experto en la técnica, las referencias a restos nitrosobenceno y precursores de nitrosobenceno incluyen restos nitrosobenceno y precursores de nitrosobenceno que pueden estar opcionalmente sustituidos una o más veces con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, 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 eficaz de las composiciones.

Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un resto nitrosobenceno *in situ*.

Se entenderá que el precursor de nitrosobenceno puede formar una estructura nitrosobenceno *in situ*. El precursor de nitrosobenceno puede ser una oxima aromática, por ejemplo, al menos uno de una quinona dioxima o una quinona oxima o combinaciones de las mismas. Preferentemente, el compuesto nitroso aromático se selecciona entre el grupo que consiste en *p*-benzoquinona dioxima (QDO), naftoquinona dioxima, toluquinona dioxima, difenoquinona dioxima, diquinoil dioxima, dibenzoil dioxima y combinaciones de las mismas. La lista anterior sirve como ejemplo generalizado solamente y son posibles y están incluidas en la presente invención otras aril oximas y dioximas. Preferentemente, el precursor de nitrosobenceno comprende la *p*-benzoquinona oxima o la *p*-benzoquinona dioxima (QDO). La QDO se usa generalmente como agente de vulcanización para EPDM (etileno-propileno-monómeros diénicos) para mejorar la resistencia térmica. Se usa también como promotor de la adhesión de caucho a metal y como agente de curado. Se ha descubierto que tales estructuras contribuyen a la formación de los enlaces deseados.

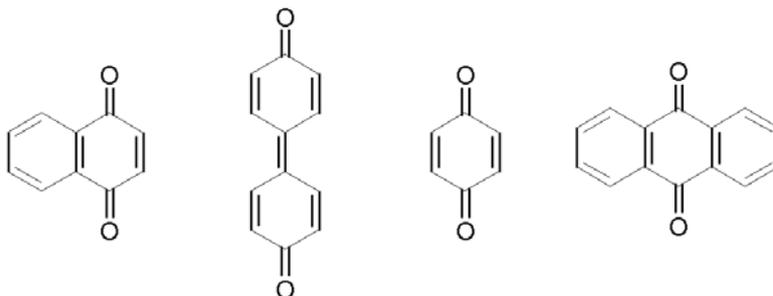
Convenientemente, el compuesto nitroso aromático se selecciona entre el grupo que consiste en *m*-dinitrosobenceno, *p*-dinitrosobenceno, *m*-dinitrosonaftaleno, *p*-dinitrosonaftaleno, 2,5-dinitroso-*p*-cimeno, 2-metil-1,4-dinitrosobenceno, 2-metil-5-cloro-1,4-dinitrosobenceno, 2-fluoro-1,4-dinitrosobenceno, 2-metoxi-1-3-dinitrosobenceno, 5-cloro-1,3-dinitrosobenceno, 2-bencil-1,4-dinitrosobenceno, 2-ciclohexil-1,4-dinitrosobenceno y combinaciones de los mismos.

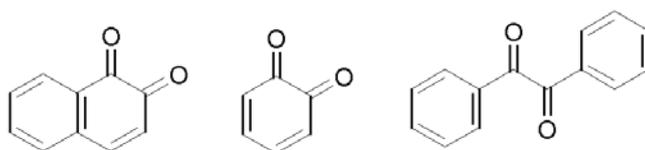
Un esquema general para la oxidación de la quinona dioxima a la especie dinitrosobenceno usando un oxidante, tal como peróxido de benzoilo (BPO), se muestra a continuación, con fines informativos.



El al menos un compuesto precursor de nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el al menos un precursor del compuesto nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 2 a un 7 % p/p de la composición total. El al menos un precursor del compuesto nitroso aromático puede estar presente en un 3 % p/p de la composición total.

Por ejemplo, el resto precursor de nitroso aromático puede ser la mono- o dioxima de un compuesto seleccionado entre:

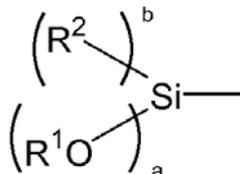




5 Como entenderá un experto en la técnica, las estructuras dicetona divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, arilamina C₆-C₂₀, arilnitroso C₆-C₂₀,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

10 Como entenderá un experto en la técnica, 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 eficaz de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un resto nitrosobenceno *in situ*.

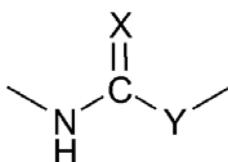
15 Convenientemente, en la composición mejorada de la invención, los compuestos nitrososilano anteriormente mencionados pueden tener un resto alcóxilano de estructura general:



20 en la que a es de 1 a 3, b es de 0 a 2, con la condición de que a + b = 3; cada R¹ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y cada R² se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄.

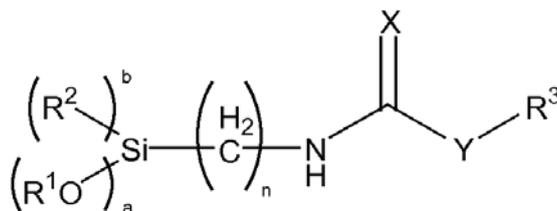
25 En una realización, a es 3 y R¹ es alquilo C₁-C₂₄. R¹ puede ser alquilo C₁-C₄ y a puede ser 3.

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



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

La estructura general para los compuestos se muestra a continuación:



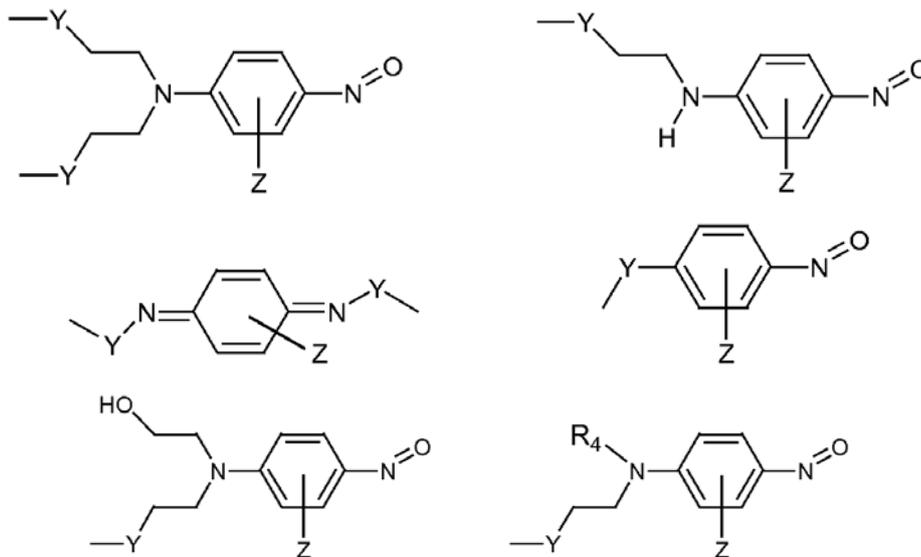
40 en la que n es de 1 a 20; a es de 1 a 3, b es de 0 a 2, con la condición de que a + b = 3; cada R¹ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente alquilo C₁-C₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; cada R² se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄; X es O o S; Y es O, S o N(R³); y R³ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona oxima o quinona dioxima.

45

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

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

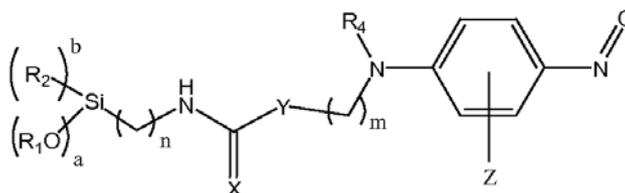
Las estructuras para R³, que muestran la conexión a través de "Y", pueden incluir:



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

Uno ilustrativo, el compuesto usado en una composición de la presente invención, puede tener la estructura general:



en la que "a" puede ser 1-3 y "b" puede ser 0-2; en la que a + b = 3 y al menos un grupo alcoxi está presente; R¹ se puede seleccionar entre H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno. y

R² se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄;

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

X puede ser O o S;

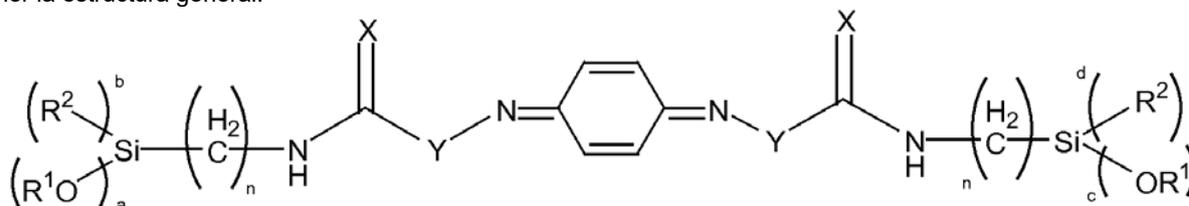
Y puede ser -O, -S, o -NH;

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 las que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes sobre cada átomo de carbono del anillo. Tales sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado eficaz de una composición de unión que comprende el compuesto. R¹ se puede seleccionar entre C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄, 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 pueden ser O. n puede ser alquilo C₂-C₅. m puede ser alquilo C₂-C₅. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y "a" es 3. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y "a" puede ser 3. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser NH y "a" puede ser 3. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, "a" puede ser 3 y R⁴ puede ser C₁ a C₁₀.

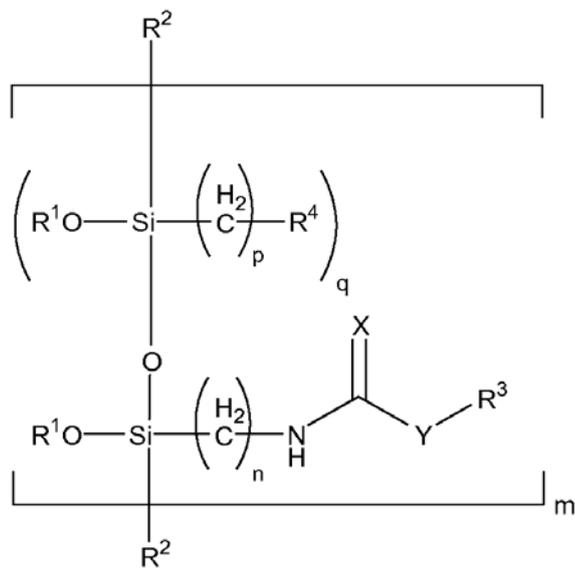
Preferentemente, los compuestos de la composición de la presente invención mencionada anteriormente pueden tener la estructura general:



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 un grupo alcoxi está presente;
 c puede ser "a" o 1 a 3; d puede ser "b" o 1 a 3;
 R¹ se puede seleccionar entre H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno;
 R² se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄;
 X puede ser O o S; e
 Y puede ser -O, -S o -NH_x (en el que x = 1 o 2).

