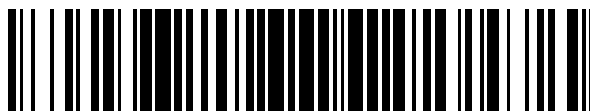


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 775**

51 Int. Cl.:

C09J 121/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2014** **PCT/EP2014/065839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015** **WO15024727**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2014** **E 14744061 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 3036298**

54 Título: **Composiciones mejoradas de unión o de vulcanización**

30 Prioridad:

20.08.2013 GB 201314854

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FLEMING, EIMEAR;
NOLAN, DARREN;
KNEAFSEY, BRENDAN y
LEDWITH, DEIRDRE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 690 775 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 mejoradas de unión o de vulcanización

5 Campo de la invención

La presente invención proporciona composiciones mejoradas. En particular, la presente invención proporciona composiciones mejoradas útiles en procesos de vulcanización o en aplicaciones de unión, tales como aquellas que implican la unión de polímeros a sustratos tales como metales, vidrio u otros sustratos hidroxilados, en las que se requieren una duración y una resistencia del pegado superiores. De particular interés son los componentes que pueden mejorar la unión formada por una composición de unión o el material vulcanizado formado a partir de un proceso de vulcanización.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

La vulcanización es un proceso bien establecido para el tratamiento de elastómeros, tales como caucho, con curativos o acelerantes tales como azufre, para formar un producto más duradero. Parte del material usado en la vulcanización, tal como algunos compuestos nitrosos, puede ser peligroso y son deseables alternativas.

20 Los materiales reforzados de composite juegan un papel crítico en la fabricación de productos de alto rendimiento que deben ser ligeros pero lo suficientemente fuertes como para soportar unas duras cargas y condiciones operativas. Los materiales de refuerzo más populares incluyen madera, vidrio, metales, cuarzo y fibras de carbono. Los composites reforzados con estos tipos de sustrato pueden hallar utilidad en la fabricación de una diversidad de materiales estructurales, tales como componentes aeroespaciales y chasis de coches de carreras.

25 La unión de un polímero a un sustrato metálico, y en particular, la unión de caucho a un metal, se ha venido realizando durante muchos años. Existen muchas aplicaciones para formulaciones que consiguen la unión entre un polímero o caucho y el metal. La unión entre caucho y metal es ampliamente usada para unir metales diferentes a un caucho natural o sintético de forma que combinen la resistencia estructural del metal con las propiedades elastoméricas del caucho.

30 Consecuentemente, el metal y los polímeros tales como el caucho a menudo son unidos entre sí para aplicaciones de absorción de impactos, tales como en rodamientos, ruedas, amortiguadores, brazos móviles, etc. Dichos componentes pueden ser utilizados a una escala muy pequeña, por ejemplo, en componentes de ordenadores personales, o a una escala muy grande, por ejemplo, en construcciones tales como puentes y edificios. La reducción del ruido también puede conseguirse mediante la utilización de la unión entre metal y caucho. Está aceptado que cualquier componente que comprenda metal y caucho unidos entre sí puede experimentar unas tremendas fuerzas. Por lo tanto, es deseable proporcionar una unión entre el metal y el caucho que pueda soportar unas fuerzas significativas, tales como presiones de compresión o de extensión, incluyendo choques, sin que el metal o el caucho se separen entre sí. Existen otras muchas aplicaciones de unión de caucho a un metal, incluyendo la producción de neumáticos, en la que los refuerzos internos de alambre del neumático están unidos al caucho del neumático. Las composiciones de la técnica anterior se analizan a continuación.

45 Los materiales de composite reforzados con fibra de vidrio consisten en fibras de vidrio de alta resistencia incluidas en una matriz. Por ejemplo, el hormigón reforzado con fibra de vidrio comprende fibras de vidrio incluidas en una matriz basada en cemento, y pueden hallar utilidad en edificios y otras construcciones de estructuras. De forma análoga, el plástico reforzado con vidrio comprende fibras de vidrio incluidas en un material plástico. Los plásticos reforzados con vidrio son unos materiales muy versátiles que combinan proporcionar unos materiales muy ligeros con un comportamiento muy resistente. Los plásticos reforzados con vidrio hallan utilidad en una diversidad de áreas diferentes, desde la ingeniería de estructuras hasta las telecomunicaciones.

50 La unión de un elastómero a vidrio proporciona un medio atractivo mediante el cual puede combinarse la resistencia estructural del vidrio con las propiedades elastoméricas del elastómero/caucho. Se han usado fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio, como material de refuerzo para artículos de caucho, tales como cinturones de caucho, neumáticos y mangueras. En particular, las fibras de vidrio se han empleado para reforzar las correas de distribución en automoción, en las que es necesaria la transferencia síncrona de la potencia desde el cigüeñal al árbol de levas suspendido sin ninguna pérdida de inercia.

60 Tradicionalmente, dichos composites de cordones de vidrio se fabrican mediante el recubrimiento de filamentos individuales de hilos de vidrio con unos recubrimientos especializados, tales como formulaciones de látex de formaldehído resorcinol ("RFL"). Los productos convencionales de unión de caucho con metal se emplean por lo tanto para unir el látex de RFL al caucho a través de una etapa de vulcanización.

65 La tecnología tradicional de unión entre caucho y metal incorpora un sistema en dos etapas, en el que en una primera etapa se aplica un imprimador, y a continuación en una segunda etapa se aplica un curable mejorado, por ejemplo, una composición adhesiva. El imprimador consiste habitualmente en soluciones o suspensiones de caucho

clorado y resinas fenólicas que contienen grupos reactivos, y también pigmentos tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, negro de carbón, etc. El imprimador se aplica generalmente en forma de una capa fina sobre una superficie tratada (limpia) de un componente metálico, tal como un componente de acero tratado, por ejemplo, un componente que ha sido tratado con chorro de arena o químicamente.

La composición curable mejorada consiste habitualmente en un amplio abanico de materiales de caucho y reticuladores. Estos incluyen, pero no están restringidos a, cauchos clorados y bromoclorados, compuestos aromáticos de nitrosobenceno y bismaleimida como reticuladores, xileno, percloroetileno y etilbenceno como disolventes, y también algunas sales de plomo o de cinc. La capa de la composición curable mejorada es generalmente la unión entre el metal imprimado y el caucho. Otros reticuladores que han sido empleados en la tecnología de unión entre caucho y metal son compuestos de nitroso aromático, tales como p-dinitrosobenceno.

Existen muchas formulaciones para la unión entre caucho y metal. Por ejemplo, se han usado silanos como inhibidores de la corrosión y como promotores de la adhesión en la unión entre caucho y metal. La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos nº 2009/0181248 desvela soluciones de silano sustancialmente hidrolizado, por ejemplo, bis(trimetoxipropil)amina y bis(trietoxipropil)tetrasulfuro, para su uso en una composición de unión de caucho y metal. El amino silano y el sulfuro silano están formulados en una proporción de 1:3 respectivamente, en una solución de etanol/agua.

La Publicación de Patente Internacional nº WO2004/078867 a favor de Lord Corporation describe una composición curable mejorada basada en un único recubrimiento con disolvente diseñada para unir elastómeros termoplásticos que contienen un aducto de alcoxi silano/uretano y un polímero clorado. Los métodos de síntesis y de formulación se describen en este documento patente. La Patente de Estados Unidos nº 4.031.120 a favor de Lord Corporation describe una composición que comprende un organosilano funcional de isocianato, junto con un poliisocianato y un compuesto nitroso aromático. El sistema resultante se describe como una composición curable mejorada de una capa para la unión de una diversidad de materiales elastoméricos a metales y otros sustratos.

La Patente de Canadá nº 1.087.774 describe una composición para su uso en la producción de materiales de composite de caucho. La composición desvela una composición de parte única que comprende un polímero vulcanizable, un compuesto nitroso aromático discreto y ácidos fosfónicos orgánicos discretos (y los ésteres parciales de los mismos). De forma problemática, el componente de nitrosobenceno tóxico está formulado libremente en la composición.

La Publicación de Patente del Reino Unido nº GB 2.083.0011 describe complejos de sílice/azufre que se preparan mediante la molienda y la mezcla íntima de azufre y sílice. La Publicación de Patente de Alemania nº DE 2553256 describe procesos para mejorar la adhesión de cauchos a otros sustratos usando materiales de azufre. El resumen en inglés de la Publicación de Patente Japonesa nº JP59161451 describe un complejo de azufre, del que se dice que mejora los problemas de quemado superficial o de eflorescencia durante un proceso de vulcanización comprende azufre adsorbido en grafito, negro de carbón, blanco de carbón o zeolitas.

Generalmente, es deseable que la unión se consiga durante una etapa de vulcanización como un moldeo por compresión, un moldeo por transferencia, un moldeo por inyección y un calentamiento en el autoclave, por ejemplo, con vapor de agua o aire caliente. Por ejemplo, puede inyectarse un caucho semisólido en un molde. El caucho semisólido es a continuación reticulado en un caucho totalmente curado, y la unión con el sustrato se forma al mismo tiempo.

Algunas características del sistema de curado son deseables. Estas incluyen facilidad de procesado, estabilidad (por ejemplo, evitar la sedimentación), facilidad de aplicación, secado rápido (para permitir la manipulación sin incrustaciones), unas buenas propiedades de humectación y una buena resistencia de curado. El curado debe conseguirse independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado, y también independientemente del tipo de sustrato. Se apreciará que algunos cauchos son materiales mixtos, y consecuentemente es deseable que se consiga un buen curado con dichos materiales mixtos. Un curado adecuadamente coherente se consigue con diversos parámetros del proceso.

Los peróxidos se han usado como curativos en la fabricación de caucho. Sin embargo, el curado con peróxido tiende a dar como resultado unas propiedades de tracción y de rasgado peores, incompatibilidad con los antioxidantes usados en el proceso, y son caros de usar. Los óxidos metálicos se usan para curar neoprenos. Sin embargo, son caros de usar y el desecho de metal asociado no es deseable. Las resinas de formaldehído fenol se han usado para curar caucho de butilo. Sin embargo, se forma alcohol como subproducto. Esto es indeseable. Las resinas de formaldehído fenol también tienen una vida útil limitada.

