

RU 2513018 C6



(19) RU (11) 2 513 018<sup>(13)</sup> C9

(51) МПК  
C08G 18/28 (2006.01)  
C08G 18/77 (2006.01)  
C09J 201/10 (2006.01)

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2010143548/04, 16.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
26.03.2008 US 12/055,908

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2012 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 20.04.2014

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции №1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:  
10.09.2016 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 4308071 A (Gervase), 29.12.1981. SU  
1429937 A3 (Лорд Корпорейшн (US)),  
17.09.1975. (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 26.10.2010

(86) Заявка РСТ:  
EP 2009/053098 (16.03.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2009/118255 (01.10.2009)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.  
3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФЕЙ Найджел (IE),  
НИФСИ Брендан Дж. (IE),  
НОУЛАН Даррен (IE),  
УОРРЕН Сьюзен (IE)

(73) Патентообладатель(и):

ХЕНКЕЛЬ АЙЭЛЭНД ЛТД. (DE)

R  
U

2  
5  
1  
3  
0  
1  
8

C  
9

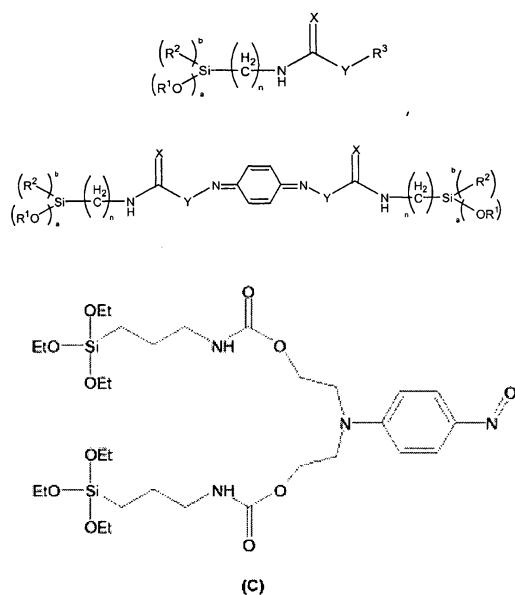
(54) СВЯЗЫВАНИЕ ПОЛИМЕРА С МЕТАЛЛОМ И ПРИГОДНЫЕ ДЛЯ ЭТОГО СОЕДИНЕНИЯ  
И КОМПОЗИЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям  
адгезива, пригодным для связывания полимера  
с металлом, и используемым в них соединениям.  
Предложены соединения указанных ниже  
структур, в которых  $n$  имеет значения 1-2;  $a$  равно  
1-3 и  $b$  равно 0-2; но если  $a=3$ , то  $b=0$ ; если  $a=2$ , то  
 $b=1$ ; так что присутствует, по меньшей мере, одна

алкокси группа;  $R^1$  выбран из H и  $C_1-C_2$  алкила,  
и где, когда  $a \geq 1$  по меньшей мере один из  $R^1$  не  
является водородом;  $R^2$  выбран из  $C_1-C_2$  алкила;  
Х и Y могут представлять собой O; и  $R^3$   
представляет собой остаток, содержащий

нитрозобензол, хинондиоксим или хиноноксим. Предложены также олигомер указанного соединения, композиции для связывания металла с природным или синтетическим каучуком, способ связывания указанных подложек и получаемый продукт. Технический результат - возможность получения соединения каучук/металл, долговечного при относительно высоких механических напряжениях и атмосферном воздействии. 6 н. и 7 з.п. ф-лы.



(56) (продолжение):

DE 3638419 A1 (FUJI PHOTO FILM Co. Ltd (JP)), 14.05.1987. US 4031120 A (Gervase), 21.06.1977. US 2006/0235156 A1 (Griswold et al.), 19.10.2006. GB 1526953 A (DURHAM CHEMICALS LIMITED), 01.09.1975. US 3542639 A1 (L.G.Manino), 24.11.1970. EP 1167455 A2 (SHINETSU CHEMICAL Co (JP)), 02.01.2002. US 2386452 A (Fleming R., Laurens S.), 09.10.1945.



(51) Int. Cl.  
*C08G 18/28* (2006.01)  
*C08G 18/77* (2006.01)  
*C09J 201/10* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: 2010143548/04, 16.03.2009

(24) Effective date for property rights:  
16.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:  
26.03.2008 US 12/055,908

(43) Application published: 10.05.2012 Bull. № 13

(45) Date of publication: 20.04.2014

(15) Correction information:  
Corrected version no1 (W1 C2)

(48) Corrigendum issued on:  
10.09.2016 Bull. № 25

(85) Commencement of national phase: 26.10.2010

(86) PCT application:  
EP 2009/053098 (16.03.2009)

(87) PCT publication:  
WO 2009/118255 (01.10.2009)

Mail address:  
129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,  
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij Partnery"

(72) Inventor(s):

FEJ Najdzhel (IE),  
NIFSI Brendan Dzh. (IE),  
NOULAN Darren (IE),  
UORREN Syuzen (IE)

(73) Proprietor(s):

KHENKEL AJELEND LTD. (DE)

RU 2513018 C9

R U

2 5 1 3 0 1 8

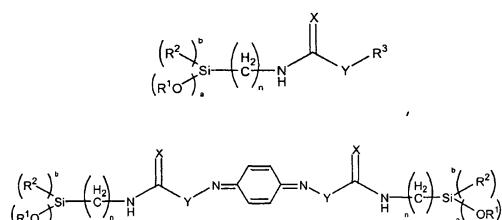
C 9

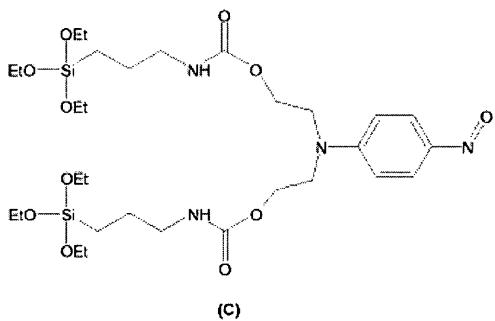
## (54) BINDING POLYMER WITH METAL AND COMPOUNDS AND COMPOSITIONS SUITABLE FOR IT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions of adhesive, suitable for binding polymer with metal and compounds used in them. Claimed are compounds of the structures given below





in which n has values 1-2; a equals 1-3 and b equals 0-2; but if a=3, b=0; if a=2, b=1; so that, at least, one alkoxy group is present; R<sup>1</sup> is selected from H and

C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> alkyl, and where, when a>1, at least, one of R<sup>1</sup> is not hydrogen; R<sup>2</sup> is selected from C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> alkyl; X and Y can represent O; and R<sup>3</sup> represents residue, containing nitrobenzene, quinone dioxime or quinone oxime. Also claimed are: oligomer of said composition, compositions for binding element with natural or synthetic caoutchouc, method of binding said substrates and obtained product.

EFFECT: possibility of obtaining caoutchouc/metal compound, long-lasting at relatively high mechanical tensions and atmospheric impact.

13 cl

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

### Область техники, к которой относится изобретение

Описаны композиции адгезивов, пригодные для использования при связывании полимера с металлом, например эластомера с металлом, такого как каучук с металлом.

5 Один из аспектов предусматривает соединения, пригодные для использования в таких применениях адгезивных композиций при связывании каучука с металлом.

### Краткое описание родственной технологии

Связывание полимера с металлом и, в частности, каучука с металлом осуществляли на практике в течение многих лет. Имеется множество применений препаратов, которые 10 достигают связывания полимера или каучука с металлом. Связывание каучука с металлом широко используется для связывания различных металлов с природным или синтетическим каучуком. Связывание полимера с металлом осуществляют по многим причинам.

Один из аспектов связывания каучука с металлом заключается в объединении 15 структурной прочности металла с эластомерными свойствами каучука.

Соответственно, металлы и полимеры, такие как каучук, часто связывают друг с другом для применений при поглощении ударов, таких как в подвески, колеса, поглотители ударов, перемещаемые головки твердых дисков, и тому подобное. Такие компоненты могут использоваться в очень малом масштабе, например в компонентах 20 персональных компьютеров, или в очень большом масштабе, например в таких конструкциях, как мосты и здания. Уменьшение шума может также достигаться посредством использования связывания металла с каучуком. Общепринято, что очень большие усилия могут испытываться любым компонентом, который содержит металл и каучук, связанные вместе. Соответственно, является желательным создание связи

25 металла с каучуком, которая может противостоять значительным усилиям, таким как сжимающие или растягивающие давления, включая шок, без отделения металла или каучука друг от друга. Имеется множество других применений связывания каучука с металлом, включая производство шин, где внутреннее проволочное армирование для шины связывается с каучуком шины.

30 Как правило, предусматривается адгезивный препарат для связывания выбранного каучука с выбранной металлической подложкой.