R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y "a" puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (en el que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y "a" es 3. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y "a" puede ser 3. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en el que x = 1) y "a" puede ser 3. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3 y "a" puede ser 3.

En una realización adicional, el compuesto anteriormente descrito de la composición de la presente invención mejorada anterior puede ser un compuesto oligomérico o co-oligomérico de estructura general:



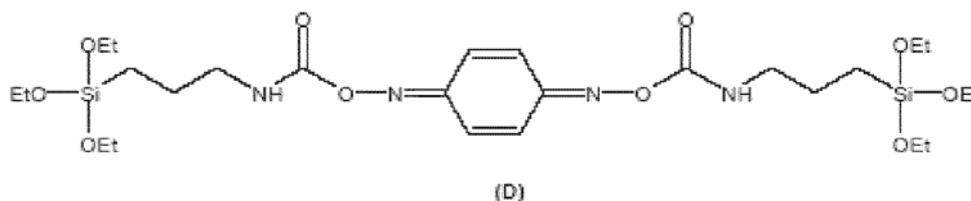
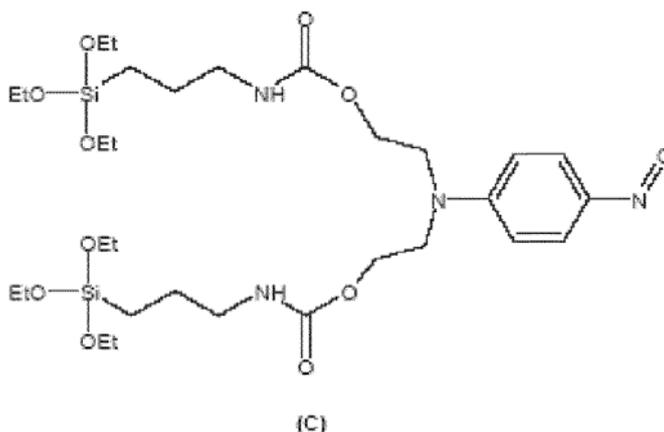
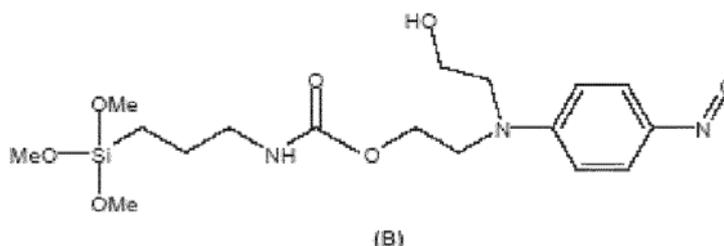
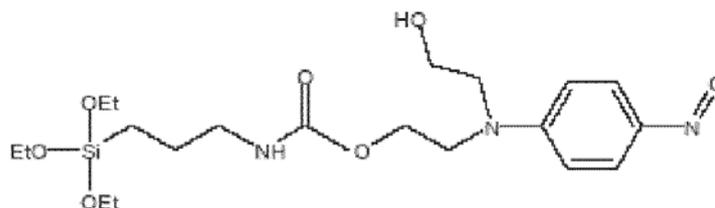
en la que m puede ser 1-100; n puede ser 1-10; p puede ser 1-10; q puede ser 0-50; y si q = 0, m ≥ 2;
 R¹ se puede seleccionar entre H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y, preferentemente, alquilo C₁-C₄;
 R² se puede seleccionar entre OR¹, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, y en la que cuando R² = OR¹ al menos un R¹ no es hidrógeno;
 R⁴ se puede seleccionar entre acrilato, aldehído, amino, anhídrido, azida, maleimida, carboxilato, sulfonato, epóxido, éster funcional, halógenos, hidroxilo, isocianato o isocianato bloqueado, azufre funcional, vinilo y olefina funcional, o estructuras poliméricas;
 X puede ser O o S;
 Y puede ser -O, -S o -NH_x (en el que x = 1 o 2); y

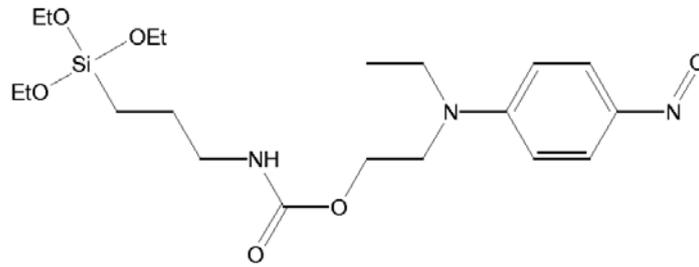
R³ puede ser un resto que comprende nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático, tal como se ha definido en el presente documento.

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

R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y R² puede ser OR¹. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (en el que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y R² puede ser OR¹. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y R² puede ser OR¹. R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en el que x = 1) y R² puede ser OR¹. R¹ se puede seleccionar entre 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 seleccionar entre 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 entre 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, y R⁴ puede ser vinilo o éster.

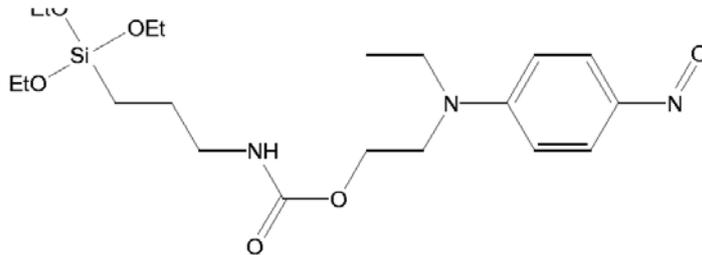
Ejemplos específicos de los compuestos nitrososilano anteriormente mencionados usados en las composiciones mejoradas de la primera realización de la presente invención pueden incluir los siguientes:





(E)

Preferentemente, las composiciones mejoradas de la presente invención pueden comprender el siguiente compuesto:



(E)

5

En la composición mejorada de la invención descrita anteriormente, el compuesto que comprende el al menos un resto alcoxisilano y el al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático (denominado también un nitrososilano) puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el al menos un compuesto precursor de nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 15 % p/p, por ejemplo, de un 4 a un 12 % p/p. Preferentemente, el al menos un compuesto precursor de nitroso aromático puede estar presente en un 6 % p/p de la composición total.

10

El experto en la técnica entenderá que las diversas composiciones curables mejoradas de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales tales como cargas, pigmentos, estabilizantes, y eliminadores de humedad, siempre que los aditivos no interfieran con el curado eficaz de las composiciones. La composición puede comprender negros de carbón que no estén impregnados con azufre. Tales negros de carbón pueden ser ácidos o básicos. Estos incluyen negros de carbón reforzantes; cargas inactivas tales como carbonatos de calcio, cretas, talcos, u óxidos de metal; sistemas aceleradores; retardantes de la vulcanización; promotores tales como el óxido de zinc o el ácido esteárico; plastificantes tales como aceites minerales y sintéticos, aromáticos, parafínicos, nafténicos; adyuvantes contra el envejecimiento, de protección a la luz, de protección al ozono, contra la fatiga, de coloración y de procesamiento; 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.

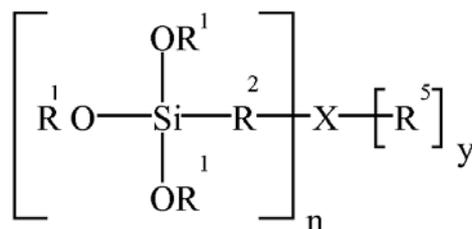
15

20

25 Esta composición puede comprender sílice.

Convenientemente, determinadas composiciones mejoradas de la presente invención pueden comprender silanos adicionales. Convenientemente, los compuestos de silano y la composición que comprende los mismos (aunque sin los formadores de película de la presente invención) se divulgan en la publicación internacional WO 2011/029752. Silanos ilustrativos pueden ser los de fórmula general:

30



en la que:

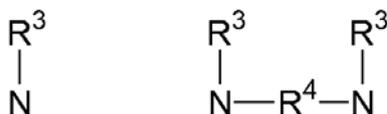
35

- n es 1 o 2;
- y = (2-n)
- cada R¹ se puede seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₂-C₂₄;

cada R^2 se puede seleccionar entre grupos alifáticos C_1-C_{30} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} , sustituidos o no sustituidos;

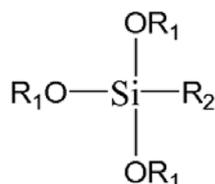
R^5 se puede seleccionar entre hidrógeno, alquileo C_1-C_{10} , alquileo C_1-C_{10} sustituido con uno o más grupos amino, alquilenilo C_2-C_{10} sustituido con uno o más grupos amino, arileno C_6-C_{10} o alcarileno C_7-C_{20} ;

$X-R^5$ es opcional y X es uno u otro de:

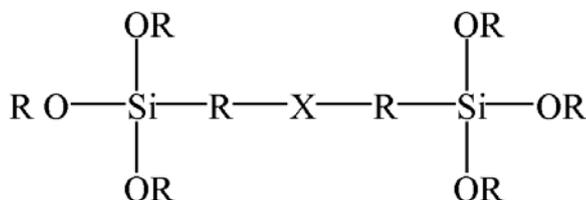


en los que cada R^3 se puede seleccionar entre hidrógeno, grupos alifáticos C_1-C_{30} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; y cada R^4 se puede seleccionar entre grupos alifáticos C_1-C_{30} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; y en los que cuando $n = 1$ al menos uno de R^3 y R^5 no es hidrógeno.

En una realización, $X-R^5$ está presente. R^1 se puede seleccionar entre alquilo C_1-C_{24} , R^2 se puede seleccionar entre grupos alifáticos C_1-C_{30} , X puede ser $N-R^3$ y R^5 se puede seleccionar entre hidrógeno o alquileo C_1-C_{10} . Como se podrá entender, cuando $X-R^5$ está ausente el silano puede tener la siguiente fórmula general (en la que R_1 y R_2 son tal como se han definido anteriormente):



Los silanos preferentes incluyen bis-silil silanos tales como los que tienen dos grupos sililo trisustituidos. Los sustituyentes se pueden seleccionar individualmente entre alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi C_6-C_{30} y aciloxi C_2-C_{30} . Los bis-silil silanos adecuados para su uso en las composiciones mejoradas de la invención incluyen:

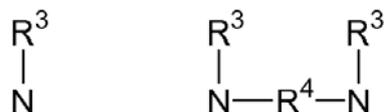


en los que:

cada R^1 se puede seleccionar entre alquilo C_1-C_{24} o acilo C_2-C_{24} ;

cada R^2 se puede seleccionar entre grupos alifáticos C_1-C_{20} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ;

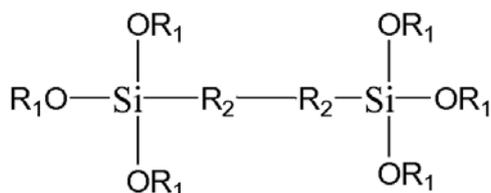
X es opcional y es uno u otro de:



en los que cada R^3 se puede seleccionar entre hidrógeno, grupos alifáticos C_1-C_{20} , o grupos aromáticos C_6-C_{30} ; y

R^4 se puede seleccionar entre grupos alifáticos C_1-C_{20} o grupos aromáticos C_6-C_{30} .