A pesar del estado de la técnica, sería deseable proporcionar composiciones mejoradas para unir sustratos poliméricos a una diversidad de sustratos (tales como metales, vidrio, cuarzo, etc.) que pongan remedio a algunas o todas las deficiencias conocidas y/o proporcionen alternativas a las tecnologías existentes, de forma que los consumidores tengan más posibilidades entre las que elegir. Sería útil también proporcionar composiciones mejoradas para su uso en procesos de vulcanización. Sería particularmente deseable proporcionar un abanico de

composiciones mejoradas que proporcionen una unión que sea más resistente a las tensiones de unión que las composiciones existentes. En particular, son deseables composiciones que mejoren la resistencia de la unión con el tiempo en ciertas aplicaciones, por ejemplo, en aplicaciones que implican elevadas temperaturas y/o presiones, y en particular en aplicaciones en las que puede haber presente humedad. Por lo tanto, sería deseable proporcionar una diversidad de composiciones curables mejoradas, que sean adecuadas para su uso en una amplia variedad de aplicaciones, y que proporcionen una duración de la unión aumentada, particularmente para las aplicaciones que requieren unas condiciones operativas duras.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un nuevo componente para su uso en composiciones de vulcanización y/o de unión. La presente invención se refiere a un material particulado que comprende:

- (i) un material portador sólido, y
- (ii) un compuesto nitroso y/o una oxima aromática como compuesto precursor de nitroso

en el que dicho compuesto nitroso y/o dicho compuesto precursor de nitroso está unido covalentemente al material portador sólido, y en el que el material portador sólido es un material silíceo y/o el material portador particulado es sílice particulada.

El término precursor de nitroso se refiere a cualquier compuesto que sea susceptible de ser transformado directamente en un compuesto que comprende al menos un grupo nitroso. Adecuadamente, el precursor de nitroso es una oxima aromática.

El material portador sólido puede ser un portador sólido que comprenda uno o más grupos hidroxilo a través de los cuales el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso está unido covalentemente al material portador.

La presente invención aborda la necesidad de materiales alternativos para su uso en la fabricación de caucho o en aplicaciones de unión de caucho. La invención también aborda la necesidad de mejorar los tiempos de curado en las aplicaciones de vulcanización del caucho. Los materiales de la invención sustituyen a otros componentes que son considerados indeseables. Por ejemplo, pueden usarse para sustituir componentes nocivos y/o reactivos, tales como acelerantes de los agentes de vulcanización. Dichos componentes están cada vez más en el punto de mira medioambiental y con controles más estrictos.

El material portador particulado se selecciona entre el grupo que consiste en materiales silíceos, incluyendo la sílice.

Los materiales silíceos se definen como aquellos que tienen un contenido en sílice en una cantidad de desde el 10 % en peso hasta el 90 % en peso, preferentemente en una cantidad mayor del 30 % en peso, basado en el peso total del material silíceo.

El material portador particulado es sílice particulada. Este es un componente eficaz y fácil de usar/manipular.

El portador particulado puede estar en forma de nanopartículas, por ejemplo, nanopartículas de materiales silíceos, tales como nanopartículas de sílice. Son deseables partículas pequeñas, ya que facilitan la administración del nitroso o del compuesto precursor de nitroso a un área objetivo deseada, por ejemplo, próximo a una línea de unión. El componente de la invención no afecta perjudicialmente a la unión/elastómero formado.

Según se usa en la presente invención, el término nanopartículas se refiere a un material particulado que tiene un tamaño medio de partícula de entre 10 nm y 500 µm. Según se usa en el presente documento, el término "tamaño medio de partícula" se refiere a un valor mediano de la distribución de tamaños (D_{50}). El valor D_{50} de la curva de distribución acumulada en volumen es el volumen al cual el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro menor de dicho valor. El tamaño medio de partícula en volumen o valor D_{50} se mide en la presente invención a través de una dispersión dinámica de la luz (DLS).

El tamaño medio de partícula del material portador particulado puede ser de entre 10 nm y 500 µm, por ejemplo, de entre 100 nm y 200 µm, tal como de entre 100 nm y 1.000 nm, incluyendo de entre 200 nm y 1.000 nm.

El compuesto nitroso o precursor de nitroso puede estar unido covalentemente al material portador sólido a través del átomo de oxígeno de uno o más grupos que contienen una fracción Si-O. Esto proporciona una forma eficaz de asegurar que el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso permanece unido covalentemente.

El nitroso o el compuesto precursor de nitroso puede estar unido al material portador sólido a través de uno o más de los átomos de oxígeno de uno o más grupos, por ejemplo, los átomos de oxígeno de una fracción que tiene al menos un grupo -Si(OR)₂O- en el que cada R se selecciona independientemente entre el grupo de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂; y está opcionalmente sustituido con al menos uno de -OH, amino, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀. Esto proporciona

múltiples enlaces desde un único grupo al portador, y por lo tanto es una forma eficaz de fijar el compuesto nitroso o precursor de nitroso.

El compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso puede ser unido al material portador particulado mediante la hidrólisis de al menos un grupo alcoxi silano C_1-C_{10} , adecuadamente un grupo alcoxi silano C_1-C_3 , proporcionando así un método fácil de unión.

El compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso puede ser unido al material portador sólido mediante una reacción de condensación.

El material portador particulado puede formarse *in situ*, por ejemplo, el material portador sólido puede formarse en el mismo recipiente de reacción y/o al mismo tiempo que el compuesto nitroso o precursor de nitroso es unido al mismo.

El material portador particulado puede formarse *in situ*, por ejemplo, el material portador sólido puede formarse en el mismo recipiente de reacción con una unión sustancialmente simultánea del compuesto nitroso o precursor de nitroso al mismo.

El material portador sólido puede comprender nanopartículas de sílice que pueden formarse *in situ*.

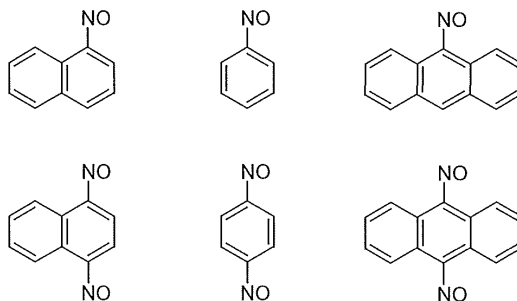
El material portador sólido puede formarse *in situ*. El material portador sólido se selecciona entre el grupo que consiste en materiales silíceos, por ejemplo, sílice. Las nanopartículas de sílice del portador particulado pueden formarse a partir de tetraalquilortosilicatos, tales como el tetraetilortosilicato (TEOS).

Adecuadamente, el compuesto nitroso puede ser una molécula de nitrososilano.

La partícula portadora, por ejemplo, una partícula de sílice de la invención, es un portador seguro para una molécula que comprende una funcionalidad nitroso (o precursor de nitroso). El nuevo componente de la invención puede ser utilizado en un proceso para el curado del caucho, o en un proceso para la unión del caucho a un sustrato. Consecuentemente, los materiales de la invención pueden usarse en la fabricación de todos los sustratos que contienen caucho, pero también como un aditivo en la unión del caucho a un sustrato.

El azufre es el agente de vulcanización usado más habitualmente. Tiene tendencia a eflorescer. Esa característica no es mostrada por los materiales de la presente invención. Consecuentemente, el material particulado, por ejemplo, la partícula de sílice portadora del nitroso (o precursor de nitroso), puede usarse junto con azufre u otros acelerantes o agentes de vulcanización para optimizar la velocidad de curado.

En el contexto de esta memoria descriptiva, debe apreciarse que el término fracción de nitroso aromático se refiere a una fracción aromática que tiene al menos un grupo nitroso. De forma análoga, el término fracción de precursor de nitroso aromático se refiere a cualquier compuesto que sea susceptible de ser transformado en una fracción de nitroso aromático con al menos un grupo nitroso. Algunos precursores nitrosos aromáticos adecuados incluyen las oximas. El término aromático comprende anillos aromáticos tanto condensados como no condensados. Por ejemplo, una selección no limitante de fracciones de nitroso aromático condensadas y no condensadas englobadas por la presente invención se detallan a continuación:



Como apreciará una persona experta en la materia, los compuestos nitrosos o las estructuras divulgadas más arriba pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_2-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , aralquilo C_3-C_{20} , alcarilo C_3-C_{20} , arilamina C_4-C_{20} , arilnitroso C_4-C_{20} , ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de las composiciones.

La al menos una fracción seleccionada entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático y combinaciones de los mismos puede seleccionarse entre un nitrosobenceno o un precursor de nitrosobenceno o combinaciones de los mismos.

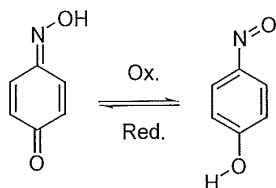
Deseablemente, el compuesto nitrosobenceno puede ser un compuesto mononitrosobenceno, un compuesto dinitrosobenceno o combinaciones de los mismos. El compuesto nitroso aromático se selecciona entre el grupo que consiste en m-dinitrosobenceno, p-dinitrosobenceno, m-dinitroso-naftaleno, p-dinitroso-naftaleno, 2,5-dinitroso-p-cimemo, 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.

En algunas realizaciones de la presente invención el compuesto nitroso puede generarse *in situ* a partir de un compuesto precursor de nitroso.

Como también apreciará una persona experta en la materia, los compuestos nitrosos o los compuestos precursores de nitroso pueden estar sustituidos, por ejemplo, con un grupo conector, de tal forma que sea posible dicha unión al material portador particulado.

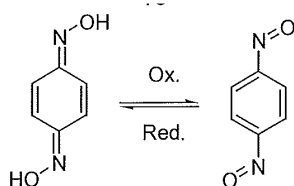
En algunas realizaciones de la presente invención, el compuesto nitroso puede comprender un grupo hidroxilo, por ejemplo, un compuesto nitroso puede ser un fenol nitroso, ligado al material portador particulado.

Deseablemente, las composiciones de la presente invención pueden hallar utilidad en la unión de un sustrato a un caucho natural o sintético. Por ejemplo, las composiciones pueden usarse en aplicaciones en las que se requiere la unión de un metal a un caucho natural o sintético. En particular, las composiciones mejoradas de la presente invención proporcionan la generación *in situ* de una fracción de nitrosobenceno o de una fracción de dinitrosobenceno. Por ejemplo, para conseguir una buena unión, puede ser deseable que el compuesto reaccione *in situ* para formar una fracción aromática de nitroso que comprende un grupo hidroxilo. La fracción aromática de nitroso que comprende un grupo hidroxilo puede ser una fracción de para-nitrososfenol. La fracción fenólica presente puede ayudar a anclar la fracción de para-nitrososfenol a la superficie del metal. El para-nitrososfenol puede generarse *in situ* a partir de la oxidación de la quinona mono-oxima, según se muestra a continuación con fines informativos:



Como apreciará una persona experta en la materia, las referencias a nitrosobenceno y a fracciones precursoras de nitrosobenceno incluyen nitrosobenceno y fracciones precursoras de nitrosobenceno que pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₅-C₂₀, alcarilo C₅-C₂₀, arilamina C₄-C₂₀, arilnitroso C₄-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya ninguna interferencia con la generación de una fracción de nitrosobenceno *in situ*. Se apreciará que el precursor de nitrosobenceno puede formar una estructura de nitrosobenceno *in situ*. El precursor de nitrosobenceno puede ser una oxima aromática, por ejemplo, al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima o combinaciones de las mismas. Deseablemente, el compuesto precursor de 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 los mismos. La lista anterior sirve como un ejemplo generalizado únicamente, y son posibles otras aril oximas y dioximas, y están englobadas por la presente invención. Deseablemente, el precursor de nitrosobenceno comprende p-benzoquinona oxima o p-benzoquinona dioxima (QDO). La QDO se usa generalmente como agente vulcanizante para el EPDM (monómero de etileno-propilendieno) para mejorar la resistencia al calor. También se usa como un promotor de la adhesión del caucho al metal y como agente de curado. Se ha averiguado que dichas estructuras ayudan a la formación de enlaces deseables.

