

280789

280789

22 NOV. 1962



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 14 de Septiembre 1962, con el No. 280.789

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de: THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en N. 1144 East Market Street, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS"

Este invento se refiere a un poliisocianato bloqueado con resina y a su empleo como un componente adhesivo en el pegado de un elemento reforzador de caucho a un caucho. Más particularmente, se refiere a poliisocianatos bloqueados por una resina aldehídica, que son dispersables en agua, en la fabricación de un sistema adhesivo acuoso, para empleo en el pegado de un elemento reforzador hecho de un material celulósico, tal como rayón, una poliamida, tal como Nailon, un poliéster, tal como Dacron o un metal, tal como acero, a caucho.

5

10

280789

22 NO



5 La vida útil de un artículo de caucho reforzado con
cuerda natural o sintética, tal como neumáticos, correas
en V y semejantes, depende de la seguridad del pegado en-
tre la cuerda y el caucho. La naturaleza de la cuerda in-
fluye en el éxito de la unión, habiéndose encontrado que
es extremadamente difícil adherir una cuerda de poliéster
a un caucho, particularmente cuando la cuerda reforzadora
va a utilizarse en la producción de neumáticos que deben
resistir condiciones extremas de esfuerzo a temperaturas
10 relativamente elevadas que se originan a las velocidades
altas y sostenidas que se presentan, por ejemplo, en via-
jes en autopista.

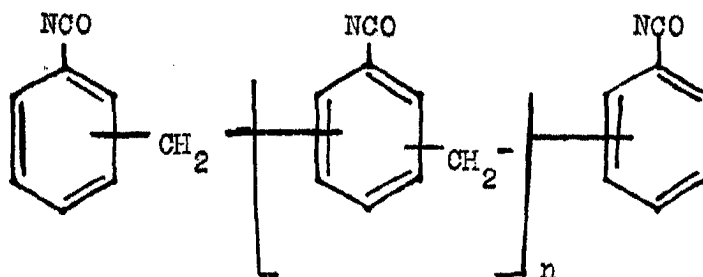
15 Es conocido que los poliisocianatos desarrollan una
adherencia aceptable entre, por ejemplo, una cuerda de po-
liéster y el caucho que se está pegando a la misma. Sin -
embargo, los poliisocianatos se utilizan en un medio di-
solvente, debido a la alta reactividad del poliisocianato
con el agua. En la producción comercial de neumáticos, es
más económico el empleo de un sistema adhesivo acuoso en
20 comparación a un sistema disolvente. Por ello, hasta hoy,
los poliisocianatos habían encontrado un empleo limitado
como agente de pegado en la producción de neumáticos. Los
poliisocianatos pueden inactivarse temporalmente por blo-
queo del grupo isocianato ($-NCO$) con agentes de bloqueo
25 bien conocidos, tal como fenoles y análogos, pero estos -
sistemas no producen las fuerzas de unión elevadas desea-
bles. Además, se forman subproductos tóxicos cuando se ca-
lienta el poliisocianato bloqueado por fenol para regene-
rar el poliisocianato.

30 Se ha descubierto ahora que puede bloquearse tempo-

280789²² NOV

ralmente un poliisocianato con una resina que tenga propiedades formadoras de adhesivo haciendo reaccionar un poliisocianato, y con fines ilustrativos isocianato de polimetileno polifenilo que tiene la fórmula general

5



10

con un agente de bloqueo resinoso aldehídico que actúa — protegiendo el poliisocianato frente a la degradación en un sistema acuoso, y, cuando el isocianato bloqueado con resina se expone a temperaturas elevadas del orden de más de 100° C., permite regenerar el poliisocianato y de este modo estar libre para combinarse químicamente con la fibra poliéster, mientras que el agente de bloqueo regenerado se convierte él mismo en un componente en el sistema adhesivo para incrementar la unión de la fibra poliéster al caucho.