En una realización, X está presente. R^1 se puede seleccionar entre alquilo C_1-C_{24} , R^2 se puede seleccionar entre grupos alifáticos C_1-C_{30} , y X puede ser $N-R^3$. Como se podrá entender, cuando X está ausente el bis-silano puede tener la siguiente fórmula general (en la que R^1 y R^2 son tal como se han definido anteriormente):



Ejemplos de algunos bis-silil aminosilanos usados en la composición mejorada de la invención incluyen: bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil) etilen diamina, N-[2-(vinilbencilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxi silano, y aminoetil-aminopropiltrimetoxi silano.

5 Tales silanos pueden estar incluidos en el intervalo de 1:3 a 3:1 respecto a los compuestos nitrososilano (estequiométricamente). Tal como se entiende en la técnica, tales mezclas de silanos y nitrososilanos pueden dar como resultado una unión excelente a sustratos de caucho.

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

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

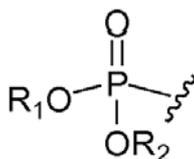
20 Por lo general, la solución final aplicada al sustrato deseado puede variar en la concentración de silano total y la proporción (de silano respecto a nitrososilano) a lo largo de un amplio intervalo y seguir proporcionando resultados beneficiosos. La solución final debe contener una concentración de silano total de al menos aproximadamente un 0,1 % en volumen, es decir, la concentración de la combinación de silanos y nitrosilanos en la solución final. Las soluciones que tienen una concentración de silano total de entre un 0,1 % y un 10 % en volumen proporcionan generalmente una unión fuerte sin desperdiciar silanos valiosos.

25 Preferentemente, en una realización, además del formador de película anteriormente descrito, la composición de la invención puede comprender adicionalmente un compuesto que comprende:

- (a) al menos un resto fosfonato; o
- (b) al menos un resto fosfinato; y
- 30 (c) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos, tal como se ha definido anteriormente.

35 Ejemplos de estos compuestos de fósforo y composiciones que comprenden los mismos (aunque sin el formador de película de la invención) se pueden encontrar en la publicación internacional WO 2011/032998. Durante el curado, en la reacción del grupo nitroso y el fosfonato/fosfinato, el nitroso puede reaccionar con una funcionalidad alílica dentro de un caucho natural mientras que el fosfonato/fosfinato forma una unión con el segundo sustrato, tal como una superficie hidroxilada o metal.

Convenientemente, el resto fosfonato puede tener la estructura:

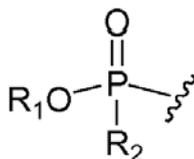


40

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

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

Convenientemente, el resto fosfinato puede tener la estructura:



50

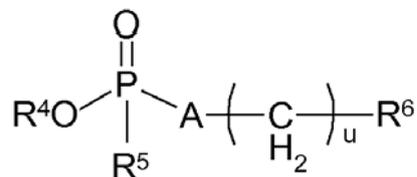
en la que

- R₁ se selecciona entre H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; y
- R₂ se selecciona entre alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; y
- R₁ y R₂ se pueden seleccionar entre alquilo C₁-C₄.

55

En cada una de las estructuras anteriores el "garabato" indica la unión a un resto que comprende un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático o combinaciones de los mismos, tal como se ha definido anteriormente.

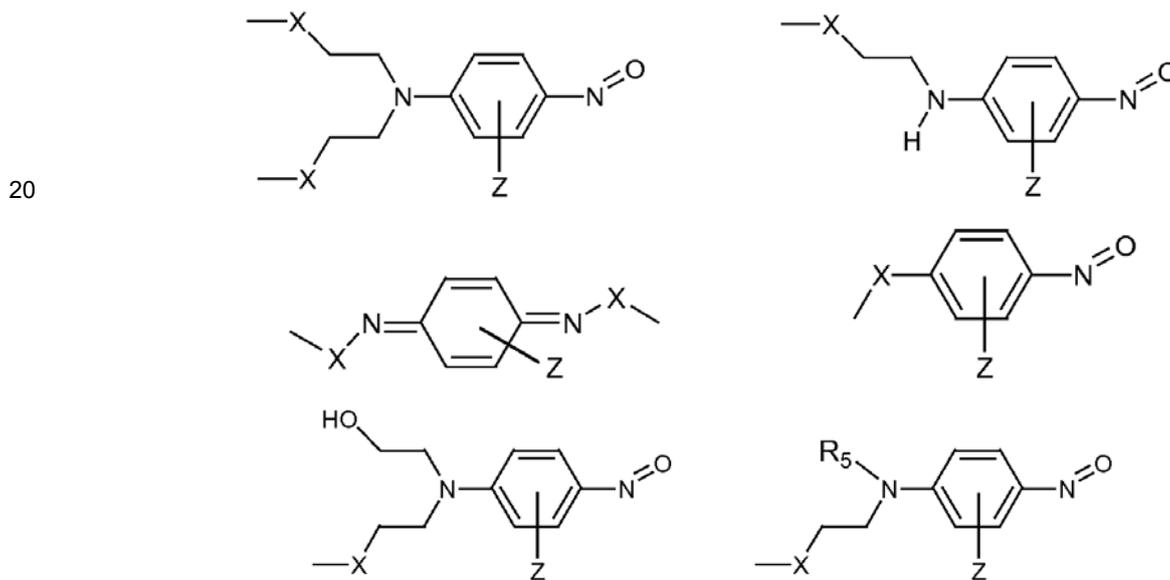
- 5 Convenientemente, un compuesto para su uso en la composición mejorada de la invención puede tener la estructura general:



- 10 en la que u es de 0 a 20; A es un enlace directo, O o S; R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄; R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, alcoxi C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; y R⁶ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona oxima o quinona dioxima.

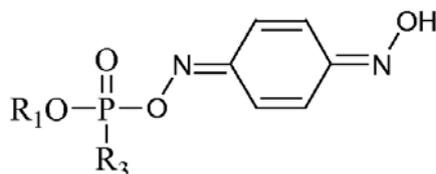
- 15 R¹, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre alquilo C₁-C₄. n puede ser de 0 a 5. m puede ser de 1 a 4. R⁴ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona oxima o quinona dioxima, tal como se ha definido anteriormente. X puede ser C, O o N. X puede ser C u O. X puede ser C. X puede ser O.

Estructuras para el R₄ anterior se pueden seleccionar entre las siguientes (que muestran la conexión a través de X):



- 30 en las que R₅ puede ser alquilo C₁-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 las que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes sobre cada átomo de carbono del anillo. Tales sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya interferencia con la unión o el curado eficaz de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya interferencia con la generación de un compuesto nitrosobenceno *in situ*.

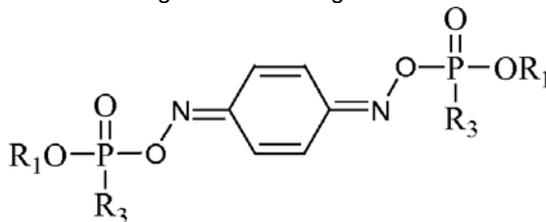
- 35 En una composición mejorada un compuesto adecuado puede tener la fórmula general:



en la que R₃ puede ser alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;

en la que R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄. R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre alquilo C₁-C₄.

Otro compuesto adecuado puede ser el de la siguiente fórmula general:



5

en la que R₃ puede ser alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;

R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄.

10

R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre alquilo C₁-C₄.

La presente invención proporciona un polímero o copolímero de un compuesto de acuerdo con la presente invención.

15

En otro ejemplo de la invención, la composición mejorada de la invención puede comprender adicionalmente un oligómero o un co-oligómero que comprende:

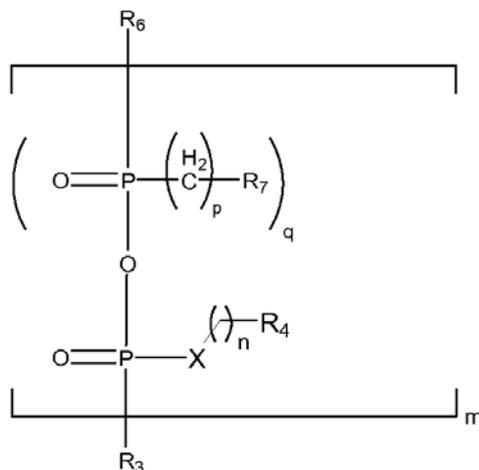
20

- (a) al menos un resto fosfonato;
- (b) al menos un resto fosfinato; y
- (c) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos,

en la que un compuesto co-oligomérico está compuesto por monómeros diferentes.

25

El oligómero o co-oligómero tiene la siguiente fórmula estructural general:



30

en la que m puede ser 1-100; n puede ser 0-20; p puede ser 1-10; q puede ser 0-50; y si q = 0, m = 2; R₃ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR²; R² se puede seleccionar entre H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; X puede ser C, O, N o S; R₄ puede ser un resto que comprende nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático (definido anteriormente); y

35

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

40

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

Un compuesto preferente (denominado también un nitrosofosfonato o un nitrosofosfonito) que forma parte de la composición mejorada de la invención puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el silano puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 15 % p/p, por ejemplo, de un 4 a un 12 % p/p. El silano puede estar presente en un 6 % p/p de la composición total.

El compuesto de la presente invención puede estar sustancialmente hidrolizado en la composición de la presente invención. Tal como se ha descrito anteriormente, un portador que comprende agua puede permitir la hidrólisis del compuesto que comprende el al menos un resto fosfonato o fosfinato.