Традиционная технология связывания каучука с металлом использует двухстадийную систему, где на первой стадии наносят грунтовку, а затем на второй стадии наносят адгезив. Грунтовка обычно состоит из растворов или суспензий хлорированного каучука

35 и фенольных смол, содержащих химически активные группы, а также пигменты, такие как диоксид титана, оксид цинка, углеродная сажа, и тому подобное. Грунтовку, как правило, наносят в виде тонкого слоя на обработанную (очищенную) поверхность металлического компонента, такого как компонент обработанной стали, например, компонент, который подвергают пескоструйной обработке или обрабатывают

40 химически.

Адгезив, как правило, состоит из широкого диапазона каучуковых материалов и агентов для поперечной сшивки. Они включают, но не ограничиваясь этим, хлорированные и бромхлорированные каучуки, ароматические нитрозобензольные соединения и бисмалеимид в качестве агентов для поперечной сшивки, ксилол,

45 перхлорэтилен и этилбензол в качестве растворителей, а также некоторые соли свинца или цинка. Адгезивный слой, как правило, представляет собой связь между грунтованным металлом и каучуком.

Распространенные агенты для поперечной сшивки, которые используются в

технологии связывания каучука с металлом, представляют собой ароматические нитрозо соединения, такие как п-динитрозобензол.

Во многих областях, где используют связывание каучука с металлом, имеются многочисленные возможности для решения нескольких типов проблем, включая прочность и долговечность связи, подготовку образца и простоту нанесения адгезива, сравнение систем с одним и двумя компонентами покрытий, уменьшение токсичности и улучшенные свойства по отношению к окружающей среде, среди прочего.

Существует множество препаратов для связывания каучука с металлом. Например, силаны используются в качестве ингибиторов коррозии и промоторов адгезии при связывании каучука с металлом. Уменьшение уровней VOC (летучих органических соединений) и уменьшение затрат, таких как затраты, связанные с солями кобальта, которые используются в качестве промоторов адгезии в определенных системах, является желательным, например, как приведено в следующих публикациях заявок на патент US 2007/0056469 A1 и US 2005/0079364 A1, и US 6756079 B2 и в патенте US 6409874.

Конкретные отмеченные силаны представляют собой бис(триметоксипропил)амин и бис(триэтоксипропил)тетрасульфид, как правило, при использовании вместе в отношении 1:3, соответственно, в растворе этанол/вода. Ясно, что силаны, таким образом, гидролизуются, либо по отдельности, либо вместе, перед нанесением на металл.

Публикация Международного патента № WO 2004/000851, Qinetiq Ltd., описывает способ гидролиза силана с хорошим уровнем контроля. Способ осуществляют в растворе в присутствии воды и катализатора. Публикация Международного патента (РСТ) № WO 2004/078867, Lord Corporation, описывает адгезив на основе растворителя для однокомпонентного покрытия, сконструированные для связывания термопластичных эластомеров, содержащих аддукт алcoxисилан/уретан, и хлорированного полимера.

Способы синтеза и приготовления описаны в этом патентном документе. Патент США № 4031120, Lord Corporation описывает композицию, содержащую органосилан с изоцианатными функциональными группами в сочетании с полиизоцианатом и ароматическим нитрозо соединением. Полученная система описывается как адгезив для однослойного покрытия для связывания различных эластомерных материалов с металлическими и другими подложками.

Как правило, является желательным, чтобы связывание достигалось в течение стадии вулканизации, подобной прямому прессованию, литьевому прессованию, литью под давлением и нагреву в автоклаве, например, с помощью водяного пара или горячего воздуха. Например, полутвердый каучук может инжектироваться в форму. Затем полутвердый каучук поперечно сшивается в виде полностью отверженного каучука и в это же время формируется связь с подложкой.

Желательными являются определенные требования к системе отверждения. Они включают простоту обработки, стабильность (например, исключение седиментации), простоту нанесения, быструю сушку (чтобы сделать возможными манипуляции без загрязнения), хорошие свойства смачивания и хорошую прочность при отверждении. Отверждение должно достигаться независимо от типа используемого эластомера (каучука), а также независимо от типа подложки. Будет понятно, что некоторые каучуки представляют собой смешиваемые материалы и, соответственно, являются желательными, чтобы для таких смешиваемых материалов достигалось хорошее отверждение. Соответствующее отверждение достигается при различных параметрах процесса. Долговечность также является желательной. Например, соединение каучук/металл должно быть долговечным при относительно высоких механических напряжениях, например, при высоком давлении, и даже при экспонировании для

агрессивной атмосфере, например горячей жидкости, такой как масло.

Несмотря на состояние технологии, было бы желательным создание соединения и композиции для связывания полимерных подложек с металлическими подложками, которые устраниют некоторые или все известные недостатки и/или создает альтернативы 5 для существующих технологий, с тем, чтобы потребители имели больше возможностей для выбора.

#### Сущность изобретения

Предусматриваются соединения, пригодные для использования при связывании каучука с металлом.

10 В первом аспекте предусматривается соединение, содержащее:

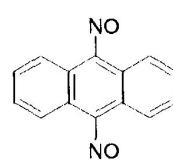
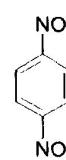
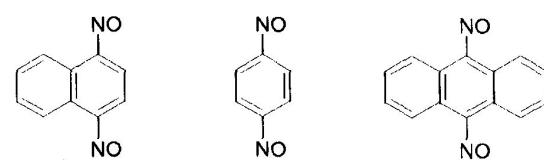
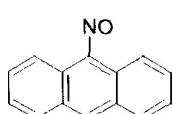
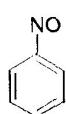
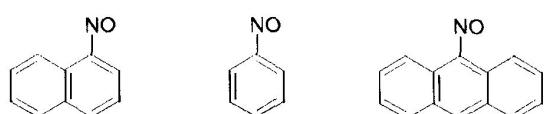
- а) по меньшей мере, один алcoxисилановый остаток; и
- б) по меньшей мере, один остаток, выбранный из ароматической нитрозо или предшественника ароматической нитрозо и их сочетания.

Соединение может содержать:

15 а) по меньшей мере, один алcoxисилановый остаток; и

- б) по меньшей мере, один остаток, выбранный из нитрозобензола или предшественника нитрозобензола и их сочетания.

В контексте настоящего описания термин «остаток ароматической нитрозо» относится к ароматическому остатку, имеющему, по меньшей мере, одну нитрозо 20 группу. Подобным же образом, термин «предшественник остатка ароматической нитрозо» относится к любому соединению, которое способно преобразовываться в остаток ароматической нитрозо, по меньшей мере, с одной нитрозо группой. Термин «ароматический» включает как конденсированные, так и неконденсированные 25 ароматические кольца. Например, неограничивающий выбор конденсированных и неконденсированных остатков ароматических нитрозо, охватываемых настоящим изобретением, приводится ниже:



Как будет понятно специалистам в данной области, структуры нитрозо, описанные выше, могут необязательно быть замещенными один или несколько раз, например, по 40 меньшей мере, одним остатком из C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкила, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> циклоалкила, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алcoxси, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> аралкила, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> алкарила, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ариламина, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арилнитрозо, циано, амино, гидрокси, галогена и их сочетаниями. Такие замещения являются возможными при 45 условии, что они не влияют на эффективное связывание или отверждение композиций.

Такие соединения помогают при образовании связей каучука с металлом. Они могут легко наноситься на границу раздела между каучуком и металлом и помогать при 45 развитии прочных и долговечных связей в течение процесса отверждения.

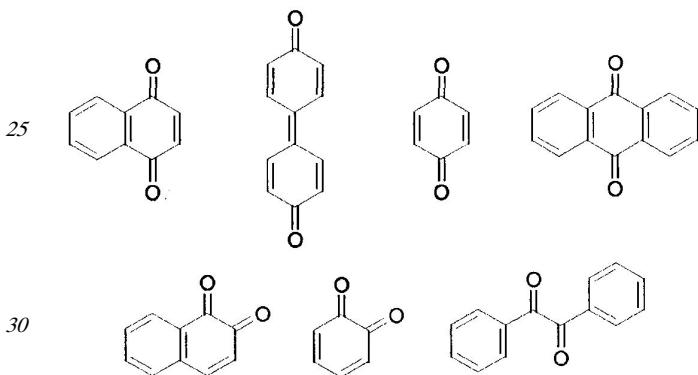
Таким образом, описанные соединения и препараты могут приводить к появлению ряда преимуществ. Например, может приготавливаться система адгезивов, состоящая из одной части. Такие системы легко наносятся на подложки за одну стадию с

использованием удобных и распространенных технологий, например, распыления или погружения. Соединения и препараты, полученные таким образом, могут иметь пониженную токсичность по сравнению с обычными препаратами на основе динитрозобензола. Соединения и препараты, полученные таким образом, могут также 5 достигать превосходной прочности связи. Например, в исследованиях связывания каучука с металлом для определения прочности связи композиций по настоящему изобретению наблюдается 85-100% разрывов каучука. В ряде примеров наблюдают 100% разрывов каучука. В дополнение к этому, отверженные композиции по настоящему изобретению демонстрируют стойкость к горячей воде и растворителю.