15

20

Cualquier poliisocianato puede reaccionar con la resina de tipo aldehído. Poliisocianatos típicos empleados en el presente invento para la producción de nuevos poliisocianatos bloqueados son:

25

Polifenilisocianato de polimetileno (PAPI)

Triisocianato de trifenilmetano (TMTI)

Diisocianato de 2,4-tolileno (2,4-TDI)

Diisocianato de 2,6-tolileno (2,6 TDI)

30

Diisocianato de bitolileno (TODI)

280789 22 NO



- Diisocianato de dianisidina (DADI)
Diisocianato de hexametileno (HDI)
Diisocianato de m-fenileno (FDI)
1-alcóhil-benceno-2,4-diisocianato (AB-2,4-DI)
5 1-alcóhil-benceno-2,5-diisocianato (AB -2,5-DI)
2,6-dialcóhil-benceno-1,4-diisocianato (DBDI)
1-clorobenceno-2,4-diisocianato (CDI)
Diciclohexilmetano-diisocianato (CXDI)
3,3-dimetoxi difenilmetano-4,4'-diisocianato (DDMDI)
10 1-nitrobenceno-2,4-diisocianato (NDI)
1-alcóxi-benceno-2,4-diisocianato (ABDI)
1-alcóhil-benceno-2,6-diisocianato (ADI)
m-xilileno-diisocianato
1,3-dimetil-4,6-bis(beta-isocianatoetil)-benceno-
15 -diisocianato
Hexahidro-bencidino-4,4'-diisocianato
etileno-diisocianato
propileno-1,2-diisocianato
ciclohexileno-1,2-diisocianato
20 diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno
diisocianato de 2,3-dimetil-tetrametileno
diisocianato de p,p'-difenileno
diisocianato de 2-clorotrimetileno
butano-1,2,2-triisocianato
25 diisocianato de trimetileno
diisocianato de tetrametileno
propileno-1,2-diisocianato
butileno-1,2-diisocianato
diisocianato de etilideno
30 Puede utilizarse cualquier composición resinosa -

280789

22



que tenga un hidrógeno activo y que bloquee temporalmente un poliisocianato en un sistema acuoso, por lo menos hasta el punto de ebullición del agua. El tipo preferido de agente de bloqueo resinoso se obtiene haciendo reaccionar un aldehído con un componente formador de resina, tal como urea o un fenol, preferiblemente un polifenol, tal como resorcinol, y más preferiblemente, resinas fenólicas - que sean sustancialmente solubles en agua. Sin embargo, - son también efectivas las resinas fenólicas que den como resultado un producto de reacción con el poliisocianato, - que pueda emulsificarse o dispersarse. Entre los aldehídos apropiados que pueden utilizarse en la formación de una resina, se incluyen formaldehído, acroleína, glicoxal, furfural, aldehído crotonico, aldol y aldehído bencílico. Entre los fenoles apropiados que pueden hacerse reaccionar con uno de los aldehídos anteriormente citados, se incluyen fenol, cresol, catecol, floroglucinol, saligenina, dibata-naftol, xilenol, xilorcinol, hidroquinona, orcinol, pirogalol, beta-naftol, aminofenol guayacol, así como urea y melamina.

Cuando se produce la resina fenólica, es conveniente que haya un exceso de fenol presente durante la reacción con el aldehído. Esto da como resultado la producción de una resina que reaccionará con el poliisocianato para bloquear temporalmente la reactividad de los poliisocianatos con agua, por lo menos por debajo de 100° C., y también - asegurar la producción de una resina que es químicamente reactiva como un componente adhesivo en el pegado de una cuerda a caucho y particularmente en combinación con un adhesivo R/F/L, es decir, una mezcla de resorcinol formal

22 N



280789

dehido y látex de caucho, cuando el poliisocianato bloqueado se calienta para regenerar el poliisocianato y la resina fenólica.