Tal como se usa en el presente documento, la hidrólisis del compuesto se refiere a la hidrólisis de un grupo alcoxi (o aciloxi) del resto fosfonato o fosfinato, es decir, la hidrólisis de cualquier resto alcoxi para dar un resto hidroxilo. Se puede hidrolizar al menos un resto alcoxi del compuesto para asegurar una buena unión. De forma ventajosa, la hidrólisis del compuesto antes de la unión da lugar a una mejora de la adhesión. La hidrólisis del compuesto antes de la unión da lugar a una mejora de las resistencias de unión. La hidrólisis del compuesto antes de la unión da lugar a una mejora de las resistencias de unión cuando se une un sustrato polimérico que tiene una funcionalidad dieno o alilo dentro de la cadena polimérica a un metal o superficie hidroxilada.

El suministro de calor puede contribuir a la hidrólisis del resto fosfonato/fosfinato del compuesto de la presente invención. La composición se puede calentar a una temperatura de entre 30 y 100 °C. Convenientemente, la composición se puede calentar a una temperatura de entre 40 y 60 °C. La composición se puede calentar hasta 50 °C. La composición se puede calentar durante un periodo de entre 1 y 2 horas. La composición se puede calentar durante un periodo de hasta 2 horas. La composición se puede aplicar directamente al sustrato deseado. La composición se puede enfriar antes de su aplicación al sustrato deseado.

La etapa de hidrolizar sustancialmente el compuesto de la presente invención puede comprender calentar la composición para impulsar la hidrólisis del resto fosfonato/fosfinato del compuesto de la presente invención. La composición se puede calentar a una temperatura de entre 30 y 100 °C. Convenientemente, la composición se puede calentar a una temperatura de entre 40 y 60 °C. La composición se puede calentar hasta 50 °C. La composición se puede calentar durante un periodo de entre 1 y 2 horas. La composición se puede calentar durante un periodo de hasta 2 horas. La composición se puede aplicar directamente al sustrato deseado. La composición se puede enfriar antes de su aplicación al sustrato deseado.

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

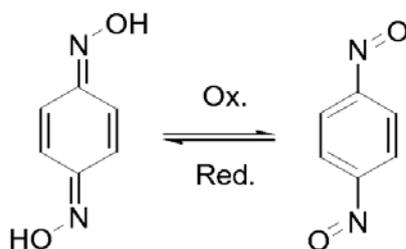
Preferentemente, en una realización de la invención, además del formador de película anteriormente descrito, la composición de la invención puede comprender adicionalmente un compuesto que comprende:

- (a) al menos un compuesto de cobre; y
- (b) al menos un compuesto precursor de nitroso aromático.

El compuesto de cobre puede oxidar al al menos un compuesto precursor de nitroso aromático (definido anteriormente) para generar un compuesto nitroso aromático *in situ*.

Como entenderá un experto en la técnica, las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente agentes promotores de la adhesión. El agente promotor de la adhesión puede promover la reticulación entre el compuesto nitroso aromático y el sustrato elastomérico o puede proporcionar una adhesión mejorada a un sustrato. Por ejemplo, el agente promotor de la adhesión puede ser un silano, tal como se ha definido previamente.

En las composiciones mejoradas de esta realización de la presente invención el oxidante es un compuesto de cobre. Un esquema general de la oxidación de la quinona dioxima a la especie dinitrosobenceno usando un oxidante de cobre se muestra a continuación, a título informativo:



Por ejemplo, el compuesto de cobre puede ser un compuesto de Cu (I) o de Cu (II). El compuesto de cobre puede ser un compuesto de Cu (0) que se puede oxidar *in situ* para dar un compuesto de Cu (I) o de Cu (II). Compuestos de cobre adecuados se divulgan en la publicación internacional WO2010/106030. El compuesto de cobre puede ser cobre metálico, sales de cobre, óxidos de cobre o combinaciones de los mismos. Compuestos de cobre adecuados se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en nanopolvo de cobre, CuO, Cu₂O, CuSCN, Cu(SCN)₂ y combinaciones de los mismos. El compuesto de cobre puede ser CuSCN, Cu(SCN)₂ o combinaciones de los mismos. El cobre puede ser CuSCN. El oxidante puede ser tiocianato de cobre. De acuerdo con ello, las composiciones mejoradas adecuadas para unir un metal a un caucho se pueden formular junto con el formador de película tal como se ha descrito anteriormente, usando cantidades apropiadas de oxidante de cobre de acuerdo con la presente invención.

El compuesto de cobre puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el compuesto de cobre puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 2 a un 7 % p/p. El compuesto de cobre puede estar presente en un 4 % p/p.

Preferentemente, el compuesto de cobre (u oxidante) puede estar encapsulado.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente un vehículo portador adecuado para el compuesto nitroso aromático y/o la sal de cobre.

Las composiciones que comprenden un precursor de compuesto nitroso aromático con un oxidante de cobre pueden superar también los problemas asociados a la técnica anterior discutidos previamente. Asimismo, las composiciones de la invención pueden ser menos tóxicas. Esto es particularmente importante antes de las aplicaciones de vulcanización.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición curable mejorada, tal como se ha descrito previamente, para unir sustratos entre sí, comprendiendo la composición:

- i) al menos un compuesto de acuerdo con la presente invención tal como se define en el presente documento.

La composición mejorada de la presente invención puede comprender adicionalmente:

- i) un vehículo portador adecuado para el compuesto.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se entenderá que se puede usar cualquier vehículo portador adecuado, por ejemplo, un disolvente o una combinación de disolventes. Es particularmente deseable que el vehículo portador deba ser ecológico.

Preferentemente, en una realización, además del formador de película anteriormente descrito, la composición de la invención puede comprender al menos un compuesto nitroso aromático encapsulado.

La invención proporciona adicionalmente una composición de unión mejorada que comprende al menos un compuesto precursor de nitroso aromático encapsulado.

En un aspecto adicional, la invención proporciona una composición de unión mejorada que comprende al menos un compuesto precursor de nitroso aromático y al menos un oxidante para el compuesto precursor de nitroso aromático, en la que al menos uno del precursor y el oxidante están encapsulados. El oxidante puede estar encapsulado. Como alternativa, tanto el precursor como el oxidante pueden estar encapsulados.

Un compuesto nitroso aromático encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el compuesto nitroso aromático encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 1 a un 6 % p/p. El compuesto nitroso aromático encapsulado puede estar presente en un 2 % p/p de la composición total.

Un precursor de compuesto nitroso aromático encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el precursor de compuesto nitroso aromático encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 1 a un 6 % p/p. El precursor de compuesto nitroso aromático encapsulado puede estar presente en un 2 % p/p de la composición total.

Un precursor de compuesto nitroso aromático no encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el precursor de compuesto nitroso aromático no encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 1 a un 6 % p/p. El precursor de compuesto nitroso aromático no encapsulado puede estar presente en un 2 % p/p de la composición total.

En las composiciones de la presente invención el oxidante puede ser un peróxido. Por ejemplo, el oxidante puede ser peróxido de benzoilo. El oxidante puede ser una sal metálica, por ejemplo, una sal de cobre. Las composiciones

mejoradas adecuadas para unir un metal a un caucho se pueden formular usando cantidades apropiadas de un oxidante encapsulado de acuerdo con la presente invención.

5 Un compuesto oxidante encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el oxidante encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 3 a un 8 % p/p. El oxidante encapsulado puede estar presente en un 4 % p/p. El oxidante encapsulado puede estar presente en un 8 % p/p.

10 Un compuesto oxidante no encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 20 % p/p de la composición total. Convenientemente, el oxidante no encapsulado puede estar presente en una cantidad de un 1 a un 10 % p/p, por ejemplo, de un 3 a un 8 % p/p. El oxidante no encapsulado puede estar presente en un 4 % p/p. El oxidante no encapsulado puede estar presente en un 8 % p/p.

15 Mediante la encapsulación de los constituyentes, las composiciones de la presente invención eliminan la necesidad indeseable de formular compuestos que comprenden grupos nitroso libres en composiciones curables mejoradas. La encapsulación del oxidante, el precursor de compuesto nitroso aromático encapsulado, o mezclas de los mismos, aseguran que el grupo nitroso se forme solamente en la oxidación del precursor durante el proceso de vulcanización, que es la etapa en la que tiene lugar la formación de la unión.

20 Preferentemente, el encapsulante de las composiciones de la presente invención comprende una cápsula estable que liberará el material activo del núcleo tras su ruptura mediante medios térmicos o mecánicos. El material encapsulado puede ser uno de un compuesto nitroso aromático o un precursor de compuesto nitroso aromático. El material encapsulado puede ser un agente oxidante presente en cantidades suficientes para oxidar el compuesto precursor de nitroso aromático a un compuesto nitroso aromático *in situ*. El material encapsulado puede ser un catalizador para potenciar la velocidad de reacción entre un compuesto nitroso aromático y un resto dieno o un resto alilo presente en un sustrato polimérico, tal como un elastómero.

30 El material encapsulante se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un material polimerizado, gelatina o resina duros. Por ejemplo, las resinas adecuadas pueden comprender una resina urea/formaldehído. Las cápsulas/el material encapsulante deben ser de estructura sólida, la cápsula no debe reaccionar con el medio que la rodea, el material encapsulado no debe filtrarse a través del material encapsulante, y el material encapsulante debe ser capaz de encapsular materiales del núcleo que, de otro modo, se oxidarían espontáneamente o que serían higroscópicos. Las paredes de la cápsula deben ser también resistentes al ataque químico de los materiales contenidos en la misma. Las cápsulas/el material encapsulante adecuados pueden ser seleccionados por los expertos en la técnica y se pueden usar métodos convencionales de preparación de las cápsulas.

40 Las cápsulas/microcápsulas pueden tener un diámetro promedio en el intervalo de 20-100 micrómetros. Preferentemente, las microcápsulas pueden tener paredes que pueden romperse bajo una carga superior a 1,0 kg/cm², preferentemente superior a 2,0 kg/cm². Convenientemente, las cápsulas se romperán bajo una carga de entre 3 y 5 kg/cm².

45 Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente un vehículo portador adecuado para uno del compuesto nitroso aromático encapsulado, el precursor de compuesto nitroso aromático (encapsulado), y/o el oxidante (encapsulado).

50 Las composiciones de la presente invención proporcionan una unión de un elastómero a un sustrato, por ejemplo, la unión de un elastómero a un metal. Las composiciones de la presente invención comprenden al menos un componente encapsulado, tal como un oxidante encapsulado, un precursor de compuesto nitroso aromático encapsulado, o un promotor de la adhesión encapsulado a fin de promover la reticulación de materiales nitroso aromáticos y dinitroso aromáticos con el elastómero. La presente invención proporciona también combinaciones de los materiales encapsulados anteriores.