10 Разрыв каучука относится к разрыву каучука до разрыва связи. То есть, связь прочнее, чем каучуковая подложка.

В противоположность обычным системам, системы адгезивов по настоящему изобретению могут наноситься на невулканизированный каучук (в отличие от металла) перед вулканизацией и образованием связи, и при последующей вулканизации образуется 15 связь. Это означает, что система адгезивов может наноситься либо на каучуковую, либо на металлическую подложку. Обычные системы не образуют связи, если наносятся таким образом.

Предшественник остатка ароматической нитрозо может включать любой 20 ароматический оксим, ароматический диоксим и их сочетания. Например, предшественник остатка ароматической нитрозо может представлять собой моно- или диоксим соединения, выбранного из группы, состоящей из:



Как будет понятно специалистам в данной области, дикетоновые структуры, описанные выше, могут необязательно быть замещенными один или несколько раз, 35 например, по меньшей мере, одним остатком из C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкила, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> циклоалкила, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алcoxи, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> аралкила, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> алкарила, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ариламина, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арилнитрозо, циано, амино, гидрокси, галогена и их сочетаниями. Такие замещения являются возможными при условии, что нет влияния на эффективное связывание или отверждение 40 композиций, например, с генерированием ароматического нитрозо соединения *in-situ*.

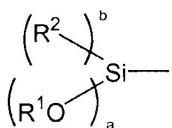
Остаток ароматического нитрозо соединения по настоящему изобретению может 45 содержать нитрозобензольный остаток. Нитрозобензольный остаток может представлять собой мононитрозобензол, динитрозобензол или их сочетания. Подобным же образом, предшественник остатка ароматической нитрозо композиции по настоящему изобретению может содержать предшественник нитрозобензольного остатка.

Предшественник нитрозобензола может представлять собой предшественник 45 мононитрозобензола, предшественник динитрозобензола или их сочетания. Будет понятно, что предшественник нитрозобензола может образовывать структуру нитрозобензола *in-situ*. Предшественник нитрозобензола может, по меньшей мере,

представлять собой одно соединение из хинондиоксима или хиноноксима. Обнаружено, что такие структуры помогают в образовании желаемых связей.

Как будет понятно специалистам в данной области, ссылки на нитрозобензольные остатки и предшественники нитрозобензольных остатков включают нитрозобензольные остатки и предшественники нитрозобензольных остатков, которые могут необязательно быть замещенными один или несколько раз, по меньшей мере, одним остатком из C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкила, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> циклоалкила, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алcoxси, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> аралкила, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> алкарила, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ариламина, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арилнитрозо, циано, амино, гидрокси, галогена и их сочетания. Такие замещения являются возможными при условии, что нет влияния на эффективное связывание или отверждение композиций. Например, при условии, что нет влияния на генерирование нитрозобензольного остатка *in-situ*.

Силановый остаток может иметь структуру:



где 'a' может представлять собой 1-3 и 'b' может представлять собой 0-2, но если a=3, b=0; или если a=2, b=1; так что присутствует, по меньшей мере, одна алcoxси группа;

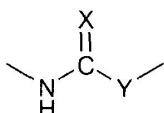
20 R<sup>1</sup> может выбираться из группы, состоящей из H, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила, C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила, предпочтительно, из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила;

где, когда a≥1, по меньшей мере, один из R<sup>1</sup> не является водородом; и

25 R<sup>2</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила и C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила, предпочтительно, из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила.

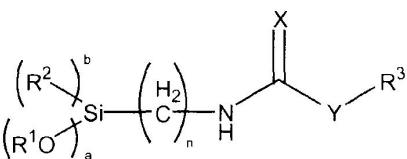
В одном из вариантов осуществления, a равно 3 и R<sup>1</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкил. R<sup>1</sup> может представлять собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкил и a может быть равно 3.

30 Соединения могут представлять собой продукты реакции, полученные из изоцианата или изотиоцианата и активного соединения водорода, такого как -NH<sub>x</sub> (где x=1 или 2), -SH или -OH. Таким образом, описанные соединения должны содержать, по меньшей мере, одну связь, описываемую как:



где X может представлять собой S или O, и Y включает -NH<sub>x</sub> (где x=1 или 2), -S или -O.

40 Общая структура для этих соединений показана ниже:



где 'a' может представлять собой 1-3 и 'b' может представлять собой 0-2; но если a=3, b=0; или если a=2, b=1; так что присутствует, по меньшей мере, одна алcoxси группа;

R<sup>1</sup> может выбираться из группы, состоящей из H, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила, C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила,

предпочтительно, из  $C_1$ - $C_4$  алкила, и где, когда  $a \geq 1$ , по меньшей мере, один из  $R^1$  не является водородом; и

$R^2$  может выбираться из  $C_1$ - $C_{24}$  алкила и  $C_3$ - $C_{24}$  ацила, предпочтительно, из  $C_1$ - $C_4$

<sup>5</sup> алкила;

п может представлять собой 1-5;

Х может представлять собой О или S;

Y может представлять собой -O, -S, или -NH<sub>x</sub> (где x=1 или 2); и

<sup>10</sup>  $R^3$  представляет собой остаток, содержащий нитрозобензол, хинондиоксим или хиноноксим.

$R^3$  может представлять собой остаток, содержащий нитрозоароматический остаток или предшественник нитрозоароматического остатка, как определено в настоящем документе.

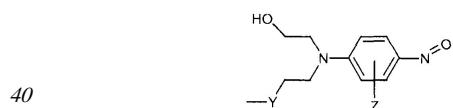
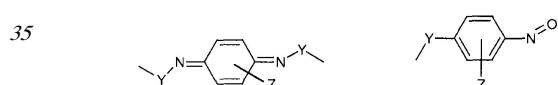
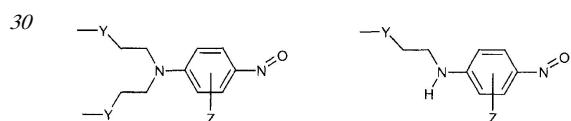
<sup>15</sup>  $R^1$  может выбираться из группы, состоящей из  $C_1$ - $C_{24}$  алкила,  $C_3$ - $C_{24}$  ацила.  $R^1$  может выбираться из группы, состоящей из  $C_1$ - $C_{24}$  алкила,  $C_3$ - $C_{24}$  ацила, и 'a' может быть равно 3. X может представлять собой О. Y может представлять собой О или -NH<sub>x</sub> (где x=1).

<sup>20</sup>  $R^1$  может выбираться из  $C_1$ - $C_4$  алкила, X может представлять собой О и 'a' равно 3.  $R^1$  может выбираться из  $C_1$ - $C_4$  алкила, X может представлять собой О, Y может

представлять собой О и 'a' может быть равно 3.  $R^1$  может выбираться из  $C_1$ - $C_4$  алкила, X может представлять собой О, Y может представлять собой -NH<sub>x</sub> (где x=1) и 'a' может

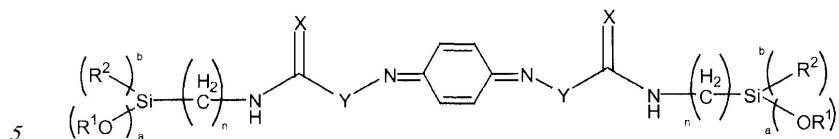
<sup>25</sup> быть равно 3.  $R^1$  может выбираться из  $C_1$ - $C_4$  алкила, X может представлять собой О, Y может представлять собой О, 'a' может быть равно 3 и  $R^3$  может представлять собой остаток, содержащий нитрозобензол.

Структуры  $R^3$ , показывающие связь через 'Y', могут включать:



где Z показывает, что кольца указанных выше структур, могут необязательно быть моно-, ди-, три- или тетразамещенными группой, состоящей из алкила, циклоалкила, алкокси, аралкила, алкарила, ариламина, арилнитрозо, амино, гидрокси, галогена и их сочетаний, и, кроме того, где заместители на каждом атоме углерода в кольце могут быть либо одинаковыми, либо различными. Такие замещения могут быть возможными при условии, что нет влияния на эффективное связывание или отверждение композиций. Например, при условии, что нет влияния на генерирование нитрозобензольного соединения *in-situ*.

Соединение по настоящему изобретению может иметь общую структуру:



где n может представлять собой 1-5;

'a' может представлять собой 1-3 и 'b' может представлять собой 0-2; 'a' может представлять собой 1-3 и 'b' может представлять собой 0-2; но если a=3, b=0; или если a=2, b=1; так что присутствует, по меньшей мере, одна алcoxсилиевая группа;

10 R<sup>1</sup> может выбираться из группы, состоящей из H, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила, C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила, предпочтительно, из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила, и где, когда a≥1 по меньшей мере, один из R<sup>1</sup> не является водородом; и

15 R<sup>2</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила и C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила, предпочтительно, из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила.

X может представлять собой O или S;

Y может представлять собой -O, -S, или -NH<sub>x</sub> (где x=1 или 2).