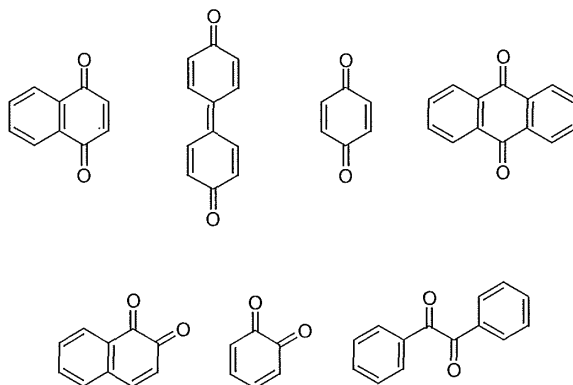
A continuación se muestra un esquema general para la oxidación de la quinona dioxima en las especies de dinitrosobenceno usando un oxidante, tal como el peróxido de benzoílo (BPO), con fines informativos:



El al menos un compuesto precursor de nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el

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

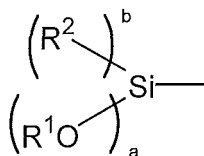
- 5 Por ejemplo, la fracción del precursor de nitroso aromático puede ser la mono- o la dioxima de un compuesto seleccionado entre:



- 10 Como apreciará una persona experta en la materia, las estructuras de dicetona divulgadas anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces, por ejemplo, con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₅-C₂₀, alcarilo C₅-C₂₀, arilamina C₄-C₂₀, arilnitroso C₄-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de las composiciones, por ejemplo, con la generación de un compuesto nitroso aromático *in situ*.

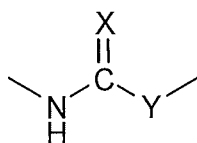
- 15 Como apreciará una persona experta en la materia, las referencias a nitrosobenceno y a fracciones precursoras de nitrosobenceno incluyen nitrosobenceno y fracciones precursoras de nitrosobenceno que pueden estar opcionalmente sustituidas una o más veces con al menos uno de alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₅-C₂₀, alcarilo C₅-C₂₀, arilamina C₄-C₂₀, arilnitroso C₄-C₂₀, ciano, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos. Dichas sustituciones son posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya ninguna interferencia con la generación de una fracción de nitrosobenceno *in situ*.

- 25 Adecuadamente, los anteriormente mencionados compuestos de nitrososilano pueden tener una fracción de alcoxi silano de la estructura general:



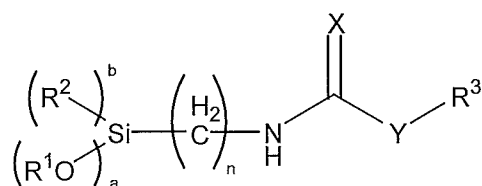
- 30 en la que a es desde 1 hasta 3, b es desde 0 hasta 2, con la condición de que a + b = 3; cada R¹ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄ y en la que cuando a ≥ 1 al menos un R¹ no es hidrógeno; y cada R²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

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



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

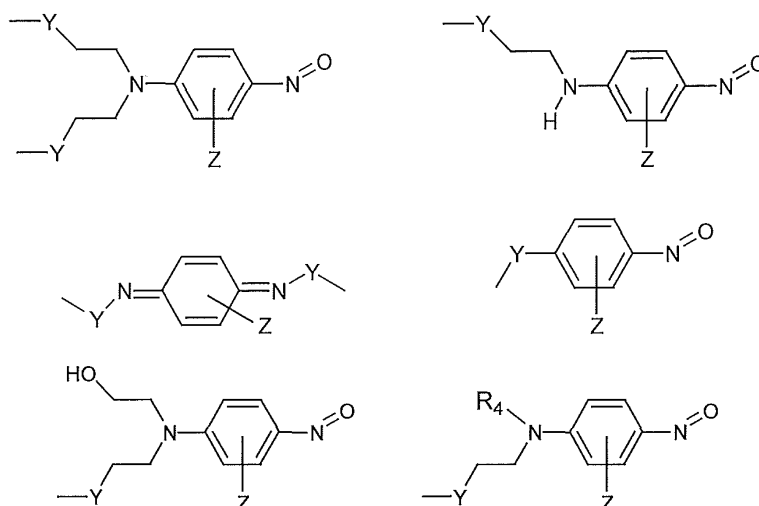
La estructura general de los compuestos se muestra a continuación:



en la que n es desde 1 hasta 20; a es desde 1 hasta 3, b es desde 0 hasta 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; 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 una fracción que comprende nitrosobenceno, quinona oxima o quinona dioxima. R³ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (en la que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en la que x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, 'a' puede ser 3 y R³ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno.

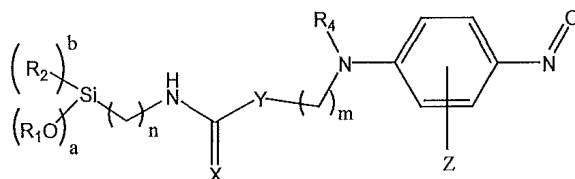
Las estructuras para R³, que muestran el enlace a través de 'Y', pueden incluir:



en las que R₄ puede ser desde C₁ hasta C₁₀; y

Z indica que los anillos de las estructuras anteriores pueden estar opcionalmente mono-, di-, tri- o tetrasustituídos con el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, aralquilo C₅-C₂₀, alcarilo C₅-C₂₀, arilamina C₄-C₂₀, arilnitroso C₄-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en las que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya ninguna interferencia con la generación de un compuesto nitrosobenceno *in situ*.

Adecuadamente, el compuesto nitroso 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 hay presente al menos un grupo alcoxi; R¹ puede seleccionarse 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 puede seleccionarse 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;

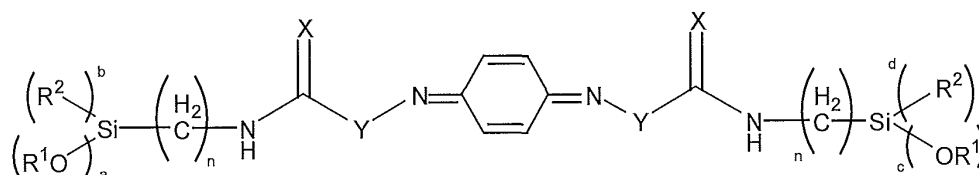
Y puede ser -O, -S o -NH;

R₄ puede ser desde C₁ hasta 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 C₅-C₂₀, alcarilo C₅-C₂₀, arilamina C₄-C₂₀, arilnitroso C₄-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y además en las que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de una composición de unión que comprende el compuesto.

R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₃-C₂₄. R¹ puede seleccionarse 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 puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser NH y 'a' puede ser 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, 'a' puede ser 3 y R₄ puede ser desde C₁ hasta C₁₀.

Deseablemente, el precursor de nitroso de la presente invención puede 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 hay presente al menos un grupo alcoxi;

c puede ser igual que 'a' o entre 1 y 3; d puede ser igual que 'b' o entre 1 y 3;

R¹ puede seleccionarse 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;

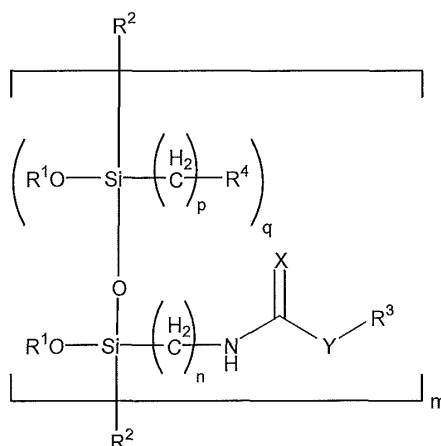
R² puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄;

X puede ser O o S; y

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

R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y 'a' puede ser 3. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (en la que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y 'a' es 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y 'a' puede ser 3. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en la que x = 1) y 'a' puede ser 3. R¹ puede seleccionarse 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 nitroso o el compuesto precursor de nitroso que se va a unir al material portador de la presente invención puede ser un compuesto oligomérico o co-oligomérico de la 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 puede seleccionarse entre H, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, y preferentemente entre alquilo C₁-C₄;

R² puede seleccionarse entre OR¹, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, y en la que cuando R² = OR¹ al menos un R¹ no es hidrógeno;

R₄ puede seleccionarse 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;

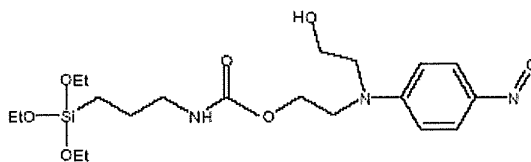
Y puede ser -O-, -S o -NH_x (en la que x = 1 o 2); y

5 R³ puede ser una fracción que comprende nitroso aromático, o un precursor de nitroso aromático según se define en el presente documento.

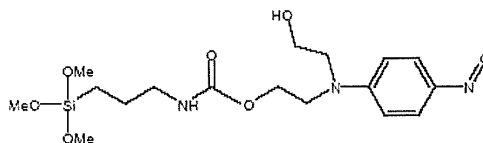
R³ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima.

10 R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ y R² puede ser OR¹. X puede ser O. Y puede ser O o -NH_x (en la que x = 1). Y puede ser O. X e Y pueden ser O. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O y R² puede ser OR¹. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O y R² puede ser OR¹. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser -NH_x (en la que x = 1) y R² puede ser OR¹. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R² puede ser OR¹ y R³ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R² puede ser OR¹, R³ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno, q puede ser 0 y m puede ser ≥ 2. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₄, X puede ser O, Y puede ser O, n puede ser 3, R² puede ser OR¹, R³ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno, q puede ser 0, m puede ser ≥ 2, y R⁴ puede ser vinilo o éster.