5 Un agente de bloqueo tipo de aldehído particularmente conveniente, útil en el presente invento, es el formado haciendo reaccionar resorcinol con formaldehído, en relaciones de resorcinol a formaldehído de 1,0/0,25 a 1,0/1,0. En la preparación de este agente de bloqueo particular de tipo resina resorcinol / formaldehído, es conveniente utilizar una cantidad deficiente de formaldehído, particularmente menor de 1, y preferiblemente entre 0,5 y 10 0,75. La reacción del resorcinol y el formaldehído puede realizarse en un medio neutro o en medio que se alcaliniza, por ejemplo, con hidróxido sódico, o que se acidifica, 15 por ejemplo, con ácido oxálico. Se prefiere emplear una resina resorcinol/ formaldehído en que la relación es 1,0 de resorcinol a 0,7 de formaldehído reaccionados en un medio neutro.

20 El siguiente ejemplo es típico de un método para la obtención de un agente de bloqueo resinoso del tipo aldehído para empleo en la formación de un isocianato bloqueado, en el cual todas las partes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

25

(Agente de bloqueo formaldehído)

Se hicieron reaccionar conjuntamente 110 partes de resorcinol, 25 partes en volumen de formalina (37 % de formaldehído en metanol y agua) y 20 partes en volumen de 30 agua, en una vasija de reacción equipada con serpentines



280789

de calefacción y enfriamiento, un condensador de reflujo y un agitador apropiado. La mezcla se calentó a una temperatura de reflujo (100°C.) dejándola permanecer a esta temperatura durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se agregaron 30 partes adicionales en volumen de formalina, a la mezcla de reacción, a una velocidad constante, durante un período de diez minutos. Pasado este tiempo, se continuó manteniendo a reflujo la mezcla durante 30 minutos más. Transcurrido este tiempo, se formó una resina en la vasija de reacción, y se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Se obtuvo una resina siruposa espesa (por conveniencia se denomina Resina A) conteniendo 60% de sólidos, con una viscosidad de 750 cps y un pH de 7.

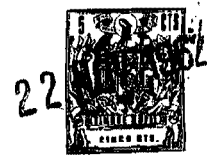
El ejemplo siguiente se refiere a la producción de un poliisocianato bloqueado útil en este invento.

EJEMPLO 2

(Polifenilisocianato de polimetileno bloqueado con resina resorcinol/ formaldehído)

Se hacen reaccionar 20 partes de una Resina A, producida de acuerdo con el Ejemplo 1, con 6 partes de polifenilisocianato de polimetileno (PAPI), en un recipiente de reacción apropiado del tipo descrito en el ejemplo 1, dejándolas reaccionar durante 48 horas a 22°C. Transcurrido este tiempo, se trata la mezcla de reacción resultante con 0,1 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua. El poliisocianato bloqueado neutralizado resultante se denominará para mayor comodidad, Resina B. Cuando se deja envejecer durante 8 horas, aparece una capa que sobrenada, clara, de poliisocianato bloqueado soluble, que puede --

280789



usarse por separado del precipitado del polisocianato blo-
queado menos soluble.

EJEMPLO 3

5 (Trisocianato de trifenilmetano bloqueado con resina).

Se agregaron sobre 3 partes de trisocianato de tri-
fenilmetano 20 partes de resina A, diluyéndose a conti-
nuación la mezcla con 100 partes de agua. El producto de
reacción no necesita envejecer. Por tanto, es aplicable -
10 directamente como un componente adhesivo en la prepara-
ción de un adhesivo del tipo descrito en el ejemplo 4. La
dilución con agua puede también realizarse por adición --
del agua a la resina antes de la adición del polisociana-
to a ella.

15

EJEMPLO 4

(Adhesivo resorcinol/ formaldehido/ Látex de caucho)

Se forma un adhesivo para cordoncillo de tipo con-
vencional conteniendo 20% de sólidos, de acuerdo con la -
20 siguiente fórmula:

Adhesivo R/F/L

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Resorcinol	2,03
Formaldehido (37%)	2,62
25 Hidróxido sódico (10%)	2,00
Látex de caucho terpolímero de estireno/ butadieno-1,3/vinilpiridina 15/70/15(41%)	14,20
Látex de caucho copolímero de estireno/ butadieno-1,3 (39%)	27,40
30 Agua	51,75

280789

22



Sobre 75 partes de la composición adhesiva resorcinol/ formaldehído/ látex de caucho anteriormente descrita, se agregan 25 partes de Resina B, dejándola envejecer durante 4 horas a 22° C.