20 R<sup>1</sup> может выбираться из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила, C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила. R<sup>1</sup> может выбираться из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> алкила, C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> ацила, и 'a' может быть равно 3. X может представлять собой O. Y может представлять собой O или -NH<sub>x</sub> (где x=1).

25 R<sup>1</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила, X может представлять собой O и 'a' равно 3. R<sup>1</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила, X может представлять собой O, Y может представлять собой O и 'a' может быть равно 3. R<sup>1</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила, X может представлять собой O, Y может представлять собой -NH<sub>x</sub> (где x=1) и 'a' может быть равно 3. R<sup>1</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила, X может представлять собой O, Y может

30 Y может представлять собой O, n может быть равно 3 и 'a' может быть равно 3.

В другом аспекте настоящего изобретения предусматриваются олигомерные и соолигомерные соединения, состоящие из мономеров, содержащих:

a) по меньшей мере, один алcoxсилиановый остаток; и

b) по меньшей мере, один остаток, выбранный из ароматической нитрозо или

35 предшественника ароматической нитрозо и их сочетаний, где соолигомерное соединение состоит из различных мономеров.

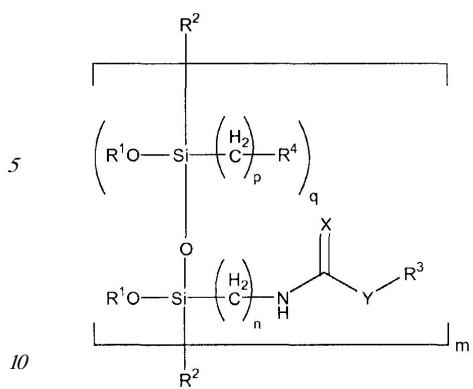
Олигомерные и соолигомерные соединения могут состоять из мономеров, включая:

a) по меньшей мере, один алcoxсилиановый остаток; и

b) по меньшей мере, один остаток, выбранный из нитрозобензола или

40 предшественника нитрозобензола и их сочетаний.

Такие олигомерные и соолигомерные соединения могут иметь общую формулу:



где  $m$  может представлять собой 1-100;  $n$  может представлять собой 1-5;  $p$  может представлять собой 1-5;  $q$  может представлять собой 0-50; и если  $q=0$ ,  $m \geq 2$ ;

15  $R^1$  может выбираться из группы, состоящей из H,  $C_1-C_{24}$  алкила,  $C_3-C_{24}$  ацила, а  
предпочтительно, из  $C_1-C_4$  алкила;

$R^2$  может выбираться из группы, состоящей из  $OR^1$ ,  $C_1-C_{24}$  алкила и  $C_3-C_{24}$  ацила, и  
где, когда  $R^2=OR^1$ , по меньшей мере, один из  $R^1$  не является водородом;

20  $R^4$  может выбираться из группы, состоящей из акрилата, альдегида, амино, ангидрида,  
азида, малеимида, карбоксилата, сульфоната, эпоксида, сложноэфирной функциональной  
группы, галогенов, гидроксила, изоцианата или блокированного изоцианата,  
функциональной группы серы, винильной и олефиновой функциональной группы или  
полимерных структур;

25  $X$  может представлять собой O или S;

$Y$  может представлять собой -O, -S, или  $-NH_x$  (где  $x=1$  или 2); и

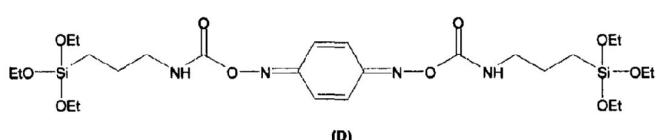
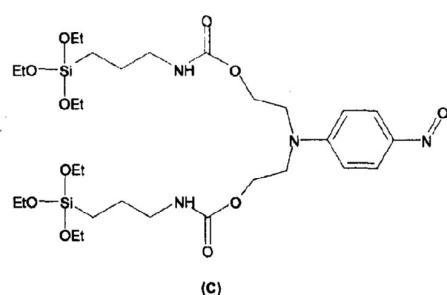
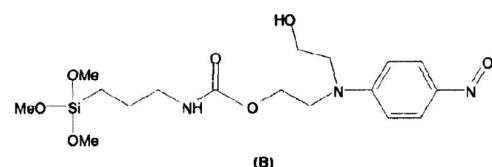
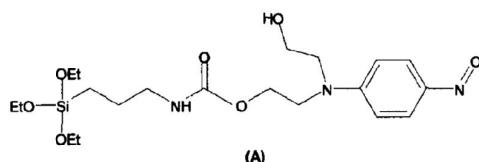
$R^3$  представляет собой остаток, содержащий нитрозобензол, хинондиоксим или  
хинонооксим.

30  $R^3$  может представлять собой остаток, содержащий нитрозоароматический остаток  
или предшественник нитрозоароматического остатка, как определено в настоящем  
документе.

35  $R^1$  может выбираться из группы, состоящей из  $C_1-C_{24}$  алкила,  $C_3-C_{24}$  ацила.  $R^1$  может  
выбираться из группы, состоящей из  $C_1-C_{24}$  алкила,  $C_3-C_{24}$  ацила и  $R^2$  может  
представлять собой  $OR^1$ .  $X$  может представлять собой O.  $Y$  может представлять собой  
O или  $-NH_x$  (где  $x=1$ ).  $R^1$  может выбираться из  $C_1-C_4$  алкила,  $X$  может представлять  
собой O и  $R^2$  может представлять собой  $OR^1$ .  $R^1$  может выбираться из  $C_1-C_4$  алкила,  $X$   
40 может представлять собой O,  $Y$  может представлять собой O и  $R^2$  может представлять  
собой  $OR^1$ .  $R^1$  может выбираться из  $C_1-C_4$  алкила,  $X$  может представлять собой O,  $Y$   
может представлять собой  $-NH_x$  (где  $x=1$ ) и  $R^2$  может представлять собой  $OR^1$ .  $R^1$  может  
45 выбираться из  $C_1-C_4$  алкила,  $X$  может представлять собой O,  $Y$  может представлять  
собой O,  $n$  может быть равно 3,  $R^2$  может представлять собой  $OR^1$  и  $R^3$  может  
представлять собой остаток, содержащий нитрозобензол.  $R^1$  может выбираться из  $C_1$

-C<sub>4</sub> алкила, X может представлять собой O, Y может представлять собой O, n может быть равно 3, R<sup>2</sup> может представлять собой OR<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> может представлять собой остаток, содержащий нитрозобензол, q может быть равно 0, и m может быть ≥2. R<sup>1</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкила, X может представлять собой O, Y может представлять собой O, n может быть равно 3, R<sup>2</sup> может представлять собой OR<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> может представлять собой остаток, содержащий нитрозобензол, q может быть равно 0, m может быть ≥2, и R<sup>4</sup> может представлять собой винил или сложный эфир.

10 Конкретные примеры соединений по настоящему изобретению включают в себя следующие:

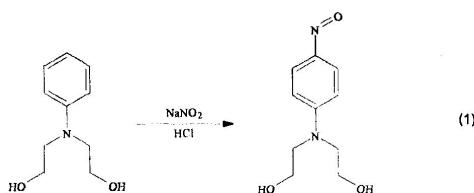


35 Схема реакции для синтеза (A) приведена ниже (все соединения получают аналогичным способом).

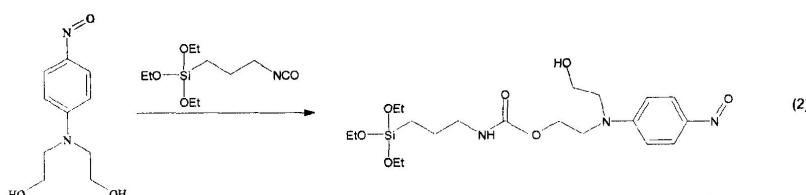
40

45

5



10



15

Будет понятно, что композиции, пригодные для связывания металла с каучуком, могут приготавливаться с использованием соответствующих количеств одного или нескольких из описанных таким образом соединений.

Соответственно, предусматривается также композиция для связывания вместе подложек, где композиция содержит:

20

- (i) по меньшей мере, одно соединение, содержащее;
- а) по меньшей мере, один алcoxисилановый остаток; и
- б) по меньшей мере, один остаток, выбранный из ароматической нитрозо или предшественника ароматической нитрозо и их сочетаний; и

25

(ii) соответствующий носитель для соединения. Будет понятно, что может использоваться любой пригодный для использования носитель. Является желательным, чтобы носитель был благоприятным для окружающей среды. Такие композиции являются пригодными для использования при связывании подложки, такой как металлическая подложка, с природным или синтетическим каучуком.