55 Otra ventaja de las composiciones curables mejoradas de acuerdo con la presente invención es que dichas composiciones curables mejoradas pueden curarse para proporcionar una resistencia de unión excelente, especialmente cuando se usan para unir sustratos elastoméricos polares, tales como cauchos de nitrilo-butadieno (NBR), cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno, a sustratos metálicos.

60 Por ejemplo, en ensayos de unión de caucho a metal a fin de determinar la resistencia de unión de la composición curable mejorada de la presente invención, se puede observar de un 85 % a un 100 % de rotura del caucho. Igualmente, las uniones resultantes presentan una excelente resistencia al agua caliente.

En otro aspecto, se proporciona un proceso para unir un material a un sustrato, que comprende las etapas de:

- 65 a) proporcionar una composición curable tal como se ha definido en el presente documento;
b) proporcionar el material que se quiere unir en una forma no curada, y

c) curar simultáneamente la composición y el material que se quiere unir de modo que el material se una al sustrato.

Convenientemente, el material que se quiere unir se cura y puede formar un elastómero, tal como un caucho.

En otro aspecto, se proporciona un proceso para unir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una composición curable tal como se ha definido en el presente documento;
- b) aplicar la composición curable a al menos una parte de la superficie del primer sustrato; y
- c) poner en contacto dicha superficie del primer sustrato con una superficie del segundo sustrato, al cual se aplica opcionalmente la composición curable, en condiciones de temperatura y presión suficientes para crear una unión curada entre los dos sustratos.

Preferentemente, el primer sustrato es un elastómero que se vulcaniza o se reticula antes de la unión al segundo sustrato.

Preferentemente, el primer sustrato es un caucho, y el segundo sustrato es una superficie de metal.

Preferentemente, el caucho se vulcaniza o se reticula simultáneamente a la unión a la superficie de metal.

En un aspecto relacionado, un proceso para reticular un material elastomérico comprende las etapas de:

- a) proporcionar una composición en una forma no curada que comprende
 - (i) al menos un nitroso aromático o al menos un compuesto precursor de nitroso aromático o combinaciones de los mismos; y
 - (ii) un componente formador de película que comprende al menos una resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo junto con al menos un agente de reticulación;
- b) mezclar la composición con al menos un material elastomérico para formar una mezcla curable; y
- c) exponer dicha mezcla a condiciones de temperatura y presión suficientes para reticular el elastómero.

Convenientemente, el material elastomérico puede ser un caucho.

Convenientemente, el componente formador de película se puede usar en combinación con al menos un sólido en partículas impregnado con azufre, tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, la mezcla se expone a un calentamiento a una temperatura por encima de 50 °C, más convenientemente por encima de 50 °C, aún más convenientemente por encima de 80 °C. El intervalo de temperaturas más preferente es de entre 150 °C y 180 °C.

Se puede aplicar opcionalmente una presión superior a 0,1 MPa (1 bar).

Antes de la unión, la superficie del sustrato metálico se puede limpiar de acuerdo con uno o más métodos conocidos en la técnica, tales como desengrasado, granallado o fosfatización de zinc.

Tal como se ha señalado previamente, una ventaja particular es que las composiciones curables mejoradas de la presente invención se puedan usar para unir materiales elastoméricos polares a sustratos metálicos, tal como se ha descrito anteriormente.

En una realización del proceso de la presente invención la presente invención, el primer sustrato puede ser un sustrato metálico y/o el segundo sustrato puede comprender o consistir en un material elastomérico como materiales elastoméricos polares, tales como cauchos de nitrilo-butadieno (NBR), cauchos de nitrilo-butadieno hidrogenados (HNBR) y/o elastómeros acrílicos de etileno o cualquier combinación de los mismos.

En la etapa b) del proceso descrito previamente, la composición curable mejorada de la invención se puede aplicar a al menos una parte de la superficie del primer sustrato, es decir, a al menos una parte de la superficie metálica mediante pulverización, inmersión, aplicación con pincel y/o mediante enjuague. Una vez aplicada la composición curable mejorada, es preferente dejar secar el revestimiento formado. En algunos casos, puede ser deseable precalentar el primer sustrato, tal como el sustrato metálico, antes de la aplicación de la composición curable mejorada de la presente invención para contribuir al secado de la composición curable mejorada. Se obtienen uniones de la composición curable mejorada particularmente durables cuando la composición curable mejorada de la presente invención se aplica en una cantidad suficiente para formar una película con un espesor de película en el intervalo de 3 µm a 20 µm, más preferentemente de 6 µm a 12 µm.

Después, en la etapa c) del proceso de la presente invención la superficie del primer sustrato se pone en contacto con la superficie del segundo sustrato, al cual se aplica opcionalmente la composición curable mejorada, en condiciones de temperatura y presión suficientes para crear una unión de la composición curable mejorada entre los dos sustratos.

5 En una realización preferente de la presente invención, la unión mejorada entre los dos sustratos se forma en la etapa c) del proceso de la presente invención y resulta de la unión de los dos sustratos entre sí a una presión de 20 MPa a 200 MPa, preferentemente de 25 MPa a 50 MPa, a una temperatura preferentemente de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 160 °C a 190 °C. El conjunto formado debe permanecer preferentemente a la presión y la temperatura aplicadas durante un periodo de tiempo de 1 min a 60 min, más preferentemente durante un periodo de 3 min a 20 min.

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

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

Por lo general es deseable que la unión se consiga durante la vulcanización del sustrato elastomérico.

25 El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo aplicando un sustrato elastomérico en forma de material semifundido a una superficie metálica revestida con la composición curable mejorada tal como, por ejemplo, en un proceso de moldeo por inyección. El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo también utilizando técnicas de curado de calentamiento en autoclave, moldeo por compresión o moldeo por transferencia. Tras finalizar el proceso, se forma una unión en la que el material elastomérico completamente vulcanizado está unido a un sustrato metálico mediante el producto curado de la composición curable mejorada de la invención, que comprende el formador de película descrito anteriormente.

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

40 El artículo o conjunto unido de la presente invención está listo para su uso en una aplicación final que incluye, si bien no se limita a los mismos, bancadas de motor, amortiguadores o correas. Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de una composición curable mejorada de la presente invención para unir un primer sustrato a un segundo sustrato, en el que un sustrato es un sustrato elastomérico. Se han descrito previamente sustratos metálicos adecuados y sustratos poliméricos, sustratos elastoméricos y sustratos elastoméricos polares adecuados.

45 Tal como se ha discutido anteriormente, se puede conseguir una adhesión excelente entre materiales poliméricos, tales como materiales elastoméricos, por ejemplo composiciones de caucho, y metales o superficies hidroxiladas, mediante el uso de las composiciones mejoradas descritas en el presente documento, que incluyen el formador de película descrito anteriormente.

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

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

55 En el que un sustrato de metal revestido con una composición curable mejorada de la presente invención tal como se ha descrito 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 revestido con la composición curable mejorada y curando el material polimérico sobre el mismo para unirlos al metal.

60 En el caso de un material polimérico de caucho, el caucho sin curar se puede vulcanizar aplicando calor y presión a lo largo de un periodo de tiempo para curar el caucho, dando como resultado la unión del caucho al metal.

65 El método puede comprender adicionalmente la etapa de calentamiento posterior para emparejar el primer y el segundo sustratos. Ventajosamente, el calentamiento puede incrementar la velocidad de formación de la unión. El calentamiento puede mejorar la resistencia de unión.

En otro aspecto, se proporciona un componente formador de película para su uso en la unión de una composición curable, comprendiendo el componente al menos un nitroso aromático o al menos un compuesto precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos;

5 junto con un componente formador de película que comprende al menos una resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo junto con al menos un agente de reticulación.

Preferentemente, el al menos un nitroso aromático o al menos un compuesto precursor de nitroso aromático comprende un compuesto que comprende:

10 al menos un resto alcoxisilano; y
al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos.

15 La composición mejorada del sólido de la invención se puede aplicar a un sustrato deseado en forma de película o revestimiento fino. Esto permite una aplicación uniforme (u homogénea) de la composición al sustrato deseado. La aplicación uniforme de la composición a un sustrato deseado puede permitir una unión mejorada.

El método de la presente invención puede comprender adicionalmente las etapas de:

20 i. hidrolizar sustancialmente el componente nitrosilano de la composición de la presente invención.

Se puede hidrolizar al menos un resto alcoxi (o aciloxi) del compuesto para asegurar una buena unión. Como entenderá un experto en la técnica, el orden de las etapas a) y b) se puede invertir. Por ejemplo, el producto se puede aplicar a al menos un sustrato y después se puede hidrolizar, o bien el producto se puede hidrolizar antes de su aplicación al al menos un sustrato.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método de unión de dos sustratos entre sí, comprendiendo el método proporcionar una composición que comprende un formador de película tal como se ha definido anteriormente y

30 1. hidrolizar sustancialmente un componente que comprende:

a) al menos un resto alcoxisilano; y
35 b) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos;

2. aplicar el compuesto sustancialmente hidrolizado de la etapa 1 a al menos un sustrato y;
40 3. emparejar el primer y el segundo sustratos de modo que se forme una unión entre ellos.

Se puede hidrolizar al menos un resto alcoxi del compuesto para asegurar una buena unión. Como entenderá un experto en la técnica, el orden de las etapas 1 y 2 es irrelevante. Por ejemplo, el producto se puede aplicar a al menos un sustrato y después se puede hidrolizar, o bien el producto se puede hidrolizar antes de su aplicación al al menos un sustrato. El método puede comprender adicionalmente la etapa de calentamiento posterior para emparejar el primer y el segundo sustratos. Ventajosamente, el calentamiento puede incrementar la velocidad de formación de la unión. El calentamiento puede mejorar la resistencia de unión.

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

50 1. proporcionar una composición que comprende un formador de película (de acuerdo con la presente invención) que tiene y comprende adicionalmente:

(i) un compuesto que comprende:

a) al menos un resto alcoxisilano; y
b) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y

60 (ii) un portador para el compuesto, comprendiendo el portador 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 las superficies de unión de los sustratos entre sí.

65

Como entenderá un experto en la técnica, el orden de las etapas 2 y 3 es irrelevante. Por ejemplo, la composición se puede aplicar a al menos un sustrato y después se puede calentar, o bien la composición se puede calentar antes de su aplicación al al menos un sustrato.

5 El suministro de calor puede contribuir a la hidrólisis del resto alcoxisilano del compuesto. La composición se puede calentar a una temperatura de entre 30 y 100 °C. Convenientemente, la composición se puede calentar a una temperatura de entre 40 y 60 °C. La composición se puede calentar hasta 50 °C. La composición se puede calentar durante un periodo de entre 1 y 2 horas. La composición se puede calentar durante un periodo de hasta 2 horas. La composición se puede aplicar directamente al sustrato deseado. La composición se puede enfriar antes de su aplicación al sustrato deseado.