- 5 Un elemento reforzador que comprende una cuerda de poliéster 1.100/2 (Dacron), se trata con la composición adhesiva descrita aquí, por paso de la cuerda a través del adhesivo a tal velocidad que se deposite sobre la superficie de la cuerda entre, aproximadamente, 5 y, aproximadamente, 10 % de sólidos del adhesivo. Esto puede conseguirse por paso de la cuerda a través de la composición adhesiva a una velocidad comprendida entre, aproximadamente, 1,52 m. y aproximadamente 3,04 m. por minuto, y según 10 do después el adhesivo sobre la cuerda a una temperatura de 218° C. durante 2 y 1/2 minutos. La cuerda tratada se 15 embebió luego en una masa de caucho compuesta como sigue:

Masa de caucho

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Caucho natural	100
20 Oxido de cinc	3,00
Negro de humo	29,80
Acido estearico	2,00
Alquitrán de pino	7,00
Mercaptobenzotiazol	1,25
25 Azufre	3,00
Difenilguanidina	0,15
Fenil-beta-naftilamina	1,00

- 30 Se midió la adhesión entre la cuerda y el caucho sobre una muestra "U" de 0,635 cm. a 121° C. después de cuatro minutos de vulcanización de la masa de caucho a 204° C.

28078922



encontrándose que desarrollaba una tracción de 11,325 kg.

5 Se realizó un ensayo de durabilidad al calor por --
formación de un tubo de caucho reforzado con una cuerda --
tratada con el adhesivo de este invento en la forma des--
crita anteriormente y se ensayó después de acuerdo con la
prueba de fatiga de tubo descrita en la ASTM D-885-59T, --
Sección 42, y también como se describe en la patente ame-
ricana 2.412.524, obteniéndose un valor de 200 KC en com-
paración con los 5,44 kg. de adhesión y 20 KC obtenidos -
10 sin el empleo de un poliisocianato bloqueado con resina -
del tipo utilizado en el presente invento.

15 Se sustituyó por una cuerda de nailon 840/2 la cuer-
da de poliéster anteriormente utilizada, tratándose de la
misma forma, pero secada a 126°C durante 3 minutos, se--
guido de secado a 210°C. durante 80 segundos, encontrándo-
se haber desarrollado una adhesión "U" en caliente de --
15,30 kg. y una durabilidad térmica de 600 KC en compara-
ción con los 12,68 kg. de tracción y 440 KC para la misma
cuerda cuando se trató con el adhesivo anteriormente cita-
do R/F/L sin contener Resina B.
20

EJEMPLO 5

(PAPI bloqueado como primer revestimiento para cuerda)

25 Se utilizó una solución de Resina B como primer re-
vestimiento para cuerda de poliéster por paso de la cuer-
da del Ejemplo 4 a través de un tanque de inmersión conte-
niendo una dispersión de 11% de sólidos de Resina B, y pa-
sándose después la cuerda sumergida directamente por un -
segundo tanque de inmersión conteniendo el 20% de sólidos
30 de la composición adhesiva R/F/L convencional del tipo --



280789

descrito en el Ejemplo 4. La cuerda sumergida dos veces se
 seca después 3 minutos a 204°C. La cuerda tratada se in-
 trodujo después en masa de caucho convencional del tipo -
 descrito en el Ejemplo 4, habiéndose encontrado que desa-
 5 rrollaba una adhesión en caliente de 10,87 kg. y una durg
 bilidad térmica de 90 KC.