30

Композиция для связывания подложек вместе может содержать

- (i) по меньшей мере, одно соединение, содержащее;
- а) по меньшей мере, один алcoxисилановый остаток; и
- б) по меньшей мере, один остаток, выбранный из нитрозобензола или предшественника нитрозобензола и их сочетаний; и

35

Соединение, содержащее, по меньшей мере, один алcoxисилановый остаток и, по меньшей мере, один остаток, выбранный из ароматической нитрозо или предшественника ароматической нитрозо, может присутствовать в количестве от 1 до 20% масс/масс от композиции в целом. Соответственно, по меньшей мере, один предшественник ароматического нитрозо соединения может присутствовать в количестве от 1 до 15% масс/масс, например, от 4 до 12% масс/масс. По меньшей мере, один предшественник ароматического нитрозо соединения может присутствовать при 6% масс/масс от композиции в целом.

40

Композиции по настоящему изобретению могут быть полезными при любом применении, где является желательным формирование ароматического нитрозо остатка *in-situ*. Подобным же образом, композиции по настоящему изобретению могут быть полезными в любом применении, где является желательным формирование остатка ароматической динитрозо *in-situ*. Будет понятно, что в этих композициях соединение может взаимодействовать *in-situ* с образованием нитрозобензольного остатка.

Предполагается также, что соединение может взаимодействовать *in-situ* с образованием динитрозобензольного остатка. Например, для особенно хорошего связывания может быть желательным, чтобы соединение взаимодействовало *in-situ* с образованием пара-нитрозофенольного остатка.

5 Композиции по настоящему изобретению могут представлять собой композиции, состоящие из одной части. Композиции по настоящему изобретению могут представлять собой композиции из двух частей.

Также предусматривается способ связывания двух подложек вместе, включающий нанесение описанной таким образом композиции на поверхность связывания, по 10 меньшей мере, одной из подложек и сведение поверхностей связывания подложек вместе. Например, первая подложка может состоять из природного или синтетического каучука, который должен связываться с другой подложкой. Другая или вторая подложка может представлять собой металлическую подложку. Как правило, аллоксисилановый остаток соединения закрепляется на металлической поверхности. Остаток, выбранный 15 из ароматической нитрозо или предшественника ароматической нитрозо, будет, как правило, закрепляться на каучуке. Подобным же образом, остаток, выбранный из нитрозобензола или предшественника нитрозобензола, как правило, будет закрепляться на каучуке. Соответственно, каждый из концов молекулы является 20 функционализированным и помогает при связывании материалов вместе с помощью прочной и долговечной связи.

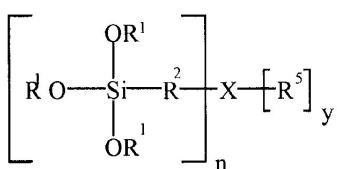
Таким образом, металл, покрытый адгезивной композицией, такой, как описано, может приклеиваться к полимерному материалу, например к композиции каучука, посредством нанесения полимерного материала в неотверженном состоянии на металл, покрытый адгезивной композицией, и отверждения полимерного материала на ней для 25 связывания ее с металлом. В случае каучукового полимерного материала, неотверженный каучук может вулканизироваться с помощью тепла и давления в течение некоторого периода времени для отверждения каучука, которое приводит к связыванию каучука с металлом.

Такое связывание с металлами достигается с помощью нитрозо групп, которые 30 способны взаимодействовать с полимерами, в частности с полимером с алкеновой/ алильной функциональной группой в полимерной цепи. Например, с диеновой или алильной функциональной группой в полимерной цепи. Такая реакция образует различные поперечные сшивки, например, между нитрозогруппой и материалом каучука. Материалы по настоящему изобретению, как считается, восстанавливают свободные 35 нитрозогруппы, когда нитрозо группа находится в молекулярной структуре. При взаимодействии нитрозо и силана, нитрозо взаимодействует с алкеновой функциональной группой в природном каучуке, в то время как силан образует связь с металлом.

Динитрозобензол, как известно, является очень эффективным агентом для поперечной сшивки в адгезивных препаратах, и часто приводит к получению связей, которые 40 отличаются высокой постоянной прочностью и высокой стойкостью к агрессивным средам. Однако непрореагировавшие свободные нитрозоматериалы, такие как динитрозобензол, могут вызывать продолжение вулканизации в случае композиции после термической обработки, что приводит к нежелательному повышению хрупкости связей. Для тех вариантов осуществлений настоящего изобретения, которые не 45 обеспечивают высвобождение динитрозобензола, последняя проблема может облегчаться тем фактом, что продукт реакции нитрозо и силана не должен содержать свободных нитрозоматериалов, таких как динитрозобензол и таким образом не должны подвергаться дополнительной вулканизации. Уменьшение опасностей, связанных с

обычными системами, также является важным.

Сочетания силанов могут использоваться в настоящем изобретении. Например, один или несколько дополнительных силанов могут включаться в композиции по настоящему изобретению. Эти силаны, как правило, имеют формулу:



10 где:  $n$  равно либо 1, либо 2;

$$y=(2-n)$$

каждый  $\text{R}^1$  может выбираться из  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  алкила или  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$  ацила;

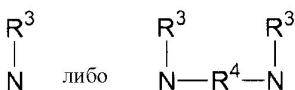
каждый  $\text{R}^2$  может выбираться из  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  алифатических групп, замещенных  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$

15 ароматических групп или незамещенных  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  ароматических групп;

$\text{R}^5$  может выбираться из водорода,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  алкилена,

20  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  алкилена, замещенного одной или несколькими амино группами,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  алкенилена, замещенного одной или несколькими амино группами,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  арилена или  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  алкиларилена;

Х является необязательным и представляет собой либо:

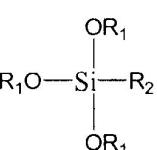


где каждый  $\text{R}^3$  может выбираться из водорода,  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  алифатических групп или  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$  ароматических групп; и

30  $\text{R}^4$  может выбираться из  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  алифатических групп или  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$  ароматических

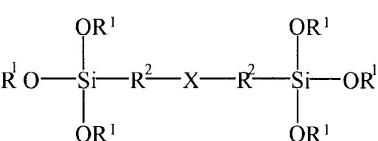
групп; и где, когда  $n=1$ , по меньшей мере, один остаток из  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^5$  не является водородом.

В одном из вариантов осуществления Х присутствует. Как будет понятно, когда Х отсутствует, силан может иметь общую формулу:



Предпочтительные силаны включают бис-силилсиланы, такие как те, которые имеют две тризамещенных силильных группы. Эти заместители могут индивидуально

40 выбираться из  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  аллокси,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$  арилокси и  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  ацилокси. Соответствующие бис-силилсиланы для использования в настоящем изобретении включают:

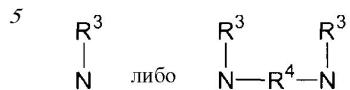


где:

каждый  $\text{R}^1$  может выбираться из  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  алкила или  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$  ацила;

каждый R<sup>2</sup> может выбираться из группы, состоящей из C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алифатических групп или C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ароматических групп;

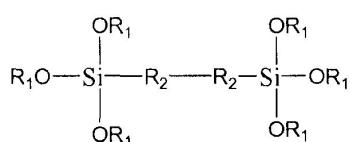
Х является необязательным и представляет собой либо:



где каждый R<sup>3</sup> может выбираться из водорода, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алифатических групп или  
10 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ароматических групп; и

15      R<sup>4</sup> может выбираться из C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алифатических групп или C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ароматических групп.

В одном из вариантов осуществления Х присутствует. Как будет понятно, когда Х отсутствует, бис-силан может иметь общую формулу:



20      Примеры некоторых бис-силиаминосиланов, охватываемых настоящим изобретением, включают: бис-(тристетоксисилилпропил)амин, бис-(триэтоксисилилпропил)амин, бис-(триэтоксисилилпропил)этилен диамин, N-[2-(винилбензиламино)этил]-3-аминопропилтристетоксисилан, и аминоэтил-аминопропилтристетоксисилан. Такие дополнительные силаны могут вводиться в  
25      пределах от 1:3 до 3:1 по отношению к соединениям по настоящему изобретению. Такое смешивание может приводить к образованию превосходного связывания каучука с металлом.

30      В частности, введение амино бис(пропилтристетоксисилана) в дополнение к нитрозосилану существенно улучшает прочность связи каучука с металлом. Считается, что амино бис(пропилтристетоксисилан) имеет множество функций в препарате. Они включают облегчение образования пленки и "смачивание" поверхности металла.

35      Силан может присутствовать в количестве от 1 до 10% масс/масс от композиции в целом. Соответственно, силан может присутствовать в количестве от 1 до 5% масс/масс, например, от 1 до 3% масс/масс. Силан может присутствовать при 3% масс/масс от композиции в целом.

40      Значительное различие между настоящим изобретением и известным уровнем техники заключается в том, что в настоящем изобретении силаны могут быть "достаточно негидролизованными", что означает, что они используются в негидролизованном состоянии. Оно возникает, поскольку материалы могут наноситься сами по себе и/или без какого-либо присутствия воды.

45      Аминосилан(ы) и нитрозосилан(ы) могут независимо гидролизоваться и/или смешиваться и гидролизоваться с образованием конечного раствора силана. 5% водные растворы являются, как правило, достаточными для эффективного гидролиза силанов. Альтернативные силаны могут добавляться в чистый растворитель, использоваться, как получено, без добавления воды для намеренного облегчения гидролиза.