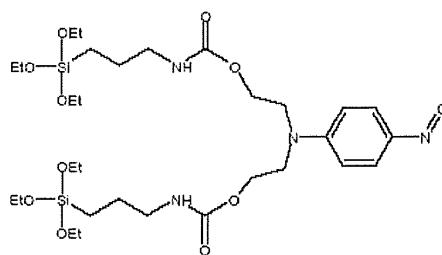
20 Algunos ejemplos específicos de los compuestos de nitrososilano mencionados anteriormente pueden incluir los siguientes:



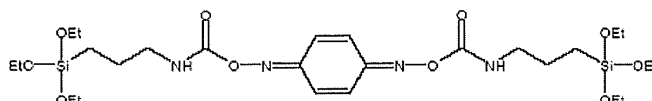
(A)



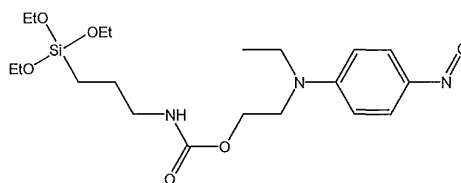
(B)



(C)

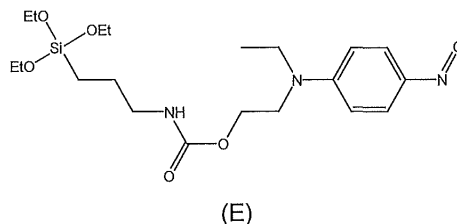


(D)

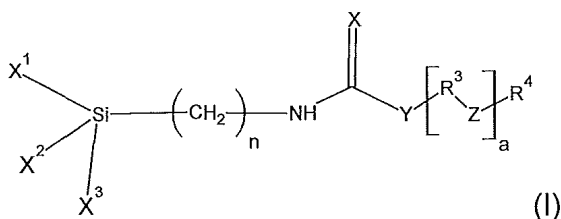


(E)

Deseablemente, el componente nitroso de la presente invención puede ser el siguiente compuesto:



- 5 En una realización la presente invención comprende un material particulado, que se forma mediante la reacción del material portador sólido con un compuesto nitroso y/o un compuesto precursor de nitroso de fórmula general (I):



- 10 en la que n es entre 1 y 20;
 X es O o S;
 Y es O, S, NH o N(R³);
 a es 0 o 1;
 cada R³ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂;
 15 Z se selecciona entre el grupo que consiste en: -CH₂-, O, S, NH, NR³; y
 R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en: nitrosobenceno, quinona oxima y quinona dioxima;
 en la que cada uno de R³ y R⁴ están opcionalmente sustituidos con al menos uno de -OH, amino, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀; y en la que,
 20 X¹, X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en: hidrógeno, hidroxilo, -NH₂, -NHR³, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, alcoxi C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, arilo C₅-C₁₂, ariloxi C₅-C₁₀;
 estando cada grupo opcionalmente sustituido con al menos uno de -OH, -NH₂, alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅;

- 25 siempre que al menos uno de X¹, X² y X³ permita la unión covalente del compuesto nitroso y/o del compuesto precursor de nitroso de fórmula general (I) al material portador sólido.

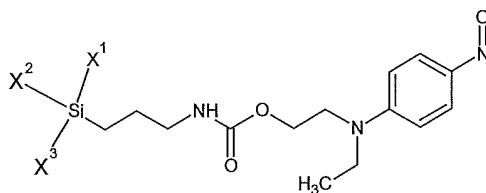
- La persona experta apreciará que la unión covalente del compuesto nitroso y/o del compuesto precursor de nitroso al material particulado sólido puede ser a través de al menos uno de X¹, X² o X³ o mediante el desplazamiento de al menos uno de X¹, X² o X³. Por ejemplo, si X¹ es -OEt, el material particulado puede formarse a través de la reacción
 30 del compuesto nitroso y/o del compuesto precursor de nitroso con una nanopartícula de sílice, en la que un -OH de la superficie de la nanopartícula de sílice desplaza el grupo X¹ (OEt). Alternativamente, si X¹ es un grupo alquilo con un grupo hidroxilo terminal, por ejemplo, -CH₂CH₂OH, el material particulado puede formarse a través de una reacción de condensación entre el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso con una nanopartícula de sílice, en la que la unión covalente es a través del átomo de oxígeno del grupo X¹.

- 35 En otra realización, el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (I); en la que X³ es hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

- 40 En otra realización más, el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (I); en la que X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo de hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

- En otra realización adicional más, el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (I); en la que X¹, X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo de hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

- 45 En otra realización de la presente invención, el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (II):



en la que:

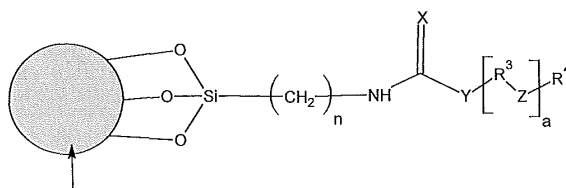
- 5 X¹, X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en: hidrógeno, hidroxilo, -NH₂, -NHR³, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, alcoxi C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, arilo C₅-C₁₂, arilo C₅-C₁₀; estando cada grupo opcionalmente sustituido con al menos uno de -OH, -NH₂, alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅; siempre que al menos uno de X¹, X² y X³ permita la unión covalente del compuesto nitroso y/o del compuesto precursor de nitroso de fórmula general (I) al material portador sólido.

10 En otra realización el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (II); en la que X³ es un hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

15 En otra realización adicional más, el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (I); en la que X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo de hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

En otra realización adicional más, el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso tienen la fórmula general (II); en la que X¹, X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo de hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

20 En otra realización la presente invención comprende un material particulado con la fórmula general (III):



Portador material sólido (III)

25 en la que n es entre 1 y 20;

X es O o S;

Y es O, S, NH, o N(R³);

a es 0 o 1;

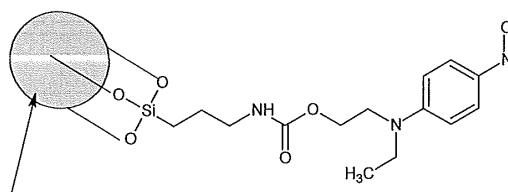
30 cada R³ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂;

Z se selecciona entre el grupo que consiste en: -CH₂-, O, S, NH, NR³; y

R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en: nitrosobenceno, quinona oxima y quinona dioxima;

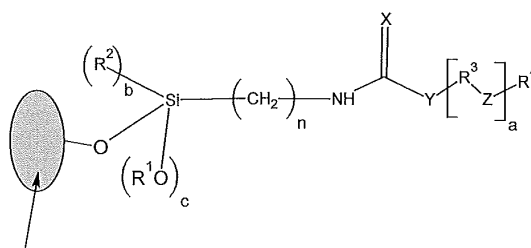
35 en la que cada uno de R³ y R⁴ están opcionalmente sustituidos con al menos uno de -OH, amino, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀.

En otra realización la presente invención comprende un material particulado con la fórmula general (IV):



Portador material sólido (IV)

En otra realización la presente invención comprende un material particulado de fórmula general (V):



Portador material sólido (V)

en la que n es entre 1 y 20;

c es entre 1 y 2, b es entre 0 y 1, con la condición de que b + c = 2;

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 c > 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, NH o N(R³);

a es 0 o 1;

cada R³ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂;

Z se selecciona entre el grupo que consiste en: -CH₂-, O, S, NH, NR³; y

R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en: nitrosobenceno, quinona oxima y quinona dioxima;

en la que cada uno de R³ y R⁴ están opcionalmente sustituidos con al menos uno de -OH, -NH₂, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀.

La presente invención proporciona un nuevo componente para su uso en composiciones de vulcanización y/o de unión.

Algunas realizaciones de la presente invención comprenden composiciones que comprenden un material portador particulado al que está unido un compuesto nitroso o precursor de nitroso.

Una realización de la presente invención proporciona una composición curable que comprende:

- (a) un material particulado al que está unido un nitroso y/o un precursor de nitroso; y
- (b) uno o más componentes reactivos que se curan tras la exposición a las condiciones adecuadas.

El término "componentes reactivos que se curan tras la exposición a las condiciones adecuadas", según se usa en el presente documento, se refiere a monómeros, oligómeros o polímeros hechos a partir de resinas naturales o sintéticas, modificadas o no modificadas, que no están totalmente curadas ni/o reticuladas, por ejemplo, que son susceptibles de ser curadas y/o reticuladas adicionalmente mediante la exposición de dichos componentes reactivos a unas condiciones adecuadas, tales como calor.

Algunos ejemplos de componentes reactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres de cianato, acrilatos, metacrilatos, en sus formas monoméricas, oligoméricas o poliméricas; resinas epoxi, resinas de maleimida, poliuretanos, resinas funcionalizadas con hidroxilo tales como polivinil butiral (PVB), acetato butirato de celulosa (CAB), resinas fenólicas y combinaciones de las mismas.

En una realización preferida los "componentes reactivos que se curan tras la exposición a las condiciones adecuadas" significan componentes poliméricos reticulables (por ejemplo, un material elastomérico, tal como caucho sin curar), que se curan tras la exposición al calor, mediante lo cual la aplicación de calor da como resultado un aumento en la reticulación, que tiene el efecto de aumentar el peso molecular del polímero. Preferiblemente, estos componentes se reticulan a unas temperaturas mayores de 50 °C.

Tradicionalmente, los componentes reactivos pueden ser usados junto con componentes aditivos, que facilitan el curado o la reacción de reticulación de dichos componentes reactivos. Algunos ejemplos de componentes aditivos incluyen alcoxi silanos y compuestos nitrosos aromáticos o compuestos precursores (algunos ejemplos de estos componentes y de las composiciones se divulgan en la publicación Internacional WO 2011/029752).

Dichos componentes aditivos están cada vez más en el punto de mira medioambiental y con controles más estrictos.

La presente invención aborda muchos de estos problemas y proporciona un agente de reticulación alternativo deseable.

Las estructuras de nitroso son reconocidas en la materia por ayudar a la formación de enlaces deseables con sustratos poliméricos, tales como sustratos elastoméricos. Las condiciones de curado de estos compuestos se describen en el presente documento.

5 Un aspecto de la presente invención, que comprende un material portador particulado al que está unido un compuesto nitroso o precursor de nitroso, proporciona una alternativa viable a algunos aditivos tradicionales, tales como peróxidos u óxidos metálicos, que en los últimos años están en el punto de mira medioambiental.

10 En la composición de la invención mejorada descrita anteriormente, el compuesto que comprende la al menos una fracción de alcoxi silano y la al menos una fracción seleccionada entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático (denominado también nitrososilano) puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el 20 % p/p de la composición total. Adecuadamente, el al menos un compuesto precursor de nitroso aromático puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el 15 % p/p, por ejemplo, de entre el 4 y el 12 % p/p. Deseablemente, el al menos un compuesto precursor de nitroso aromático puede estar presente en el 6 % p/p de la composición total.