EJEMPLO 6

(Resina B con adhesivo R/F/L deficiente en aldehido)
 10 Se preparó una composición adhesiva de resorcinol/
 formaldehido/ látex de caucho de acuerdo con la fórmula -
 siguiente:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Resorcinol	98
15 Formaldehido (37%)	53
Látex de caucho terpolímero de estireno/ Bu- tadieno-1,3/vinilpiridina 15/70/15(41%)	1152
Agua	543

20 La composición adhesiva de R/F/L se preparó por --
 adición de 98 partes del resorcinol a 196 partes de agua
 seguido de la adición de 53 partes de formaldehido. La -
 mezcla resultante se envejeció durante 1 hora, agregándo-
 se después 1152 partes de látex de caucho terpolímero. La
 25 mezcla resultante se envejeció durante un período de 72 -
 horas. Después de envejecer, se agregó el resto de agua.
 Se añadieron, sobre 65 partes de esta composición adhesi-
 va R/F/L, 35 partes de Resina B. La mezcla adhesiva resul-
 tante se envejeció durante 24 horas.

30 Se pasó un elemento reforzador, que contenía una --

22 

280789

5 cuerda de poliéster 1100/2 (Dacron), a través de un tan-
que de inmersión que contenía la composición adhesiva enve-
jecida anteriormente descrita, secándose después durante
2 y 1/2 minutos a 226^o C. La cuerda tratada se embebió en
la masa de caucho del Ejemplo 4, habiéndose encontrado --
que desarrollaba una adhesión en caliente "U" de 11,77 kg.
y una durabilidad térmica de 250 KC.

10 La composición adhesiva látex de caucho sintético/
fenol/ aldehído descrita en el Ejemplo 6 se prepara con --
una cantidad deficiente de formaldehído, en contraste con
una cantidad en exceso de formaldehído empleada para el --
adhesivo R/F/L del Ejemplo 4, encontrándose que produce --
valores de durabilidad térmica mejorados para uniones de
15 cuerda a caucho con un adhesivo del tipo descrito en el --
Ejemplo 6. Así, pues, se ha descubierto que se obtiene un
pegado de durabilidad térmica mejorada entre una cuerda y
caucho cuando se utiliza un adhesivo tipo R/F/L donde la
relación de formaldehído a fenol es menor de 1, y preferi-
blemente, está dentro de los límites de, aproximadamente,
20 0,5 y 1, en combinación con un poliisocianato bloqueado con
resina de aldehído.

EJEMPLO 7

(Adhesivo R/F/L de poliisocianato bloqueado con IMDI)

25 Se repitieron las condiciones del Ejemplo 4, con la
excepción de que se empleó la Resina del Ejemplo 3, en lu-
gar de la Resina B, habiéndose encontrado que desarrolla-
ba una tracción de 14,72 kg.

30 La tabla siguiente muestra la adhesión "U" de 0,635
cm. desarrollada a 121^o C. utilizando la misma vulcaniza-

280789 2



5 ción de la masa que se describe en el Ejemplo 4 cuando -
se utilizan diferentes poliisocianatos bloqueados con re-
sinas R/F obtenidas utilizando diferentes relaciones de -
resorcinol y formaldehído, como se indica, utilizando el
procedimiento para la producción de la resina descrito en
el Ejemplo 1.

TABLA I

Polisocianato	TMPI ¹	TODI ²	TDI ³	DADI ⁴	CB75 ⁵	PAPI ⁶
Relación resorcinol/ OH ₂ C						
Ejemplos	8	9	10	11	12	13
1/0,25 Serie	(A) 19,9	16,7	NS	15,6	16,0	18,9
1/0,50	(B) 21,9	20,5	12,2	15,2	15,4	21,0
1/0,70	(C) 20,5	21,5	NS	24,8	19,0	18,1
% de sólidos	18	13	5	13	7	11

¹Trisocianato de trifenilmetano.

²Disocianato de bitolileno

³Disocianato de 2,4-tolileno

⁴Disocianato de diaminidina

⁵Mondur CB-75 (producto de reacción de 1,2,3-trimetilolpropano y 2,4-TDI)

⁶Polifenilisocianato de polimetileno.