Как правило, конечный раствор силана, наносимый на металлическую подложку, может различаться по концентрации и отношению силана (аминосилана к нитрозосилану) в широком диапазоне и по-прежнему обеспечивать преимущественные

результаты. Конечный раствор должен содержать общую концентрацию силана, по меньшей мере, то есть концентрацию сочетания аминосиланов и нитрозосиланов в конечном растворе, приблизительно 0,1% объем. Растворы, имеющие концентрацию силана в пределах примерно между 0,1% и примерно 10% объем, как правило, 5 обеспечивают прочную связь без потери дорогостоящих силанов.

Превосходная адгезия между полимерными материалами, такими как композиции каучуков, и металлами с минимальной потерей раствора силана может реализовываться посредством использования соединений и композиций, как описано. При упоминании их использования в адгезивных применениях, композиции по настоящему изобретению, 10 как правило, имеют меньшую толщину, чем композиции, присутствующие в традиционных системах адгезивов для связывания каучука с металлом, без каких-либо потерь рабочих характеристик. Толщина композиции может определяться по концентрации продукта реакции нитрозо и силана, и она находится в диапазоне от 0,1 до 12 мкм, а более предпочтительно, в диапазоне от 0,5 до 10 мкм.

15 Множество различных металлов могут обрабатываться с помощью композиции, описанной в настоящем изобретении, и могут связываться с полимерными материалами. Эти металлы включают, но не ограничиваясь этим, цинк и сплавы цинка, такие как сплавы цинк-никель и цинк-кобальт, металлические подложки, имеющие цинкодержащие покрытия, сталь и, в частности, холоднокатаную и углеродистую 20 сталь, алюминий и сплавы алюминия, медь и сплавы меди, такие как латунь, и олово и сплавы олова, включая металлические подложки, имеющие покрытия, содержащие олово.

#### Подробное описание

Композиция каучука, принимающая участие в связывании каучука с металлом с 25 использованием описанных способов по настоящему изобретению, может дополнительно включать известные добавки, обычные для композиций каучуков. Они включают армирующую углеродную сажу; неактивные наполнители, такие как карбонаты кальция, мел, тальк или оксиды металлов; системы ускорителей; замедлители вулканизации; 30 промоторы, такие как оксид цинка или стеариновая кислота; пластификаторы, такие как ароматические, парафиновые, нафтеновые и синтетические минеральные масла; состаривающие, светозащитные озонозащитные, противоусталостные, подкрашивающие и технологические вспомогательные вещества и серу. Обычно эти добавки могут присутствовать в количестве от примерно 0,1 части до примерно 80 частей на 100 частей массовых композиции каучука.

35 Гидролиз, образование силанольных групп, то есть  $\text{SiOH}$ , как правило, осуществляется эффективно в диапазоне pH от 3 до 7. При pH выше или ниже этого диапазона, может происходить конденсация силана посредством процесса, где силанол самоконденсируется с образованием силоксана. Во время этого процесса молекулы гидроксила соседних молекул взаимодействуют друг с другом с устраниением молекул воды и с образованием 40 поперечно сшитой силоксановой структуры, содержащей функциональную группу  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ .

Для ускорения гидролиза силана и ингибиования конденсации силана во время 45 стадии гидролиза, pH раствора силана может поддерживаться примерно ниже 7 и, предпочтительно, в умеренно кислотном диапазоне примерно от 4 до 6,5 (в особенности во время гидролиза бис-силильных аминосиланов). Это может достигаться посредством добавления одной или нескольких совместимых кислот. Например, органические кислоты, такие как уксусная кислота, щавелевая кислота, муравьиная кислота, пропионовая кислота, могут добавляться к гидролизирующему раствору для

установления pH. Гидроксид натрия или другие совместимые основания также могут использоваться, при необходимости, для увеличения pH раствора силана. Некоторые силаны дают раствор с умеренно кислотным pH, когда смешиваются с водой, и могут и не потребовать регулировки pH для ускорения гидролиза. Не нужно путать диапазоны pH, обсуждаемые в связи с приготовлением гидролизующих силан растворов, с pH конечного раствора силана, который наносится на металлическую подложку.

Гидролизующие растворы силана могут дополнительно содержать один или несколько совместимых растворителей. Для солюбилизации и гидролиза силанов, как правило, используют спирты. Соответствующие спирты включают, без ограничения, метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, втор-бутанол, трет-бутанол и алифатические спирты с более длинной цепью. Отношение воды к растворителю в растворе гидролизованного силана (как наносится на металлическую подложку, по объему) может находиться в пределах примерно между 1:99 и примерно 99:1, а предпочтительно, между 1:1 и 1:20.

Перед нанесением раствора силана, поверхность металла, на которую должно наноситься покрытие, может очищаться, чтобы позволить лучшую адгезию. Например, очищаться с помощью растворителя или щелочного материала. Затем может осуществляться нанесение посредством различных способов, включая погружение, распыление, нанесение кистью или салфеткой раствора на металл. Предлагается, чтобы для улучшения адгезии каучука покрытие оставалось частично поперечно сшитым до вулканизации. По этой причине, покрытие обычно сушат на воздухе при комнатной температуре, поскольку тепловая сушка может вызывать возникновение более высокой степени поперечной сшивки, которая будет приводить к ухудшению адгезии между каучуком и поверхностью металла.

Соединения по настоящему изобретению получают, как приведено ниже.

### Примеры

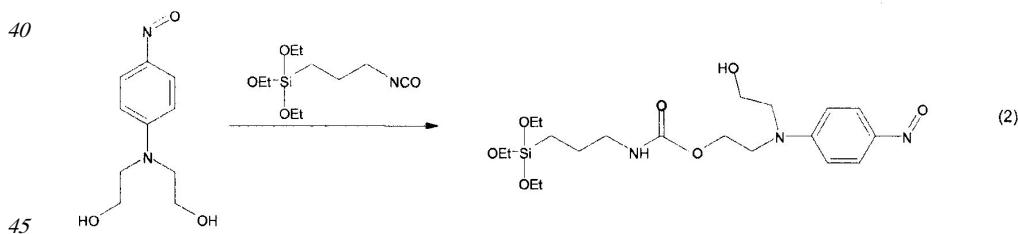
Соединения A, B, C и D (выше) синтезируют в соответствии со следующей экспериментальной процедурой, и как иллюстрируется на схеме реакции, выше.

Реакцию (1) (смотри выше) осуществляют, как приведено в J.J D'Amico, C.C. Tung и

L.A. Walker, J. Am. Chem. Soc., 5957 (1959).

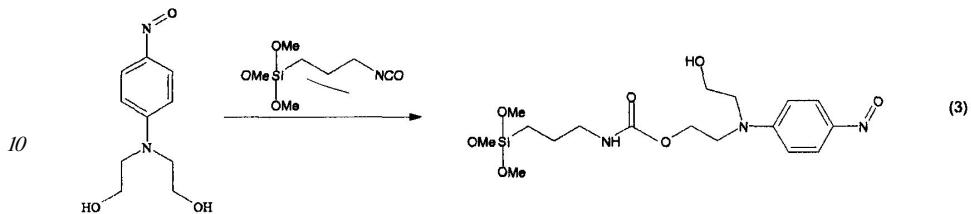
Реакция (2):  $\gamma$ -Изоцианатопропилтриэтилоксисилан (GE Bayer Silicones A-1310) (2,35 г, 9,5 ммоль) сольватируют в 10 мл безводного ТГФ в 50-мл круглодонной колбе.

Реакционную колбу промывают азотом и загружают N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-4-нитрозо-анилином (2 г, 9,5 ммоль), а затем катализитическим количеством дибутилолова дилаураната (1,5 мкмоль). Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение дополнительных 2 часов в атмосфере азота. Расходование изоцианата ( $2275 \text{ см}^{-1}$ ) отслеживают с использованием инфракрасной спектроскопии. Растворители удаляют при пониженном давлении, с получением продукта с количественным выходом.