15 La invención también proporciona una composición para la unión de un material elastomérico, tal como un material de caucho, a un sustrato, composición que comprende:

- (a) un material portador particulado al que está unido un compuesto nitroso o precursor de nitroso; y
- 20 (b) un polímero que tiene un grupo funcional hidroxilo.

Algunos polímeros adecuados que tienen un grupo funcional hidroxilo incluyen: Mowital B60H (polivinil butiral) o Eastman CAB 381-20 (acetato butirato de celulosa).

25 Algunas realizaciones de la presente invención pueden contener en la composición aditivos convencionales tales como agentes de relleno, pigmentos, estabilizantes, capturadores de humedad, negros de carbón (ácidos o básicos), sílice etc., siempre que dichos aditivos no interfieran en el curado eficaz de las composiciones.

30 La invención también proporciona una composición para la reticulación de un material elastomérico tal, como un material de caucho, para formar un producto elastomérico, composición que comprende:

- (a) un material particulado al que está unido un compuesto nitroso o precursor de nitroso; y
- (b) un material curable para el curado para formar un elastómero.

35 Según se usa en el presente documento, los términos "elastómero", "sustrato elastomérico" o "material elastomérico" se usan de forma intercambiable en la presente invención. Los términos se refieren preferentemente a un material que puede experimentar un alargamiento y luego vuelve a su tamaño aproximadamente original tras liberación de la fuerza de alargamiento del material. Más preferentemente, el sustrato elastomérico tiene un endurecimiento permanente de menos del 50 %, tal como de menos del 30 % o de menos del 10 %, después de un minuto cuando se recupera de una tensión del 100 % aplicada durante un minuto a una temperatura de 22 °C.

40 En una realización, el elastómero o el sustrato elastomérico puede seleccionarse entre cauchos naturales o sintéticos, en la que las composiciones curables mejoradas de la presente invención son particularmente adecuadas para la unión de cauchos polares, 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-C₁₀₀₀₀₀₀, tal como un polímero C₂-C₁₀₀₀₀. Otros polímeros adecuados incluyen aquellos capaces de reaccionar con grupos nitroso de forma que se proporcionen reticulaciones entre los mismos. Dicha reacción produce una diversidad 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 cuando el grupo nitroso está en el interior de una estructura molecular.

45 Adecuadamente, las composiciones mejoradas de la invención también pueden usarse en una aplicación de vulcanización, así como en la unión de sustratos poliméricos, tales como sustrato elastoméricos, a cualquiera de una gran diversidad 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 modificados, madera, metal, vidrio u otros sustratos hidroxilados. Las composiciones mejoradas de la invención mejoran la adhesión proporcionada por las composiciones conocidas, mediante lo cual la duración de la unión entre el sustrato se mejora como resultado de la presencia del material portador particulado al que está unido un compuesto nitroso o precursor de nitroso.

60 En los ejemplos que utilizan un elastomérico, tales como un sustrato de caucho, el elastómero puede ser vulcanizado o reticulado antes de la unión al segundo sustrato.

Alternativamente, el sustrato elastomérico puede ser vulcanizado o reticulado simultáneamente con la unión al segundo sustrato. El segundo sustrato puede ser un metal. El compuesto nitroso aromático de la composición de la presente invención puede quedar anclado al sustrato elastomérico.

Durante la polimerización, los grupos nitroso de los compuestos de la composición pueden reaccionar con polímeros, en particular un polímero con una funcionalidad dieno o alílica en el interior de la cadena del polímero. La reacción de un grupo nitroso y de un grupo alílico en el polímero se produce a través de una reacción de alder-eno. Dicha reacción produce una diversidad de reticulaciones, por ejemplo, entre el grupo nitroso y un material elastomérico.

Adecuadamente, la composición mejorada de la invención también puede ser usada para la unión de 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.

Alternativamente, las composiciones mejoradas pueden ser aplicadas a un metal o a una superficie hidroxilada. Esto significa que es posible tanto la aplicación a un sustrato polimérico, tal como un caucho o un metal o un sustrato de vidrio, como a cauchos sin vulcanizar. Por lo tanto, un sustrato de caucho puede ser vulcanizado o reticulado antes de la unión al metal o a la superficie hidroxilada. El sustrato de caucho puede ser vulcanizado o reticulado simultáneamente con la unión a la superficie del metal.

El sistema de curado debe cumplir algunos requisitos con objeto de permitir que sea empleado con éxito en un entorno de producción. Por ejemplo, el sistema de curado debe ser fácil de procesar. Esto significa que debería ser estable durante su uso. Los problemas de las composiciones anteriores han incluido una tendencia a sedimentar. Consecuentemente, es deseable que el sistema de curado tenga una baja tendencia a sedimentar.

Adicionalmente, el sistema de curado debería ser fácil de aplicar. Por ejemplo, debería ser conveniente de aplicar mediante cualquier sistema de dispensación adecuado. También es deseable que se seque rápidamente, de forma que los componentes puedan ser manipulados sin que el material aplicado se desprenda y/o sin incrustaciones en el equipo de producción. También es deseable que el sistema de curado muestre unas buenas propiedades de humectación para facilitar la aplicación y la extensión, por ejemplo.

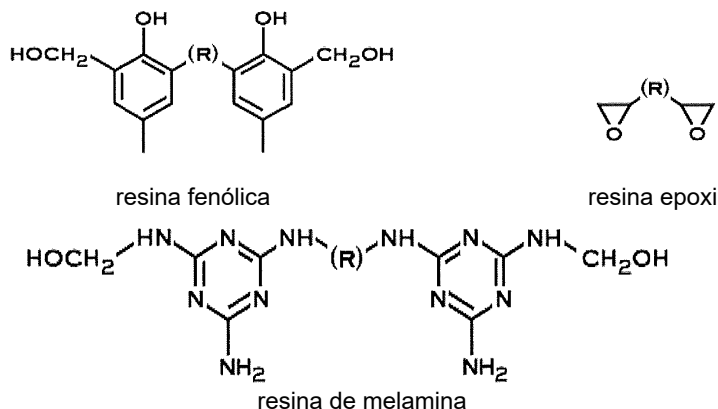
También es deseable que tengan unas buenas resistencias de curado. Este curado debería conseguirse independientemente del tipo de elastómero (caucho) empleado, y también independientemente del tipo de sustrato. Se apreciará que algunos cauchos son materiales mixtos, y consecuentemente es deseable que se consiga un buen curado con dichos materiales mixtos. Adecuadamente, se consigue un curado coherente con diversos parámetros del proceso.

Es deseable que las uniones, y en particular las uniones de sustrato/metal, tales como una junta de caucho/metal, sean duraderas bajo una alta presión e incluso si son expuestas a una atmósfera agresiva, por ejemplo, un líquido caliente como en forma de un aceite. Las uniones también deben ser duraderas frente a unas tensiones mecánicas relativamente altas, en unas condiciones que impliquen cualquiera de alta presión, temperatura y/o humedad.

Las composiciones mejoradas de la invención pueden ser fácilmente aplicadas en la interfase entre el polímero y el sustrato, y pueden ayudar a desarrollar unas uniones fuertes y duraderas durante el proceso de curado.

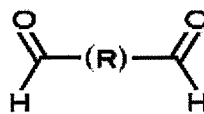
Otras realizaciones de la presente invención pueden comprender un al menos un agente de reticulación adicional.

El agente de reticulación adicional puede seleccionarse entre el grupo que consiste en: resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de melamina, isocianatos, anhídridos, aldehídos, cada uno de los cuales tiene al menos dos fracciones reactivas, y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de dichos agentes de reticulación se muestran a continuación.





isocianato



dialdehído

en las que R son un grupo conector que puede estar formado por fracciones individuales o por unidades repetitivas o cadenas intermedias en las que se ubican los grupos funcionales en los extremos terminales opuestos. La persona experta apreciará que dichas cadenas R pueden contener grupos repetitivos alifáticos o aromáticos, o combinaciones de los mismos, y que estos grupos pueden estar sustituidos o no sustituidos con grupos adicionales, por ejemplo, grupos alquilo ramificados o no ramificados que tienen entre 1 y 6 carbonos.

Algunos ejemplos de agentes de reticulación adecuados son resinas de formaldehído fenol, aldehídos polifuncionales, epóxidos polifuncionales, resinas de melamina (tales como resinas de melamina formaldehído) e isocianatos polifuncionales.

La identidad de las resinas epoxi adecuadas puede variar. Algunas resinas epoxi preferidas pueden seleccionarse entre (a) resinas epoxi formadas principalmente por el diglicidil éter monomérico de bisfenol-A; (b) resinas epoxi formadas principalmente por el diglicidil éter monomérico de bisfenol-F; (c) resinas epoxi formadas principalmente por el diglicidil éter hidrogenado de bisfenol-A; (d) novolacs de fenol poliepoxidizado; (e) diepóxidos de poliglicoles, conocidos alternativamente como poliéter terminado en epoxi; o (f) una mezcla de cualquiera de las anteriores resinas epoxi desde (a) hasta (e). Para ahorrar una descripción innecesariamente detallada, la información adicional sobre estas clases está en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volumen 6, 1967, Interscience Publishers, N. Y., páginas 209-271.

Los agentes de reticulación particularmente preferidos se seleccionan entre resinas epoxi que tienen al menos dos sistemas anulares de oxirano y/o resinas fenólicas. Deseablemente, el agente de reticulación es una resina fenólica. Las resinas fenólicas son bien conocidas en la materia.

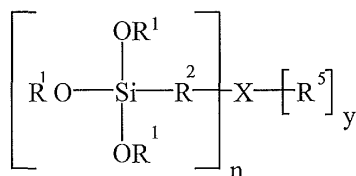
Se entenderá que, dependiendo de la naturaleza del compuesto que tiene al menos dos fracciones reactivas, la reacción de reticulación puede ser, por ejemplo, una reacción de condensación con un grupo hidroxilo de una resina sustituida con hidroxilo (eliminación de agua o de otra molécula pequeña). En el caso en el que el al menos un agente de reticulación sea un epóxido con al menos dos grupos epóxido, tales como un diepóxido, en el que cada grupo epóxido puede experimentar una sustitución nucleofílica o una reacción de apertura del anillo del epóxido con el grupo hidroxilo de la resina hidroxilada.