La composición mejorada se puede aplicar a un sustrato deseado en forma de película o revestimiento fino. Esto permite una aplicación uniforme (u homogénea) de la composición al sustrato deseado. La aplicación uniforme de la composición a un sustrato deseado puede permitir una unión mejorada.

15 El método puede comprender adicionalmente la etapa de calentamiento posterior para unir las superficies entre sí. Ventajosamente, el calentamiento puede incrementar la velocidad de formación de la unión. El calentamiento puede mejorar la resistencia de unión, la durabilidad y la resistencia en determinadas condiciones tales como se ha descrito anteriormente.

20 Así, un metal revestido con una composición adhesiva tal como se ha descrito 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 revestido 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 se puede vulcanizar aplicando calor y presión a lo largo de un periodo de tiempo para curar el caucho, dando como resultado la unión del caucho al metal.

25 Tal unión al metal y/o superficies hidroxiladas se consigue a través de los grupos nitroso que son capaces de reaccionar con polímeros. El polímero puede comprender funcionalidades alqueno/alilo en la cadena polimérica. Por ejemplo, funcionalidades dieno o alílicas en la cadena polimérica.

30 Se puede conseguir una adhesión excelente entre materiales poliméricos, tales como composiciones de caucho, y metales o superficies hidroxiladas, con un desperdicio mínimo de la solución de silano, mediante el uso de los compuestos y las composiciones tal como se han descrito. Con respecto a su uso en aplicaciones adhesivas, las composiciones de la presente invención son generalmente más finas que las composiciones presentes en los sistemas adhesivos convencionales para unir caucho, sin pérdida ninguna de sus características de rendimiento.

35 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un sustrato que tiene una composición de acuerdo con la presente invención aplicada previamente al mismo para su unión posterior a un segundo sustrato. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "aplicada previamente" indica que la composición de la presente invención se puede aplicar a un sustrato de modo que permanezca fijada al mismo, y el sustrato pretratado resultante es adecuado para su almacenamiento. La composición debe mantener su eficacia a lo largo del tiempo. El sustrato pretratado se puede almacenar para una unión posterior a un segundo sustrato. Ventajosamente, los sustratos se pueden recubrir con la composición en un proceso de pretratamiento, opcionalmente se pueden almacenar, y posteriormente se pueden utilizar 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. La composición se puede aplicar previamente a un metal o a una superficie hidroxilada. De forma ventajosa, el formador de película de la invención tiene una reactividad a medida que se puede ajustar mediante la selección apropiada del al menos una resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo y un reticulante, y la selección de las cantidades usadas y las condiciones aplicadas, a fin de proporcionar el nivel correcto de resistencia y, al mismo tiempo, permitir una unión excelente al caucho. El formador de película de la invención proporciona un mejor control que los formadores de película de olefinas cloradas (un número de los ejemplos de la presente invención en el presente documento deben mostrar una resistencia al pre-curado excelente, es decir, de hasta 10 minutos).

55 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un envase que tiene una composición que comprende el formador de película (de acuerdo con la presente invención) que comprende:

(i) un compuesto que comprende:

60 a) al menos un resto alcoxisilano; y
b) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y

65 (ii) un portador para el compuesto, comprendiendo el portador al menos un 0,1 % p/p de agua. El compuesto puede estar sustancialmente hidrolizado.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de una composición que comprende el formador de película (de acuerdo con la presente invención) calentado a una temperatura de 30 a 100 °C para unir dos sustratos entre sí, comprendiendo la composición (de acuerdo con la presente invención):

- 5 1. un compuesto que comprende:
- a) al menos un resto alcoxisilano; y
- b) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos; y
- 10 2. un portador para el compuesto, comprendiendo el portador al menos un 0,1 % p/p de agua.

La composición se puede calentar a una temperatura de entre 40 y 60 °C. La composición se puede calentar hasta 50 °C. La composición calentada se puede aplicar directamente al sustrato deseado. La composición se puede enfriar antes de su aplicación al sustrato deseado.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para unir dos sustratos entre sí que comprende las etapas de:

- 20 (i) proporcionar una composición curable mejorada que comprende el formador de película tal como se define en el presente documento;
- (ii) aplicar una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato, o combinaciones de los mismos, a al menos un sustrato;
- (iii) aplicar un compuesto que comprende:
- 25 a) al menos un resto alcoxisilano; y
- b) al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos;
- 30 a al menos un sustrato, y
- (iv) emparejar el primer y el segundo sustratos de modo que se forme una unión con la composición.

Se entenderá que estos procesos pueden usar también un sólido en partículas impregnado con azufre en combinación con el formador de película de la invención.

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

La imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato, o combinaciones de los mismos, se puede aplicar a un sustrato o a ambos sustratos. De forma ventajosa, la aplicación de una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato, o combinaciones de los mismos, a sustratos puede dar lugar a una resistencia de curado mejorada, particularmente en procesos automatizados y de producción.

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

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

Tal como se ha discutido previamente, el primer sustrato y/o el segundo sustrato puede ser un sustrato metálico, un sustrato de vidrio o un sustrato hecho de tejido. Como alternativa, es posible que el primer sustrato y/o el segundo sustrato comprendan o consistan en un material polimérico, tal como un material elastomérico, como un caucho natural o sintético. Las composiciones curables mejoradas preferentes de la presente invención son composiciones curables mejoradas monocapa que se adaptan para ser usadas en la unión de polímeros, tales como materiales elastoméricos a otros sustratos, tales como sustratos metálicos sin el uso de una imprimación. Se han descrito previamente materiales elastoméricos adecuados.

Los compuestos (y composiciones) e imprimaciones de la invención usados en el método de la presente invención se pueden usar en un formato de aplicación previa. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "de aplicación previa" indica que la imprimación o el compuesto o las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a un sustrato de modo que permanezcan fijados al mismo, y el sustrato pretratado resultante es adecuado para su almacenamiento. La imprimación o el compuesto o la composición deben mantener su eficacia a lo largo del tiempo. El sustrato pretratado se puede almacenar para una unión posterior a un segundo sustrato.

Por ejemplo, esto puede suponer aplicar previamente una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato, o combinaciones de los mismos, a un primer sustrato, de modo que permanezca fijada al mismo. Ventajosamente, los sustratos se pueden imprimir en un proceso de pretratamiento, opcionalmente se pueden almacenar, y posteriormente se pueden utilizar en procesos de fabricación (automatizados).

De acuerdo con esto, la invención proporciona además un sustrato que tiene una imprimación que comprende un silicato, un aluminato, un germanato, o combinaciones de los mismos, aplicada al mismo con el fin de imprimir dicho sustrato para su posterior unión a un segundo sustrato usando un compuesto que comprende al menos un resto alcoxisilano; y al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos. Al menos uno de los sustratos puede comprender un polímero que comprende una funcionalidad dieno o alilo en la cadena polimérica, 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 HNBR.

La invención proporciona también un sustrato que tiene un compuesto que comprende al menos un resto alcoxisilano; y al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos aplicado previamente sobre el mismo para su posterior unión a un segundo sustrato. Un primer sustrato puede comprender una superficie hidroxilada tal como se ha definido en el presente documento. Un segundo sustrato puede comprender un polímero. El polímero puede comprender una funcionalidad dieno o alilo en la cadena polimérica, 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 HNBR. Ventajosamente, los sustratos se pueden tratar previamente y posteriormente se pueden utilizar en procesos de fabricación (automatizados).

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

En un aspecto adicional, la invención se refiere al uso de un formador de película de acuerdo con la invención en la fabricación de una composición de curado. La invención se amplía al uso de una composición que comprende un formador de película, tal como se ha definido en el presente documento un formador de película, en la fabricación de una composición de curado. En tal uso, la composición de curado es una composición para unir un material elastomérico a un sustrato, por ejemplo, un elastómero, metal, vidrio u otro sustrato hidroxilado. Convenientemente, la composición de curado se cura durante el proceso de vulcanización. La composición curable que comprende el formador de película de la invención se puede usar como agente de reticulación para materiales elastoméricos.

La invención se amplía a un producto curado de una composición curable tal como se ha descrito en el presente documento o los usos tal como se han descrito en el presente documento.

Los métodos, compuestos y composiciones inventivos de la presente invención pueden ser útiles en las siguientes aplicaciones no limitantes: fabricación de correas dentadas de automoción, unión a piezas compuestas y de plástico reforzado con vidrio/fibras de vidrio, fabricación de cauchos reforzados, fabricación de neumáticos, fabricación de cintas transportadoras y fabricación de materiales tejidos tales como ropa, por ejemplo ropa de protección.

Los métodos, compuestos y composiciones inventivos de la presente invención pueden ser útiles en las siguientes aplicaciones no limitantes: fabricación de correas dentadas de automoción, unión a piezas compuestas y de plástico reforzado con vidrio/fibras de vidrio, fabricación de cauchos reforzados, fabricación de neumáticos, fabricación de cintas transportadoras y fabricación de materiales tejidos tales como ropa, por ejemplo ropa de protección.

Cuando sea adecuado, se entenderá que todas las características opcionales y/o preferentes de una realización de la invención se pueden combinar con características opcionales y/o preferentes de otra u otras realizaciones de la invención. En particular, se puede usar el material sólido en partículas impregnado con azufre con todas las posibles combinaciones de la invención tal como se han expuesto anteriormente.

Descripción detallada

Será evidente para el experto habitual en la técnica que los ejemplos divulgados a continuación en el presente documento representan solamente ejemplos generalizados y que son posibles y están incluidos en la presente invención otros métodos y disposiciones capaces de reproducir la invención.

Ejemplos

El pre-curado se produce cuando una pieza de metal revestida con un agente de unión (por ejemplo en la unión de un conjunto caucho-metal) se expone a altas temperaturas (> 160 °C) antes de la vulcanización del caucho. Cuando el agente de unión de caucho a metal contiene como parte de su composición una poliolefina clorada y, en particular, un polietileno clorado con un alto contenido de cloro, se pueden observar resistencias de unión deficientes tras este proceso de pre-curado. Mediante la inclusión del componente formador de película de la presente invención, por ejemplo, isocianatos, ya sean libres, bloqueados o una combinación de ambos, una resina epoxi o una resina fenólica, las resistencias de unión del pre-curado aumentan significativamente.

Cuando se elimina por completo la poliolefina clorada de la formulación, y es sustituida por el componente formador de película de la invención, se puede producir un revestimiento resistente y no pegajoso. Se han usado resinas poliméricas que contienen grupos hidroxilo tales como poli(vinil butiral) y acetato butirato de celulosa en el presente documento. La adición del componente formador de película de la presente invención a formulaciones que contienen tales polímeros aumenta significativamente las resistencias de unión.