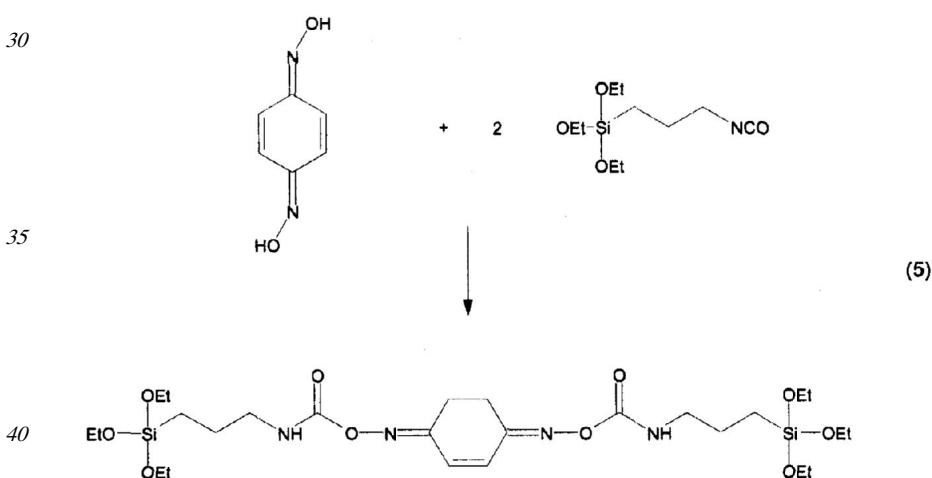
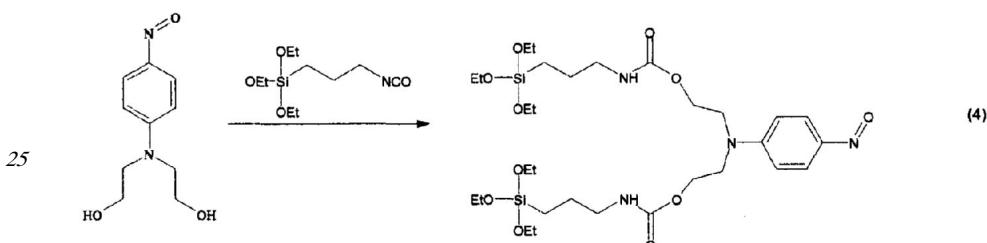
Реакция 3:  $\gamma$ -Изоцианатопропилтриметоксисилан (ABCR GmbH) (1,5 г, 7,3 ммоль) сольватируют в 8 мл безводного ТГФ в 50-мл круглодонной колбе. Реакционную колбу промывают азотом и загружают N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-4-нитрозо-анилином (1,53

г, 7,3 ммоль), а затем катализитическим количеством дибутилолова дилаураната (1 мкмоль). Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение дополнительных 2 часов в атмосфере азота. Расходование изоцианата ( $2275 \text{ см}^{-1}$ ) отслеживают с использованием инфракрасной спектроскопии. Растворители удаляют при пониженном давлении, с получением продукта с количественным выходом.



Реакция 4:  $\gamma$ -Изоцианатопропилтриэтиоксисилан (GE Bayer Silicones A-1310) (2,35 г, 9,5 ммоль) сольватируют в 10 мл безводного ТГФ в 50-мл круглодонной колбе.

15 Реакционную колбу промывают азотом и загружают N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-4-нитрозо-анилином (1 г, 4,75 ммоль), а затем катализитическим количеством дибутилолова дилаураната (1,5 мкмоль). Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение дополнительных 5 часов в атмосфере азота. Расходование изоцианата ( $2275 \text{ см}^{-1}$ ) отслеживают с использованием инфракрасной спектроскопии. Растворители удаляют при пониженном давлении, с получением продукта с количественным выходом.



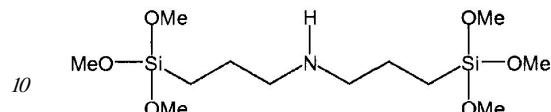
Реакция 5:  $\gamma$ -Изоцианатопропилтриэтиоксисилан (GE Bayer Silicones A-1310) (10,68 г, 43,18 ммоль) сольватируют в 30 мл безводного ТГФ в 100-мл круглодонной колбе.

45 Реакционную колбу промывают азотом и загружают п-бензохинондиоксимом (Sigma-Aldrich) (3 г, 21,72 ммоль), а затем катализитическим количеством дибутилолова дилаураната. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение дополнительных 5 часов в атмосфере азота. Расходование изоцианата ( $2275 \text{ см}^{-1}$ ) отслеживают с

использованием инфракрасной спектроскопии. Растворители удаляют при пониженном давлении, с получением продукта с количественным выходом.

Препараты, содержащие соединения по настоящему изобретению, приготавливают, как установлено ниже, где соединения А-С представляют собой соединения по

5 настоящему изобретению, как установлено выше в разделе Сущность изобретения. Соединение Е представляет собой бис(триметоксисилилпропил)амин - коммерчески доступный от Sigma Aldrich. Соединение Е имеет формулу:



(E)

### Композиция природного каучука

15 Исследования осуществляют с использованием природного каучука следующей композиции:

Ингредиент	Части массовые
Природный каучук <sup>(a)</sup>	100
Оксид цинка	3,5
20 Стеариновая кислота	2
Углеродная сажа <sup>(b)</sup>	40
Нафтеновое масло (низкая вязкость) <sup>(c)</sup>	5
1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин <sup>(d)</sup>	2
25 N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин <sup>(e)</sup>	1
Углеводородные воски <sup>(f)</sup>	2
CBS <sup>(g)</sup>	0,7
Сера	2,5

(a) NR SMR CV 60; (b) SRF N762 черный; (c) Oil Strukthene 410; (d) Flectol H; (e) Santoflex 13 (HPPD); (f) Sunproof Improved Wax; (g) Ускоритель вулканизации, N-циклогексил-2-бензотиазол.

30 **Композиция каучука EPDM**

Исследования осуществляют с использованием каучука EPDM следующей композиции:

Ингредиент	Части массовые
Этилен-пропилен-этилиден норборнен (7,8% диен) <sup>(a)</sup>	25
Этилен-пропилен-этилиден норборнен (9,0% диен) <sup>(b)</sup>	72,5
Этилен-пропилен-дициклопентадиен (10,5% диен) <sup>(c)</sup>	25
Углеродная сажа	70
Оксид кальция	10
40 Стеариновая кислота	1
Оксид цинка	5
Дикумил пероксид <sup>(d)</sup>	3,75
Полиэтиленгликоль <sup>(e)</sup>	4,5

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

45 **Композиции, используемые при связывании природного каучука с металлом**

Части препарата, % масс	Композиция							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	5,25	5,25	5,49	5,49	5,56			5,36

B						5,56		
C							5,56	
D <sup>(a)</sup>	1,75	1,75	1,83	1,83	1,85	1,85	1,85	3,57

5	Винилтриметоксисилан							1,79
	Hypalon 40S <sup>(b)</sup>	5,46						
	Pergut <sup>(c)</sup>		5,46	1,17				
	Ксиол <sup>(d)</sup>	72,83	72,83	76,14				
10	Изопропанол <sup>(d)</sup>	14,71	14,71	15,37	91,58			
	Этанол:вода <sup>(e)</sup>					92,59	92,59	92,59
	Уксусная кислота				1,10			
	% разрывов каучука	90	100	100	85	100	98	98

<sup>(a)</sup>Бис(триметоксисилилпропил)амин; <sup>(b)</sup>Хлорсульфонированный полиэтилен (DuPont Performance Elastomers); <sup>(c)</sup>Хлорированный природный каучук (Bayer MaterialScience); <sup>(d)</sup>Используют как получено; <sup>(e)</sup>Этанол:вода (95:5) доводят до pH 4-5 с помощью уксусной кислоты

## 15 Композиции, используемые при связывании каучука EPDM с металлом

Части препарата, % масс	Композиция	
	9	10
Hypalon 40S <sup>(a)</sup>	7,33	7,14
Ксиол <sup>(b)</sup>	66,02	64,29
Aerosil 200 <sup>(c)</sup>	1,22	1,79
Heucophos ZPA <sup>(d)</sup>	3,67	5,36
GP205 <sup>(e)</sup>	9,78	14,28
Elaztobond A250 <sup>(f)</sup>	3,67	-
D	8,31	7,14
% разрывов каучука	100	100

<sup>(a)</sup>Хлорсульфонированный полиэтилен (DuPont Performance Elastomers); <sup>(b)</sup>Используют как получено; <sup>(c)</sup>Гидрофильная коллоидная окись кремния; <sup>(d)</sup>Цинк - алюминий фосфат гидрат; <sup>(e)</sup>N,N'-4,4'-дифенилметан бисмалеимид; <sup>(f)</sup>Резольная смола.

## 30 Исследование

Для оценки эффективности системы адгезивов по настоящему изобретению при связывании каучуков с поверхностями металлов, осуществляют ряд исследований в соответствии со стандартом ASTM 429-В при установленном угле 45°. Металлические подложки (панели или пластинки шириной 2,54 см (1 дюйм), длиной 10,16 см (4 дюйма) покрывают адгезивом и склеивают с природным каучуком способом вулканизации. Композиции природного каучука представляют собой отверждаемые с помощью серы композиции, как приведено в таблицах приготовления.

Металлические подложки чистят ультразвуком в автоматическом устройстве для очистки в водном щелочном растворе, промывают деионизованной водой и сушат с помощью наддува горячего воздуха. Подложки могут также подвергаться пескоструйной обработке с использованием соответствующего абразивного агента.

Перед нанесением адгезива, участки длиной 2,54 см (1 дюйм) и шириной 2,54 см (1 дюйм) на обоих краях металлической пластиинки маскируют, чтобы исключить доступность этого участка для связывания с каучуком, оставляя центральный участок шириной 2,54 см (1 дюйм) и длиной 5,08 см (2 дюйма) доступным для связывания с каучуком.