Una persona experta en la materia apreciará que las diversas composiciones curables mejoradas de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales tales como agentes de relleno, pigmentos, estabilizantes y capturadores de humedad, con la condición de que los aditivos no interfieran en el curado eficaz de las composiciones. La composición puede comprender los habituales negros de carbón. Dichos negros de carbón puede ser ácidos o básicos. Éstos incluyen negros de carbón de refuerzo; agentes de relleno inactivos tales como carbonatos de calcio, tizas, talcos u óxidos metálicos; sistemas acelerantes; retardantes de la vulcanización; promotores tales como óxido de cinc o ácido esteárico; plastificantes tales como aceites aromáticos, parafínicos, nafténicos y sintéticos; auxiliares de envejecimiento, fotoprotectores ozonoprotectores, de fatiga, de coloración y de procesado; y azufre. Habitualmente, estos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de entre 0,1 partes y 80 partes por 100 partes en peso de la composición de caucho.

Las diversas composiciones curables mejoradas de la presente invención pueden comprender adicionalmente un disolvente. Los disolventes pueden ser cualquier disolvente adecuado tales como ésteres, éteres, cetonas, alcoholes, hidrocarburos tanto aromáticos como alifáticos, así como hidrocarburos halogenados y no halogenados, o combinaciones de los mismos.

La composición puede comprender sílice. La composición puede comprender una resina de polivinil butiral.

Adecuadamente, algunas de las composiciones mejoradas de la presente invención pueden comprender silanos adicionales. Algunos compuestos adecuados de silano y las composiciones que los comprenden se divulgan en la publicación Internacional WO 2011/029752. Algunos ejemplos de silanos pueden ser de la fórmula general:



en la que:

n es bien 1 o 2;

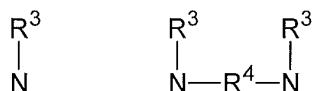
y = (2-n)

cada R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₂-C₂₄;

cada R² puede seleccionarse entre grupos alifáticos C₁-C₃₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀ sustituidos o no sustituidos;

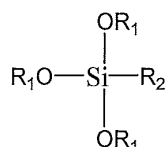
R⁵ puede seleccionarse entre hidrógeno, alquileo C₁-C₁₀, alquileo C₁-C₁₀ sustituido con uno o más grupos amino, alquilenilo C₂-C₁₀ sustituido con uno o más grupos amino, arileno C₆-C₁₀ o alcarlieno C₇-C₂₀;

X- R⁵ es opcional y X es bien:

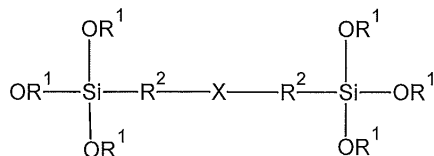


en la que cada R³ puede seleccionarse entre hidrógeno, grupos alifáticos C₁-C₃₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y R⁴ puede seleccionarse entre grupos alifáticos C₁-C₃₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y en la que cuando n = 1, al menos uno de R³ y R⁵ no es hidrógeno.

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



Algunos silanos preferidos incluyen bis-silil silanos tales como aquellos que tienen dos grupos sililo trisustituidos. Los sustituyentes pueden elegirse individualmente entre alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₃₀ y aciloxi C₂-C₃₀. Algunos bis-silil silanos adecuados para su uso en las composiciones mejoradas de la invención incluyen:

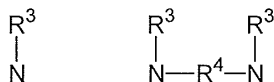


en la que:

cada R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄ o acilo C₂-C₂₄;

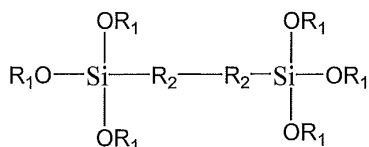
cada R² puede seleccionarse entre grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀;

X es opcional y es bien:



en la que cada R³ puede seleccionarse entre hidrógeno, grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀; y R⁴ puede seleccionarse entre grupos alifáticos C₁-C₂₀ o grupos aromáticos C₆-C₃₀.

En una realización, X está presente. R¹ puede seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, R² puede seleccionarse entre grupos alifáticos C₁-C₃₀ y X puede ser N-R³. Como podrá apreciarse, cuando X está ausente el bis-silano puede ser de la fórmula general (en la que R¹ y R² son como se han definido anteriormente):



Algunos ejemplos de algunos bis-silil aminosilanos usados en la composición mejorada de la invención incluyen: bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(triethoxisililpropil)amina, bis-(triethoxisililpropil) etilendiamina, N-[2-(vinilbencilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxi silano y aminoetil-aminopropiltrimetoxi silano.

5 Dichos silanos pueden estar incluidos en el intervalo de entre 1:3 y 3:1 con respecto a los compuestos de nitrososilano (estequiométricamente). Como se entiende en la materia, dicha mezcla de silanos y nitrososilanos puede dar como resultado una excelente unión a sustratos de caucho.

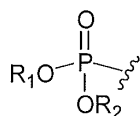
10 El silano puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el 10 % p/p de la composición total. Adecuadamente, el silano puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el 5 % p/p, por ejemplo, de entre el 1 y el 3 % p/p. El silano puede estar presente en el 3 % p/p de la composición total.

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

20 Deseablemente, en otras realizaciones de la presente invención, además del anteriormente descrito material portador particulado al que se une un compuesto aromático nitroso o un aromático precursor de nitroso, la composición de la invención puede comprender adicionalmente un compuesto que comprende al menos una fracción de fosfonato y/o al menos una fracción de fosfinato.

25 Algunos ejemplos de estos compuestos de fósforo y de composiciones que los comprenden pueden encontrarse en la publicación Internacional WO 2011/032998. Durante el curado, en la reacción entre el grupo nitroso y el fosfonato/fosfinato, el nitroso puede reaccionar con la funcionalidad alílica de un caucho natural, mientras que el fosfonato/fosfinato forma un enlace con el segundo sustrato, tal como una superficie hidroxilada o un metal.

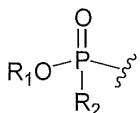
Adecuadamente, la fracción de fosfonato puede ser de la estructura:



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

R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse entre alquilo C₁-C₄.

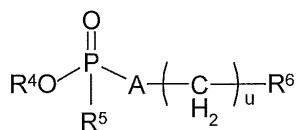
35 Adecuadamente, la fracción de fosfinato puede ser de la estructura:



40 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 pueden seleccionarse entre alquilo C₁-C₄.

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

Adecuadamente, un compuesto para su uso en la composición mejorada de la invención puede ser de la estructura general:



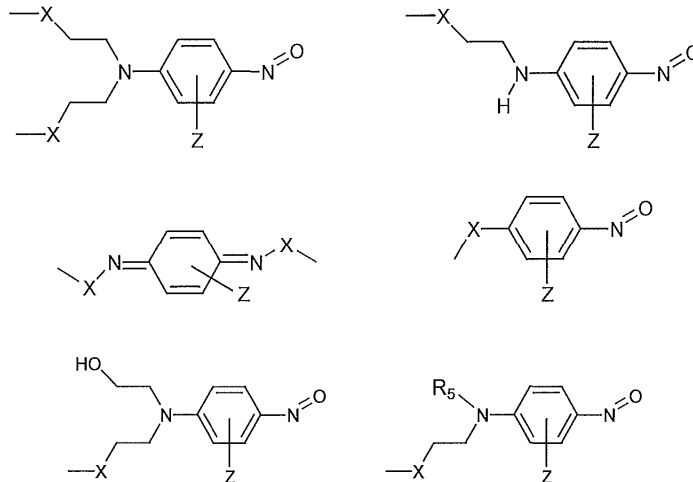
50 en la que u es entre 0 y 20; A es un enlace directo, O o S; R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄, preferentemente entre alquilo C₁-C₄; R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, alcoxilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; y R⁶ es una fracción que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

55 R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse entre alquilo C₁-C₄. n puede ser entre 0 y 5. n

puede ser entre 1 y 4. R₄ puede ser una fracción que comprende nitrosobenceno, quinona dioxima o quinona oxima, 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.

Las estructuras para el anterior R₄ pueden seleccionarse entre (mostrando el enlace a través de X):

5



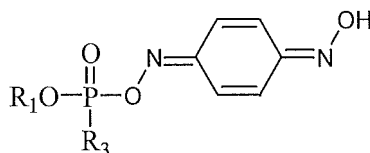
en las que R₅ puede ser alquilo desde C₁ hasta C₁₀; y

10

Z indica que los anillos de las anteriores estructuras pueden estar opcionalmente sustituyendo 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, arilamino C₅-C₂₀, arilnitroso C₅-C₂₀, amino, hidroxilo, halógeno y combinaciones de los mismos, y adicionalmente en las que los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes en cada átomo de carbono del anillo. Dichas sustituciones pueden ser posibles siempre que no haya ninguna interferencia con la unión eficaz o el curado de las composiciones. Por ejemplo, siempre que no haya ninguna interferencia con la generación de un compuesto de nitrosobenceno *in situ*.

15

En una composición mejorada, un compuesto de fosfonato o de fosfinato adecuado puede ser de la fórmula general:



20

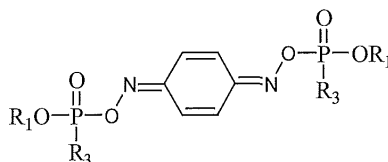
en la que R₃ puede ser alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂;

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

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

25

Algunos compuestos de fósforo adicionales adecuados pueden ser de la siguiente estructura general:



30

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.

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

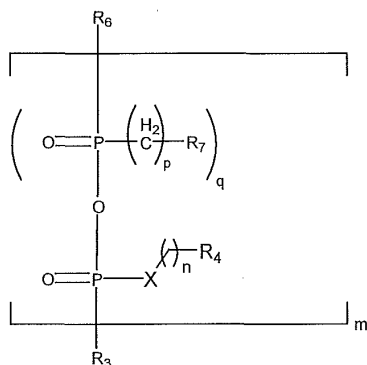
35

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

En otro ejemplo de la invención, además del anteriormente descrito material portador particulado al que se ha unido un compuesto nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático, la composición mejorada de la invención puede comprender adicionalmente un oligómero o un co-oligómero que comprende al menos una fracción de fosfonato y/o al menos una fracción de fosfinato, en la que un compuesto co-oligomérico está formado por diferentes monómeros.