Otros métodos para solucionar los problemas de unión del pre-curado han sido la eliminación o la sustitución completa de la poliolefina clorada del sistema, lo que puede llevar a una disminución del rendimiento de unión y por tanto, el componente formador de película de la invención proporciona una alternativa excelente.

Ensayo de unión de caucho a metal

Las piezas unidas se estiraron hasta la destrucción de acuerdo con las Directrices 2000 (Evaluación de agentes de unión de caucho a metal para aplicaciones NVH) de la WDK (Asociación de la industria alemana de fabricación de caucho) que se resumen a continuación. Para ensayar el rendimiento de las uniones producidas por las composiciones de la invención, se usan piezas amortiguadoras P-25, que son parte del procedimiento de ensayo ASTM-D429-Método F.

Ejemplos de las composiciones que comprenden el formador de película de la presente (los Ejemplos 6, 7 y 9 no son de acuerdo con la invención).

Ejemplo 1

	3699-056
Entrada:	%
Nitrososilano	8
BSU	1,5
DER 669E	1,5
Sílice (Cabosil TS-720)	1,5
PVB (Butvar 72A)	2
Negro de carbón (HGD4S)	2,5
Acetato de etilo	83
	100
Resistencia inicial	8,3 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	8,8 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea DER-669E = Resina epoxi sólida de alto peso molecular (Dow)	

ES 2 683 819 T3

Ejemplo 2:

	3699-062
Entrada:	%
Nitrososilano	8
DER-669E	1,5
BSU	1,5
Sílice (Cabosil TS-720)	2
PVB (Mowital B30H)	1,5
Negro de carbón (HGD4S)	2,5
CXC-1612	0,1
Acetato de etilo	82,9
	100
Resistencia inicial de unión	9,1 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	9,2 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea CXC-1612 = hexafluoroantimonato de amonio (King Industries) DER-669E = Resina epoxi sólida de alto peso molecular (Dow)	

5

Ejemplo 3:

	3699-072
Entrada:	%
Nitrososilano	8
BSU	1,5
DER 669-E	1,5
PVB (Mowital B60HH)	2
Sílice (Cabosil TS-)720	1,5
Negro de carbón (HGD4S)	2,5
CXC-1612	0,01
Acetato de etilo	82,99
	100
Resistencia inicial	8,1 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	9,8 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea CXC-1612 = hexafluoroantimonato de amonio (King Industries) DER-669E = Resina epoxi sólida de alto peso molecular (Dow)	

ES 2 683 819 T3

Ejemplo 4:

	3699-101
Entrada:	%
Nitrososilano	8
BSU	1,5
DER 669-E	1,5
PVB (Mowital B30H)	2
Sílice (Cabosil TS-720)	1,5
Negro de carbón (HGD4S)	2,5
NH ₄ PF ₆	0,1
Acetato de etilo	82,9
	100
Resistencia inicial	10,2 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	9,3 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea DER-669E = Resina epoxi sólida de alto peso molecular (Dow)	

Ejemplo 5

5

	3640-102
Entrada:	%
Nitrososilano	8
BSU	1,5
Methylon 75-108	1,5
PVB (Mowital 60T)	1
Sílice (Aerosil 200)	1,5
Negro de carbón (HGD4S)	2,5
NaSbF ₆	0,1
Acetato de etilo	63,9
Isopropanol	20
	100
Resistencia inicial	9,9 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	10,8 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea Methylon 75-108 = Resina fenol-formaldehído	

Todas las partes son en % en peso respecto al peso de la composición. *Todas las partes son partes en peso

ES 2 683 819 T3

Ejemplo 6

	3729-24
Entrada:	%
Acetato de etilo	56,7
IPA	20
DNB (30 % en peso, solución en xileno)	16,7
Negro de carbón (HGD4S)	2,5
Methylon 75108	1,5
Sílice (Aerosil 200)	1,5
PVB (Mowital 60T)	1
NaSbF ₆	0,1
	100
Resistencia inicial	5,7 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	6,1 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral)	

Ejemplo 7

5

	3634-9
Entrada:	%
Xileno	70
HPE1305	10
Acetato de etilo	8
Nitrososilano	8
Negro de carbón (CK3)	2,5
BSU	1,5
	100
Resistencia inicial	2,2 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	1,5 MPa
HPE1305 = Polietileno clorado	

Ejemplo 8

Con poli(vinil butiral): Mejora general de las resistencias de unión mediante la inclusión de un isocianato

10

	3705-26	
Entrada:	%	%
	A	B
Nitrososilano	8	8
BSU	1,5	1,5

ES 2 683 819 T3

	3705-26	
Negro de carbón (HGD4S)	2,5	2,5
Sílice (Cabosil TS-720)	1,5	1,5
PVB (Mowital B60HH)	2	2
Desmodur XP2714	0	2
Acetato de etilo	84,5	82,5
	100	100
Resistencia inicial	5,1 MPa	7,2 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	7,6 MPa	9,5 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea		

Ejemplo 9

Con acetato butirato de celulosa: Mejora general de las resistencias de unión mediante la inclusión de un isocianato.

5

	3705-43	
Entrada:	%	%
	A	B
Nitrososilano	8,0	8,0
BSU	1,5	1,5
Negro de carbón (HGD4S)	2,5	2,5
Sílice (Aerosil 200)	1,5	1,5
CAB 381-20	2,0	2,0
Desmodur XP2714	0,0	2,0
Acetato de etilo	19,5	24,2
Xileno	65,0	58,3
	100,0	100,0
Resistencia inicial	4,4 MPa	9,1 MPa
Resistencia al pre-curado 5 minutos	6,5 MPa	9,3 MPa
Ensayo de unión según la norma WDK PVB = poli(vinil butiral) BSU = N,N-bis(3-trimetoxisililpropil)urea CAB = acetato butirato de celulosa		

La adición de isocianatos (tales como Desmodur XP2714 a formulaciones de un agente de unión de caucho a metal que contiene

- 10
- 1) un polímero con funcionalidades hidroxilo tal como Mowital B60HH o Eastman CAB 381-20 (PCAB)
 - 2) una molécula de nitrososilano definida en el presente documento (y véase el documento WO2009/118255)

aumenta significativamente el rendimiento de unión mediante reticulación tal como se demuestra en los Ejemplos 8 y 9.

Componentes usados

5

Poliisocianato

Descripción: Poliisocianato con funcionalidades silano con estructura alofanato basada en diisocianato de hexametileno; Forma: 100% sólidos; Contenido de NCO: aprox. 16 %. *Desmodur XP2714*: suministrado por Bayer Material Science

10

Polímero acetato butirato de celulosa

El polímero acetato butirato de celulosa usado en la presente invención contiene: Contenido de hidroxilo - 0,5-5 % en peso, contenido de acetilo: 1-30, contenido de butirilo: 15-65 % en peso.

15

Una calidad preferente, CAB381-20, es suministrada por Eastman.

Polímero poli(vinil butiral) (PVB)

20

Masa molar promedio de los polímeros PVB: - 12 000 -100 000. Calidades de PVB adecuadas incluyen:

Calidad	Contenido de poli(alcohol vinílico) ¹⁾	Contenido de poli(acetato de vinilo) ²⁾
Mowital B 16 H	18-21	1-4
Mowital B B20 H	18-21	1-4
Mowital B 30 T	24-27	1-4
Mowital B 30 H	18-21	1-4
Mowital B 30 HH	11-14	1-4
Mowital B 45 M	21-24	1-4
Mowital B 45 H	18-21	1-4
Mowital B 60 T	24-27	1-4
Mowital B 60 H	18-21	1-4
Mowital B 60 HH	12-16	1-4
Mowital B 75 H	18-21	0-4
1) Grupos hidroxilo en términos de poli(alcohol vinílico)		
2) Grupos acetilo en términos de poli(acetato de vinilo)		

Una serie de calidades de PVB preferentes son suministradas por Kuraray. Un ejemplo de una calidad de PVB preferente adecuada para su uso en las composiciones de la presente invención contiene como copolímeros: Contenido de poli(alcohol vinílico): 12-16 % y contenido de poli(acetato de vinilo) 1-4 %.

25

Sólidos en partículas impregnados con azufre y Ensayo

30

Los sólidos en partículas impregnados con azufre que se pueden usar son carbones activos en polvo impregnados con azufre o carbones vegetales en polvo impregnados con azufre.

Un primer ejemplo de un material adecuado es Desorex DY 700 S (Donau Carbon). Este es un carbón en polvo activado con vapor basado en calidades seleccionadas de carbón. El carbón activo se impregna con azufre en un proceso de producción térmico especial y tiene una buena capacidad de adsorción.

35

ES 2 683 819 T3

Desorex DY 700 S	
Impregnación (% en peso)	aprox. 1
Contenido de humedad (% en peso)	
Adsorción de yodo (mg/g)	> 700
Área superficial total (m ² /g) (método BET)	aprox. 700
Granulación (%) (malla < 300)	min. 85

5 Un segundo ejemplo de material adecuado es Desorex HGC 8 x 16 S, que es un carbón activo granular impregnado con S que está basado en cáscaras de coco. El material se puede usar para la eliminación de mercurio de gas de escape, gas natural u otros gases residuales.

Desorex HGC 8 x 16 S	
Especificaciones:	
Impregnación (% en peso)	aprox. 10
Densidad aparente (kg/m ³)	500 ± 30
Contenido de humedad (% en peso) (envasado)	< 10
Granulación (malla)	8 x 16
Datos del producto antes de la impregnación:	
Área superficial total (m ² /g) (método BET)	aprox. 1000
Adsorción CTC (% en peso)	> 60

10 Un tercer ejemplo de un material adecuado es Desorex HGD 4S, que es un carbón impregnado con azufre basado en carbón. Un proceso de impregnación térmica especial asegura una alta eficacia de filtración y un largo periodo de duración del carbón activo. Se produce Desorex HGD 4S, basado en carbón altamente activado y tiene una elevada capacidad de adsorción de mercurio así como de impurezas orgánicas.

Desorex HGD 4 S	
Especificaciones:	
Impregnación (% en peso)	min. 10
Densidad aparente (kg/m ³)	560 ± 30
Contenido de humedad (% en peso) (envasado)	< 10
Valor pH	aprox. 3
Diámetro de partículas (mm)	aprox. 4
Datos del producto antes de la impregnación:	
Área superficial total (m ² /g) (método BET)	1000
Adsorción de yodo (mg/g)	950
Adsorción CTC (% en peso)	> 60

15 El CK3 (n.º CAS 1333-86-4), es un negro de carbón para aplicación que se usa como carga de refuerzo en compuestos de caucho. El CK3 usado en el presente documento es un negro de carbón producido industrialmente. El CK3 es un negro de carbón que imparte a los compuestos de caucho una considerable seguridad frente a la decoloración mediante retraso del inicio del curado.