При операции связывания по настоящему изобретению, композиции наносят на металлические подложки с помощью способа либо погружения, распыления, либо

нанесения кистью, чтобы обеспечить равномерное покрытие, предпочтительно, после того, как подложку очищают.

Сушку можно осуществлять при условиях окружающей среды, то есть при комнатной температуре. Скорость выпаривания растворителя может повышаться с помощью 5 тепла, нагнетания воздуха или как того, так и другого.

Затем слой неотверженного каучука помещают на каждую пластинку и отверждают в стандартном гидравлическом вулканизационном прессе в течение периода времени, указанного в профиле отверждения каучука. В случае природного каучука, используемого в способе связывания по настоящему изобретению, каучук отверждают 10 в течение 20 минут при 150°C при давлении 20-30 тонн, для обеспечения плотного контакта поверхностей, которые связываются, и адгезива.

После отверждения связанные образцы состаривают в течение 24 часов при комнатной температуре, перед тем, как их подвергают исследованию и отмечают структуру отрыва. Каждый образец исследуют в соответствии с модифицированным 15 стандартом ASTM 429-B с углом 45°, используя оборудование для исследований Instron (Instron tester, Model No. 5500R) при стационарной скорости нагрузки 50 мм в минуту до завершения разделения.

"Покрытие каучуком" представляет собой процент каучука, оставшегося на связанный металлической подложке после исследования отслаивания. 100% разрывов каучука 20 означает, что каучук полностью разрывается без отслаивания какой-либо части каучука от поверхности металла (и эквивалентно 100% разрыву каучука).

Как правило, является желательным, чтобы каучуковая подложка разрывалась до разрыва связи металла с каучуком. Результат достигают для некоторых препаратов, как приведено выше.

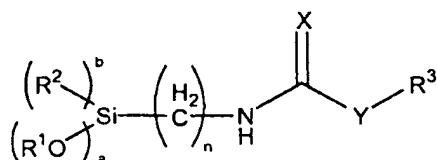
25 Слова "содержит/содержащий" и слова "имеющий/включающий", когда используются здесь со ссылками на настоящее изобретение, используются для указания присутствия указанных признаков, целых чисел, стадий или компонентов, но не для исключения присутствия или добавления одного или нескольких других признаков, целых чисел, стадий, компонентой или их групп.

30 Понятно, что определенные признаки настоящего изобретения, которые для ясности описываются в контексте отдельных вариантов осуществления, могут также предусматриваться в сочетании, в одном варианте осуществления. Наоборот, различные признаки настоящего изобретения, которые, для ясности, описываются в контексте одного варианта осуществления, могут также предусматриваться по отдельности или 35 в любом пригодном для использования подсочетании.

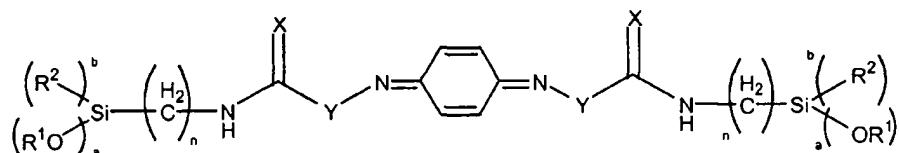
### Формула изобретения

#### 1. Соединение, охватываемое общей структурой:

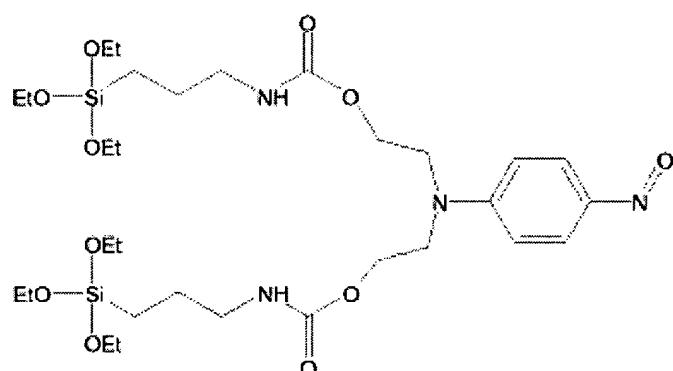
5



10



15



(C)

25 где n может представлять собой 1-2;

'a' может быть равно 0-2; но если a=3, b=0; или если a=2, b=1; так что присутствует, по меньшей мере, одна алкокси группа;

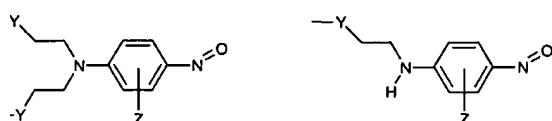
30 R<sup>1</sup> может быть выбран из группы, состоящей из H и C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алкила, и где, когда a≥1 по меньшей мере, один из R<sup>1</sup> не является водородом;R<sup>2</sup> может быть выбран из C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алкила;

X может представлять собой O;

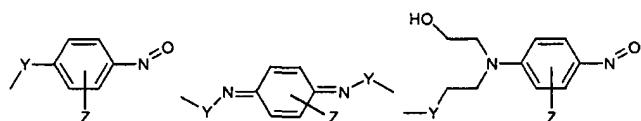
Y может представлять собой -O-; и

35 R<sup>3</sup> представляет собой остаток, содержащий нитрозобензол, хинондиоксим или хинооноксим.2. Соединение по п.1, где R<sup>3</sup> выбирают из группы, содержащей (демонстрирующей связь через Y):

40



45

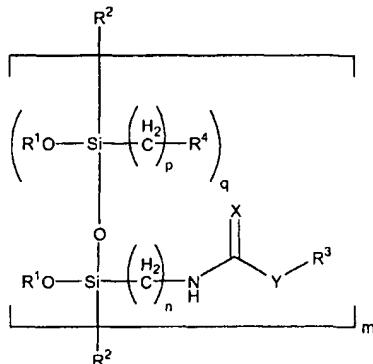


где Z показывает, что кольцо указанной выше структуры может необязательно быть моно-, ди-, три- или тетразамещенным группой, состоящей из алкила, циклоалкила, алкокси, аралкила, алкарила, ариламина, арилнитрозо, амино, гидрокси, галогена и их

сочетания, и, кроме того, где заместители на каждом атоме углерода в кольце могут быть либо одинаковыми, либо различными.

3. Олигомер или соолигомер соединения по п.1.

4. Олигомер или соолигомер по п.3, который имеет общую структурную формулу:



15 где  $m$  может представлять собой 1-100;  $n$  может представлять собой 1-2;  $p$  может представлять собой 1-5;  $q$  может представлять собой 0-50; и если  $q=0$ ,  $m \geq 2$

$R^1$  может быть выбран из группы, состоящей из  $H$  и  $C_1-C_2$  алкила;

$R^2$  может быть выбран из  $C_1-C_2$  алкила;

20  $R^4$  может быть выбран из группы, состоящей из акрилата, альдегида, амино, ангидрида, азода, малеимида, карбоксилата, сульфоната, эпоксида, сложноэфирной функциональной группы, галогенов, гидроксила, изоцианата или блокированного изоцианата, функциональной группы серы, винильной и олефиновой функциональной группы или полимерных структур;

25  $X$  может представлять собой  $O$ ;

$Y$  может представлять собой  $-O-$ ; и

$R^3$  представляет собой остаток, содержащий нитрозобензол, хинондиоксим или хиноноксим.

30 5. Композиция для использования при связывании металла с природным или синтетическим каучуком, содержащая:

i) по меньшей мере, одно соединение по п.1; и

ii) соответствующий носитель для указанного соединения.

35 6. Композиция по п.5, в которой указанное соединение может взаимодействовать *in-situ* с образованием одного нитрозобензольного остатка, динитрозобензольного остатка или пара-нитрозофенольного остатка.

7. Композиция по п.5, дополнительно содержащая силан.

8. Композиция по п.7, в которой силан представляет собой аминосилан.

40 9. Способ связывания двух подложек вместе, включающий нанесение композиции по п.5;

по меньшей мере, на одну из подложек и сведения подложек вместе,

где первая подложка содержит природный или синтетический каучук, который должен связываться со второй подложкой, и вторая подложка представляет собой металлическую подложку.

45 10. Способ по п.9, в котором каучуковая подложка вулканизируется или подвергается поперечной сшивке перед связыванием с поверхностью металла.

11. Способ по п.9, в котором каучук вулканизируется или подвергается поперечной сшивке одновременно со связыванием с поверхностью металла.

12. Сочетание, по меньшей мере, двух подложек, связанных вместе с помощью композиции адгезива по п.5,

где первая подложка содержит природный или синтетический каучук, который должен связываться со второй подложкой, и вторая подложка представляет собой 5 металлическую подложку.

13. Продукт отверждения, содержащий подложку и композицию по п.5,

где первая подложка содержит природный или синтетический каучук, который должен связываться со второй подложкой, и вторая подложка представляет собой металлическую подложку.

10

15

20

25

30

35

40

45