40

El oligómero o un co-oligómero puede tener la siguiente fórmula estructural general:



- 5 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 pueden seleccionarse entre alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄ u OR₂; R₂ puede seleccionarse entre H, alquilo C₁-C₂₄ y acilo C₃-C₂₄; X puede ser C, O, N o S; R₄ puede ser una fracción que comprende nitroso aromático o un precursor nitroso aromático (definido anteriormente); y
- 10 R₇ puede seleccionarse 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.
- 15 R₂, R₃ y R₆ pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse entre alquilo C₁-C₄. n puede ser entre 0 y 5. p puede ser entre 1 y 4. q puede ser entre 1 y 5. R₄ puede ser una fracción 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.
- 20 Un compuesto preferido (denominado también nitrosofosfonato o nitrosofosfinato) que forma parte de la composición mejorada de la invención puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el 20 % p/p de la composición total. Adecuadamente, el compuesto puede estar presente en una cantidad de entre el 1 y el 15 % p/p, por ejemplo, de entre el 4 y el 12 % p/p. El compuesto puede estar presente en el 6 % p/p de la composición total.
- 25 En la unión, la fracción de fosfinato/fosfonato del compuesto se anclará a la superficie del metal o a la superficie hidroxilada. La fracción seleccionada entre un nitroso aromático o un precursor de nitroso aromático generalmente quedará anclada al polímero, por ejemplo, un material de caucho. Consecuentemente, cada extremo de la molécula está funcionalizado y ayuda en la unión de los materiales junto con una unión fuerte y duradera.
- 30 En otra realización de la presente invención, los compuestos de fósforo nitroso están unidos a un material portador particulado.
- 35 La invención incluye un proceso de unión o de vulcanización que comprende proporcionar una composición adhesiva o formadora de caucho que comprende el material particulado de la invención, y unir o vulcanizar utilizando la composición.
- 40 En el ámbito de la invención se proporciona un proceso para la preparación de un material particulado que comprende un material portador sólido al que está fijado covalentemente un compuesto nitroso y/o precursor de nitroso, que comprende las etapas de:
- (i) proporcionar un material portador sólido;
- (ii) proporcionar un compuesto nitroso y/o un compuesto precursor de nitroso;
- (iii) fijar covalentemente el material portador sólido de la etapa (i) y el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso de la etapa (ii) entre sí
- 45 para formar un material portador particulado opcionalmente con un diámetro medio de partícula en volumen de entre 50 nm y 500 µm.
- En algunas realizaciones de la presente invención, el material portador sólido puede formarse *in situ*.
- 50 En el ámbito de la invención hay un proceso de formación de un material particulado que comprende un material portador sólido al que está fijado un compuesto nitroso y/o un compuesto precursor de nitroso, que comprende las etapas de:
- (i) proporcionar una suspensión de partículas silíceas;

- (ii) proporcionar un material de nitrososilano o precursor de nitrososilano; y
- (iii) fijar covalentemente las partículas silíceas de la etapa (i) y el compuesto de nitrososilano y/o el precursor de nitrososilano de la etapa (ii) entre sí para formar un material portador silíceo opcionalmente con un diámetro medio de partícula en volumen de entre 50 nm y 500 µm.

En el proceso de la invención, la suspensión de partículas silíceas puede ser de nanopartículas silíceas que se forman *in situ*.

El material portador sólido y el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso, pueden estar fijados covalentemente entre sí mediante una reacción de condensación.

La suspensión de partículas silíceas puede formarse a partir de un material de tetraalquilortosilicato, por ejemplo, tetraetilortosilicato.

Dibujos

La Figura 1 resume la síntesis de nanopartículas de sílice a través de la reacción de Stober.

La Figura 2 resume la síntesis de una partícula portadora representativa de la presente invención.

La Figura 3 muestra una partícula portadora representativa de la presente invención de la fórmula general (III).

Experimental

Se sintetizó el nitrosilano (E) según los métodos establecidos.

Se realizaron las siguientes asunciones:

la huella del APTES es de 50 Å² (véase, por ejemplo: E. F. Vansant, P. van der Voort, K. C. Vrancken, Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface, Volumen 93, Elsevier, 1995).

La huella del nitrososilano puede aproximarse con el APTES.

Las nanopartículas de SiO₂ producidas tienen un tamaño medio de partícula de 100 nm.

Se combinaron TEOS (12 ml), NH₄OH (9,9 ml, al 25 %) y EtOH (141 ml) y se dejaron en agitación durante 72 h a la temperatura ambiente. Después de este tiempo era evidente una suspensión turbia de color blanco. Después la solución se dividió en dos alícuotas iguales, la alícuota (i) y la alícuota (ii).

Muestra A: la solución de nanopartícula de SiO₂ (alícuota (i)) se dejó en agitación durante 24 h a la TA (muestra de referencia)

Muestra B: la solución de nitrososilano (al 50 %, 1,13 g) se añadió a la solución de nanopartícula de SiO₂ (alícuota (ii)) y la solución resultante se dejó en agitación durante 24 h a la TA.

Ambas muestras se purificaron mediante del mismo procedimiento. Se llevó a cabo una etapa de lavado con hexano (-40 ml) y se repitió un total de tres veces para producir una suspensión turbia que después se secó a vacío para producir un sólido de color blanco (Muestra A) o verde (Muestra B). Finalmente, estos sólidos se secaron durante una noche a 85 °C en un horno para eliminar el etanol residual.

Las nanopartículas resultantes fueron caracterizadas mediante los siguientes métodos:

Método de análisis	Muestra A	Muestra B
TGA	6 % de pérdida de peso	9 % de pérdida de peso
Radio hidrodinámico por DLS (nm)	130	169
Potencial zeta (mV)	-37,7	-15,9
UV-vis	No hay absorbancia	λ máx. = 426 nm

Se ha considerado que la funcionalización en este punto ha tenido éxito. Se observó un aumento en el diámetro hidrodinámico (tamaño de partícula) en el caso de la Muestra A con respecto a la Muestra B. También se registró un cambio en el potencial zeta (carga de la superficie). El hecho de que se registrara una disminución en el potencial zeta podría significar que se consiguió un recubrimiento menor de una monocapa.

El tamaño medio de partícula en volumen puede ser determinado en solución mediante una dispersión dinámica de la luz con un analizador del tamaño de partícula Beckman Coulter N5, equipado con un láser de helio-neón de 25 mW (623,8 nm) y un sistema de detección de fibra óptica. Las muestras se prepararon en etanol (viscosidad de 1,2 cP a 20 °C, índice de refracción de 1,3611) y las mediciones se llevaron a cabo a una concentración que producía un valor de recuento menor de 1 x 10⁶ recuentos a un ángulo de 90 °. Se usó un análisis unimodal para determinar el

tamaño de partícula ponderado medio según la intensidad de la dispersión y la desviación típica de la distribución de tamaños. Los experimentos se llevaron a cabo usando un ángulo de 90 °, a una temperatura de 20 °C. El tiempo de análisis (automático) fue de 200 segundos, y el tiempo de muestra (automático) fue de 3 segundos. El diluyente era etanol. El análisis del procesador de la distribución de tamaños (SDP) se llevó a cabo automáticamente con una selección de intervalo de 0-500 nm. El tiempo de equilibrio fue de 5 minutos y se promediaron 3 análisis repetidos.

Cuando se usan las palabras "comprende/que comprende" y las palabras "que tiene/que incluye" en el presente documento con referencia a la presente invención, se usan para indicar la presencia de unas características, números enteros, etapas o componentes establecidos, pero no excluyen la presencia o la adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos.

Se aprecia que ciertas características de la invención, que por claridad se describen en el contexto de realizaciones individuales, también pueden proporcionarse en combinación en una única realización. Por el contrario, varias características de la invención, que por brevedad se describen en el contexto de una única realización, también pueden ser proporcionadas por separado o en cualquier subcombinación adecuada.

REIVINDICACIONES

1. Un material particulado que comprende:

- 5 (i) un material portador sólido, y
(ii) un compuesto nitroso y/o una oxima aromática como compuesto precursor de nitroso

en el que dicho compuesto nitroso y/o dicho compuesto precursor de nitroso está unido covalentemente al material portador sólido, y en el que el material portador sólido es un material silíceo y/o el material portador particulado es sílice particulada.

2. El material particulado según la reivindicación 1 en el que el material portador sólido comprende uno o más grupos hidroxilo a través de los cuales el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso está unido al material portador.

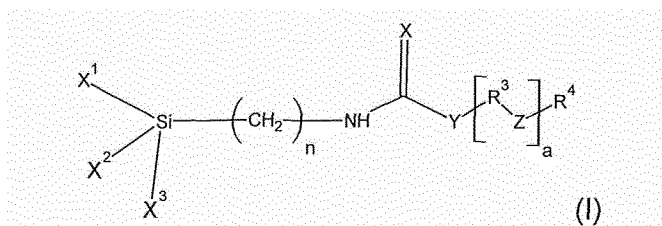
3. El material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tamaño medio de partícula en volumen del material portador particulado es de entre 10 nm y 500 µm, por ejemplo, de entre 50 nm y 200 µm, tal como de entre 50 nm y 1.000 nm, incluyendo de entre 200 nm y 1.000 nm, y de entre 50 nm y 200 nm.

4. El material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso está unido al material portador sólido a través del átomo de oxígeno de uno o más grupos que contienen una fracción Si-O, preferentemente el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso está unido al material portador sólido a través de uno o más de los átomos de oxígeno de uno o más grupos que contienen una fracción -Si(OR)₂O-, en la que cada R se selecciona independientemente entre el grupo de alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂; y está opcionalmente sustituido con al menos uno de -OH, amino, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀.

5. El material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso está unido al material portador sólido mediante la reacción de al menos un grupo alcoxi silano C₁-C₁₀, preferentemente un grupo alcoxi silano C₁-C₃ del compuesto nitroso y/o del compuesto precursor de nitroso con uno o más grupos hidroxilo del material portador sólido.

6. El material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto nitroso es una molécula de nitrososilano.

7. El material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se forma mediante la reacción del material portador sólido con un compuesto nitroso y/o un compuesto precursor de nitroso de fórmula general (I)



en la que n es entre 1 y 20;

X es O o S;

Y es O, S, NH o N(R³);

a es 0 o 1;

45 cada R³ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂;

Z se selecciona entre el grupo que consiste en: -CH₂-, O, S, NH, NR³; y

R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en: nitrosobenceno, quinona oxima y quinona dioxima;

50 en la que cada uno de R³ y R⁴ están opcionalmente sustituidos con al menos uno de -OH, amino, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀; y

en la que,

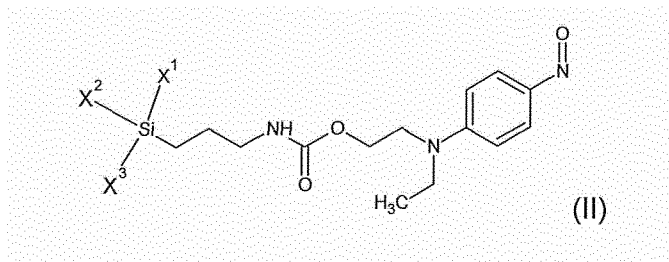
X¹, X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en: hidrógeno, hidroxilo, -NH₂, -NHR³, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₃-C₂₄, alcoxi C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, arilo C₅-C₁₂, ariloxi C₅-C₁₀;

estando cada grupo opcionalmente sustituido con al menos uno de -OH, amino, alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅;

siempre que

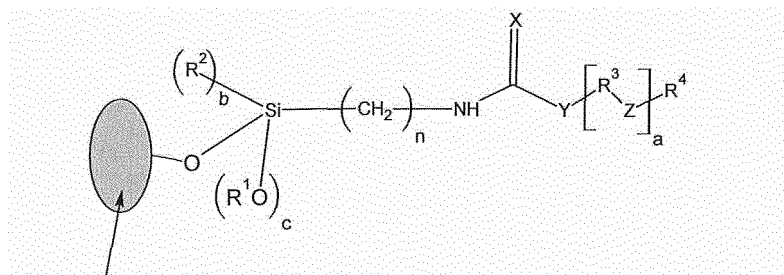
55 al menos uno de X¹, X² y X³ permita la fijación covalente del compuesto nitroso y/o del compuesto precursor de nitroso de la fórmula general (I) al material portador sólido.