ES 2 683 819 T3

CK 3 (negro de carbón)			
Especificaciones:			
Área superficial CTAB	m ² /g	88	ASTM D 3765
Poder de coloración (IRB = 100)	%	116	ASTM D 3265
OAN	ml/100 g	104	ASTM D 2414
Valor pH		3,5	ISO 787/9
Contenido de cenizas	%	0,05	ASTM D 1506
Pérdida de calor en el envasado	%	1,5	ASTM D 1509
Residuo en tamiz de 325 mallas	ppm	10	ASTM D 1514
Densidad de vertido	g/dm ³	350	ASTM D 1513

Las áreas superficiales BET de las calidades Desorex y CK3 son:

- 5 Desorex HGC 8 x 16S = área superficial total antes de la impregnación con azufre (aprox. 1000 m²/g) (en TDS);
 Desorex HGD-4S = área superficial total antes de la impregnación con azufre 1000 m²/g (en TDS);
 Desorex DY700S = aprox. 700 m²/g (en TDS); Carbopal MB4S (carbón activo sin azufre para experimentos de control) = 900 m²/g (en TDS); y CK3 = 88 m²/g (en TDS mediante el método de ensayo CTAB, que ha sido sustituido por el ensayo BET ASTM).
- 10 Ejemplos del carbón impregnado con azufre en comparación con partículas de negro de carbón convencional (CK3).

Diferentes carbones	A	B	C	D
Nitrososilano	8	8	8	8
Acetato de etilo	8	8	8	8
BSU	0,3	0,3	0,3	0,3
Glymo	0,9	0,9	0,9	0,9
Superchlón HE1200	10	10	10	10
CK3	2,5	0	0	0
Desorex HGC	0	2,5	0	0
Desorex HGD-4S	0	0	2,5	0
Desorex DY700S	0	0	0	2,5
Xileno	70,3	70,3	70,3	70,3
Inicial	8,1	8,4	9,5	10,8
vapor	5	9,5	9,1	8,5

- 15 Ejemplos de diferentes calidades de polímeros clorados con un carbón impregnado con azufre. Las calidades HPE1515, Superchlón HE1200 y HPE2200H contienen todas un contenido de cloro > 65 %. Los pesos moleculares están entre 50 y 150 000 g/mol.

Diferentes polímeros clorados con un carbón impregnado con azufre.	F	G	H
Nitrososilano	8	8	8
Acetato de etilo	8	8	8
BSU	0,3	0,3	0,3
Glymo	0,9	0,9	0,9
Superchlón HE1200	10	0	0

Diferentes polímeros clorados con un carbón impregnado con azufre.	F	G	H
HPE1515	0	10	0
HPE2200H	0	0	10
Desorex HGC 8 x 16 S	2,5	2,5	2,5
Xileno	70,3	70,3	70,3
Inicial	8,4	8,7	6,8
vapor	9,5	3,9	5,5

CONCLUSIÓN

5 Los resultados de la resistencia de unión indican que el uso de composiciones curables que comprenden el componente formador de película de la presente invención, que es una resina hidroxilada no halogenada y un agente de reticulación adecuado, en combinación con un material que contiene nitroso, demuestra un incremento demostrable del rendimiento de unión en el ensayo de pre-curado inicial y de 5 minutos. En particular, los resultados del pre-curado demuestran un rendimiento superior del sistema formador de película de la invención. La robustez de este formador de película en composiciones curables significa que las composiciones se pueden aplicar a un sustrato antes del transporte o el almacenamiento de modo que están listas para su uso cuando se requiera y no muestran ninguna disminución de la calidad de unión durante el curado.

10 Tal como se ha descrito anteriormente, el formador de película de la invención tiene propiedades a medida que dependen de la naturaleza de la resina hidroxilada no halogenada y de un agente de reticulación adecuado seleccionados para unas condiciones de aplicación, curado y operación dadas.

15 La inclusión de un sólido en partículas impregnado con azufre en estas composiciones es ventajosa desde el punto de vista de que el aumento de la durabilidad y la resistencia de la unión mejoran tras el curado.

20

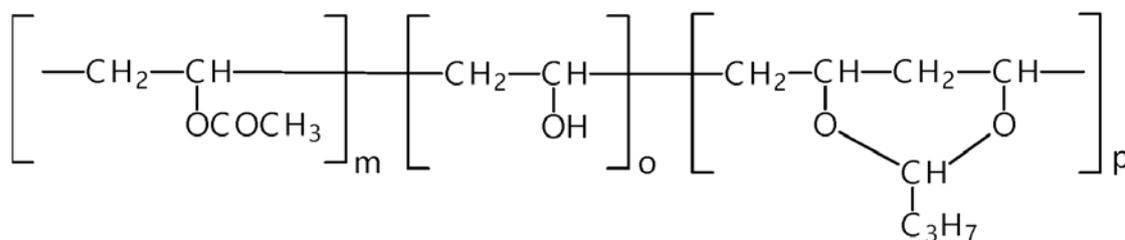
REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende uno o más componentes reactivos que se curan al ser expuestos a las condiciones adecuadas, comprendiendo la composición curable:

(i) al menos un nitroso aromático o al menos un compuesto precursor de nitroso aromático o combinaciones de los mismos, en la que el al menos un nitroso aromático o al menos un compuesto precursor de nitroso aromático comprende al menos un resto alcoxilano y al menos un resto seleccionado entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático o combinaciones de los mismos; y

(ii) un componente formador de película que comprende al menos una resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo junto con al menos un agente de reticulación; en la que el agente de reticulación se selecciona entre el grupo que consiste en resinas epoxi, resinas fenólicas, melaminas, isocianatos, anhídridos, aldehídos, teniendo cada una al menos dos restos reactivos, y mezclas de los mismos.

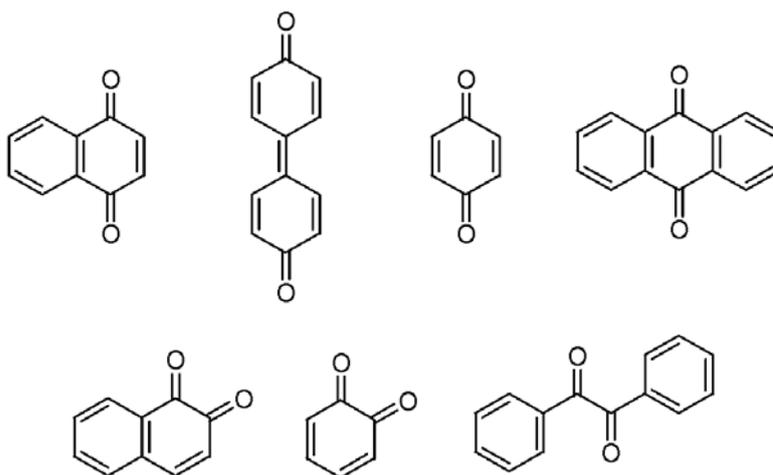
en la que la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo está presente en la composición en un intervalo de un 0,5 a un 10 % p/p del peso total de la composición curable, y en la que la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo tiene la estructura general:



en la que cada uno de m, o y p es al menos 5, y el % en peso combinado de los componentes m, o y p de la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo es el 100 %, y en la que

el compuesto nitroso aromático se selecciona entre el grupo que consiste en *m*-dinitrosobenceno, *p*-dinitrosobenceno, *m*-dinitrosoaftaleno, *p*-dinitrosoaftaleno, 2,5-dinitroso-*p*-cimeno, 2-metil-1,4-dinitrosobenceno, 2-metil-5-cloro-1,4-dinitrosobenceno, 2-fluoro-1,4-dinitrosobenceno, 2-metoxi-1-3-dinitrosobenceno, 5-cloro-1,3-dinitrosobenceno, 2-bencil-1,4-dinitrosobenceno, 2-ciclohexil-1,4-dinitrosobenceno y combinaciones de los mismos, y en la que

el compuesto precursor de nitroso aromático se selecciona entre el grupo que consiste en



2. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina no halogenada que contiene grupos hidroxilo está presente en la composición en un intervalo de un 1 a un 3 % p/p del peso total de la composición curable.

3. La composición curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el al menos un agente de reticulación es una resina fenólica o una resina epoxi que tiene al menos dos sistemas de anillos de oxirano.

4. La composición curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que un sólido en partículas impregnado con azufre que actúa como agente de liberación de azufre durante el proceso de curado, preferentemente el sólido en partículas impregnado con azufre, se selecciona de entre el grupo que consiste en: arcillas impregnadas con azufre, silicatos impregnados con azufre, aluminatos impregnados con azufre, carbones

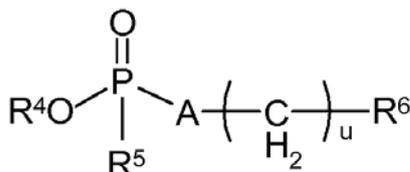
vegetales impregnados con azufre y carbones impregnados con azufre tales como negros de carbón impregnados con azufre, carbones vegetales impregnados con azufre y combinaciones de los mismos.

5. La composición curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende adicionalmente un compuesto que comprende:

(a) al menos un resto fosfonato; o

(b) al menos un resto fosfinato, o combinaciones de los mismos, preferentemente el compuesto tiene la fórmula general:

10



15

en la que u es de 0 a 20; A es un enlace directo, O o S; R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄; R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, alcoxilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; y R⁶ es un resto que comprende nitrosobenceno, quinona oxima o quinona dioxima.

20

6. La composición curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el precursor de nitroso aromático es un precursor de nitrosobenceno o comprende una oxima aromática o una dioxima aromática o combinaciones de las mismas.

7. Un proceso para unir un material a un sustrato, que comprende las etapas de:

25

- a) proporcionar una composición curable tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- b) proporcionar el material que se quiere unir en una forma no curada, y
- c) curar simultáneamente la composición y el material que se quiere unir de modo que el material se una al sustrato.

30

8. Un proceso para unir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas de:

35

- a) proporcionar una composición curable tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- b) aplicar la composición curable a al menos una parte de la superficie del primer sustrato; y
- c) poner en contacto dicha superficie del primer sustrato con una superficie del segundo sustrato, al cual se aplica opcionalmente la composición curable, en condiciones de temperatura y presión suficientes para crear una unión curada entre los dos sustratos.

9. El producto curado de una composición curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.