280789

22 NOV





22 NOV

280789

EJEMPLO 14

Se hizo un neumático sin cámara, corriente, que comprendía un cuerpo anular hueco de cuerpo abierto terminan
do en porciones de talón separadas y como se describe en
5 La patente americana 2.987.094, realizada con telas de --
cordoncillo de poliéster pegados al caucho con el adhesivo
de poliisocianato bloqueado R/F/L del Ejemplo 4 como una
primera inmersión, secado sobre el cordoncillo a 204°C --
durante 2 y 1/2 minutos y tratándose después el cordonci-
10 llo seco con una segunda inmersión, que comprende el adhe-
sivo R/F/L descrito en el Ejemplo 4, sin que esté presen-
te el poliisocianato bloqueado en la segunda inmersión, y
secándose a 221°C. durante 1 minuto.

El neumático se comprobó por rodaje del mismo con--
15 tra una llanta de reborde mientras se inflaba a 1,68 kg/cm²
a 96,5 km/hora durante 8050 km., antes de que apareciese
separación en los pliegues. Como comparación, sólo resul-
tan 4025 km. para el mismo ensayo sobre un neumático simi-
lar, pero utilizando un adhesivo de caucho que contiene --
20 PAPI disuelto en tolueno como único tratamiento adhesivo
simple del cordoncillo antes del pegado al caucho, como se
describió anteriormente.

La excepcional adhesión desarrollada entre el cau-
cho y un cordoncillo de poliéster, utilizando los poliso-
25 cianatos bloqueados indicados en los ejemplos anteriores,
puede ser comprendida mejor admitiendo que se trata de un
fenómeno inesperado en la adhesión, si se tiene en cuenta
que el mismo cordoncillo Dacron sumergido únicamente en --
el adhesivo R/F/L convencional utilizado en las segundas
30 inmersiones descritas en el Ejemplo 4 anterior, desarro--

22



280789

lló sólo una adhesión de 5,43 kg. y una duración de solamente 25.00 ciclos.

5 Aunque se han descrito ciertas realizaciones y detalles representativos para los fines ilustrativos del invento, será evidente para los expertos en esta técnica -- que pueden introducirse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu o alcance del invento.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 3 de Noviembre de 1.961, bajo el número 149.880, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de poliisocianatos bloqueados, caracterizadas porque los mismos -- resultan de la reacción de un poliisocianato y de una resina aldehídica resultante de la reacción de un aldehído y un componente reactivo con él para formar una resina --
25 que es reactiva para bloquear temporalmente el poliisocianato en medida sustancial contra reacción con agua a temperaturas inferiores a 100° C y siendo la resina reactiva como componente adhesivo cuando se regenera por tratamiento térmico del poliisocianato bloqueado a una temperatura
30 entre 100 y 177° C.



280789

2.- Mejoras según el punto 1, según las cuales dicha resina resulta de la reacción de formaldehído y resorcina, estando presente la resorcina en exceso molar durante la reacción con formaldehído.

5 3.- Mejoras según el punto 1, según las cuales dicha resina es una resina de fenol-formaldehído sin reticular y es reactiva ella misma como componente adhesivo.

10 4.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque los poliisocianatos resultan de la reacción de un poliisocianato y una resina resultante de la reacción de formaldehído y resorcina, estando presentes los reactivos en una relación molar de formaldehído a resorcina de 1:0,5 a 1:0,75 durante la reacción.

15 5.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque los poliisocianatos bloqueados resultan de la reacción de un poliisocianato y una resina de resorcina-formaldehído sin reticular, siendo el formaldehído añadido por incrementos y en cantidad menor que la equivalencia molar durante la reacción del formaldehído con la resorcina.

20 6.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el poliisocianato bloqueado resulta de la reacción de un poliisocianato y una resina de fenol formaldehído hecha por reacción del fenol con el formaldehído presente durante la reacción en proporciones molares de formaldehído a fenol sustancialmente menores de 0,5.

25 7.- Mejoras introducidas en la fabricación de poliisocianatos bloqueados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

280789 22



Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a -
máquina por una sola cara.

22 NOV. 1962

Madrid,

Alberto de Elzabeta
Ezequiel