8. El material particulado según la reivindicación 7 con la fórmula general (II)



9. El material particulado según la reivindicación 7 en el que X³ es hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄, o en el que X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo de hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄, o en el que X¹, X² y X³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo de hidroxilo o alcoxi C₁-C₂₄.

10. El material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto nitroso tiene la fórmula general (V):



Portador material sólido (V)

en la que n es entre 1 y 20;

c es entre 1 y 2, b es entre 0 y 1, con la condición de que b + c = 2;

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 c > 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, NH o N(R³);

a es 0 o 1;

cada R³ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₅-C₁₂, heteroarilo C₄-C₁₂;

Z se selecciona entre el grupo que consiste en: -CH₂-, O, S, NH, NR³; y

R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en: nitrosobenceno, quinona oxima y quinona dioxima;

en la que cada uno de R³ y R⁴ están opcionalmente sustituidos con al menos uno de -OH, -NH₂, nitro, nitroso, -CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, acilo C₃-C₁₀ o arilo C₅-C₁₀.

11. Un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto precursor de nitroso es una oxima aromática, por ejemplo, al menos una de una quinona dioxima o una quinona oxima, o combinaciones de las mismas.

12. Un proceso para la preparación del material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:

(i) proporcionar un material portador sólido;

(ii) proporcionar un compuesto nitroso y/o un compuesto precursor de nitroso;

(iii) fijar covalentemente el material portador sólido de la etapa (i) y el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso de la etapa (ii) entre sí

para formar un material portador particulado opcionalmente con un diámetro medio de partícula en volumen de entre 50 nm y 500 µm, preferentemente el compuesto nitroso y/o el compuesto precursor de nitroso y el material portador están unidos covalentemente entre sí mediante una reacción de condensación.

13. El proceso de la reivindicación 12 en el que el material portador se forma *in situ*, preferentemente el material portador comprende nanopartículas de sílice que se forman *in situ*, más preferentemente las nanopartículas de sílice se forman *in situ* a partir de un tetraalquilortosilicato, tal como el tetraetilortosilicato (TEOS).

14. Una composición que comprende:

- (a) un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
- (b) uno o más componentes reactivos que se curan tras la exposición a las condiciones adecuadas.

5

15. Una composición para la unión de un material elastomérico tal como un material de caucho a un sustrato, comprendiendo la composición:

- (a) un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
- (b) un polímero que tiene un grupo funcional hidroxilo.

10

16. Una composición para la reticulación de un material elastomérico, tal como un material de caucho, para formar un producto elastomérico, comprendiendo la composición:

- (a) un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11; y
- (b) un material curable para que se cure para formar un elastómero.

15

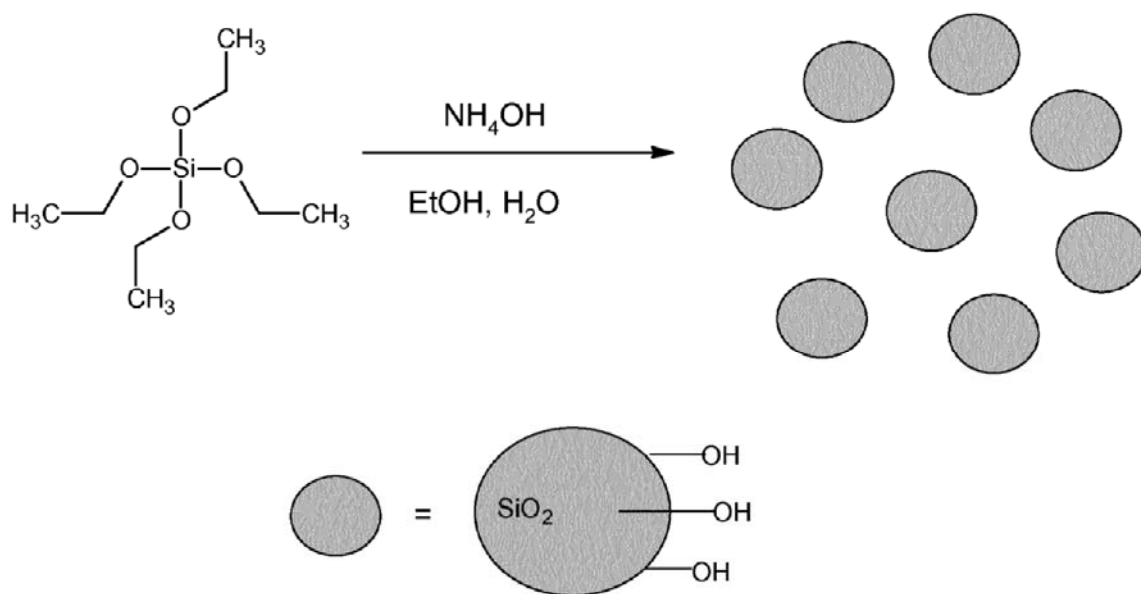


Figura 1.

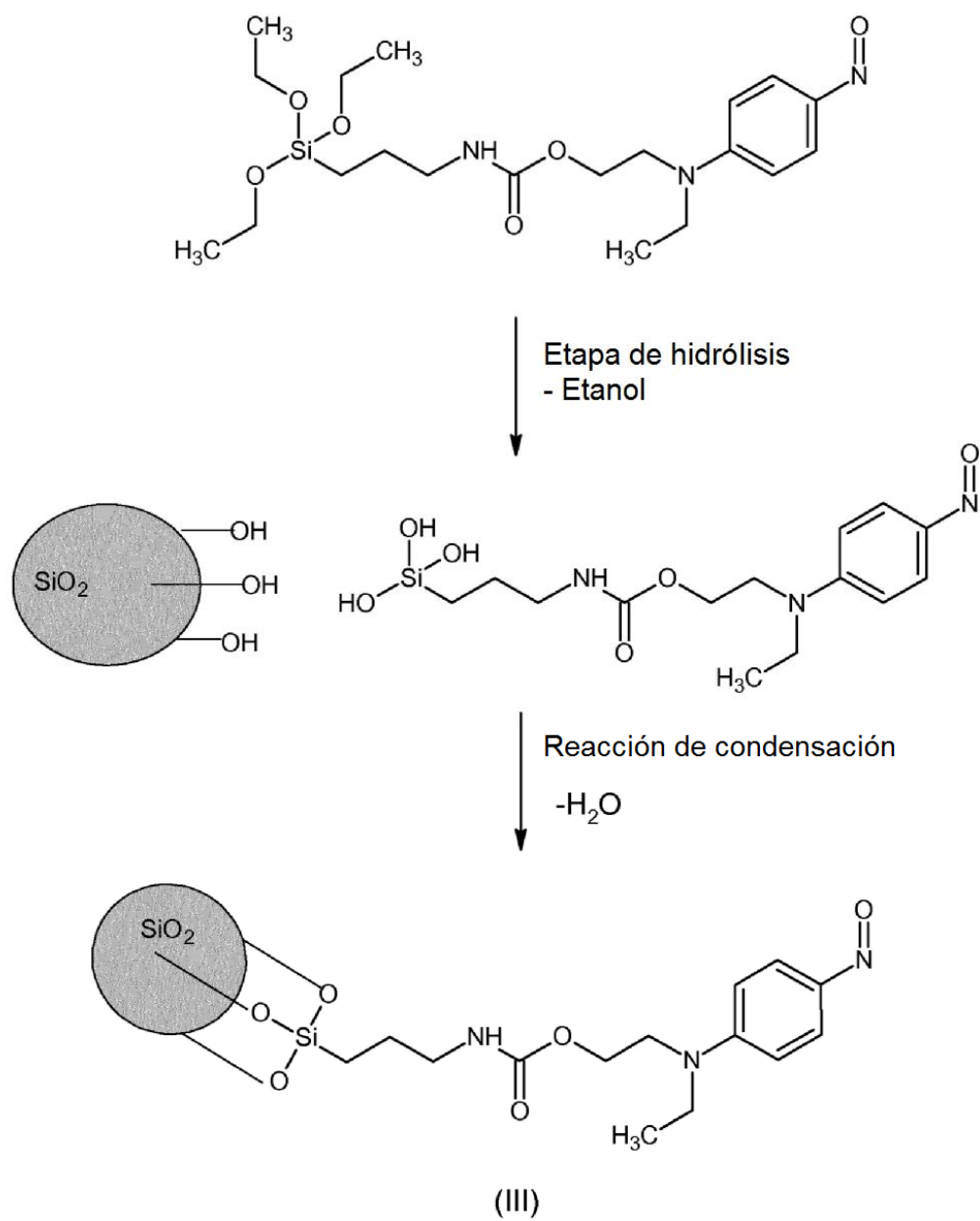


Figura 2

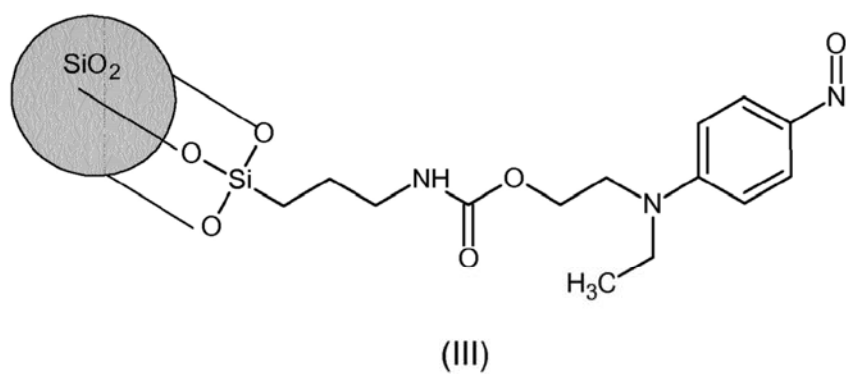


Figura 3: material portador particulado de la fórmula (III)