

REF.: AUFDERMARSH-6 LC-1835

437.912

CLASS.: C08G//B60C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

CONCEDIDA

15 DIC 1974

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
UNA DISPERSION ACUOSA DE UN POLI-ISOCIA
NATO AROMATICO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 473.160 del 24-5-74
l.a.

1 RESUMEN DE LA INVENCION

5 Se preparan dispersiones acuosas de poli-isocianatos aromáticos bloqueados con compuestos fenólicos, mezclando el poli-isocianato disuelto en un disolvente orgánico soluble en agua y una solución acuosa que contiene un exceso del compuesto fenólico, en presencia de un hidróxido metálico alcalino como catalizador. Cuando el compuesto fenólico es resorcinol, el exceso de resorcinol en la dispersión puede hacerse reaccionar con formaldehído para formar una resina de resorcinol-formaldehído; cuando el compuesto fenólico es fenol, puede añadirse un exceso de resorcinol y hacer reaccionar el formaldehído con él para formar la resina de resorcinol-formaldehído; también pueden dispersarse un poli-epóxido y un látex de caucho formándose una dispersión que puede ser utilizada para formar recubrimientos adhesivos simples por inmersión sobre substratos de poliéster que se adhieran al caucho.

15 COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poli-isocianatos aromáticos bloqueados con compuestos fenólicos y a la preparación de una dispersión adecuada para uso en la formación de un revestimiento simple por inmersión sobre substratos de poliéster que hace que el poliéster se adhiera al caucho. Específicamente, el revestimiento simple por inmersión es útil como revestimiento para los cordones de poliéster para neumáticos.

25 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

30 Se sabe como recubrir substratos de poliéster con poli-isocianatos aromáticos bloqueados con fenol a partir de

1 una solución adhesiva simple por inmersión que también con-
tiene un poliepóxido y un látex de caucho - patente estado-
unidense 3.234.067. Esta invención produce un adhesivo de
este tipo por un procedimiento simplificado. El adhesivo
5 difiere del de la patente estadounidense 3.234.067 en que
se obtiene una adhesión algo mejor. Químicamente, los pro-
ductos difieren en que las composiciones para inmersión de
esta invención requieren la presencia de un hidróxido metá-
lico alcalino, mientras que las composiciones de la patente
10 estadounidense 3.234.067 excluyen la presencia de un exceso
de cáustica.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 Esta invención comprende un procedimiento para la
preparación de una dispersión acuosa de un poli-isocianato
aromático bloqueado con un compuesto fenólico. Esta disper-
sión acuosa se obtiene mezclando íntimamente un poli-isocia-
nato aromático disuelto en un disolvente orgánico soluble en
agua, que no reaccione con el poli-isocianato, y una solu-
ción acuosa de un compuesto fenólico, en presencia de una
20 cantidad catalítica de un hidróxido metálico alcalino, a
una temperatura de 25 a 75°C. La velocidad de reacción de-
pende de la temperatura y la reacción será prácticamente com-
pleta entre 10 y 120 minutos. En el procedimiento preferido,
la solución del poli-isocianato se añade a la solución del
25 compuesto fenólico.

30 El número de moles de compuesto fenólico empleados
debe ser por lo menos igual al número de equivalentes de
grupos isocianato presentes y el número de moles de com-
puesto fenólico puede ser hasta ocho veces el número de
equivalentes de grupos isocianato. El intervalo preferido

1 de moles de compuesto fenólico por equivalente de grupo isocianato es alrededor de 1,1 a 5.

5 La cantidad de hidróxido metálico alcalino empleada como catalizador en la reacción es alrededor de 0,05 a 1 % en peso, calculado sobre la cantidad de agua presente. Puede emplearse cualquier hidróxido metálico alcalino pero se prefiere el hidróxido sódico.

El compuesto fenólico empleado como agente de bloqueo puede ser fenol o resorcinol.

10 Los poli-isocianatos aromáticos son una clase muy conocida de compuestos y cualquiera de ellos puede ser utilizada aquí pero los compuestos preferidos son el difenilmetano-4,4'-di-isocianato, toluen-2,4-di-isocianato, benceno-1,3-di-isocianato, éter difenílico-2,4,4'-tri-isocianato y trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato. El difenilmetano-4,4'-di-isocianato es el compuesto más preferido.

15 Cuando se lleva a cabo la reacción de bloqueo, es conveniente que en la mezcla haya presente un agente tensoactivo soluble en agua. Los agentes tensoactivos preferidos son aniónicos. Un agente tensoactivo adecuado es el dioctilsulfosuccinato sódico. El agente tensoactivo puede estar presente en la mezcla de reacción en una proporción de aproximadamente 1-10 % en peso del isocianato bloqueado.

20 Los disolventes para disolver el poli-isocianato no deben ser reactivos con el isocianato o deben ser solubles en agua. La metil-etil-cetona, la acetona y el tetrahidrofurano son muy satisfactorios.

25 Esta invención también comprende la formación de una solución de revestimiento que puede ser utilizada como simple revestimiento por inmersión sobre sustratos de poli-
30

1 éster. La primera etapa en la formación de este revesti-
miento es la separación del disolvente orgánico soluble en
agua. Esto puede conseguirse por destilación. Preferible-
mente, la destilación se lleva a cabo a presión reducida.
5 Después de haber separado el disolvente, se forma en la dis-
persión una resina soluble de formaldehído-resorcinol. Si
el compuesto fenólico empleado en la formación de la dis-
persión es resorcinol, se añade simplemente una solución
acuosa de formaldehído mezclándola con la dispersión; así
10 se forma directamente una resina de resorcinol-formaldehído
a medida que se añade resorcinol en exceso sobre el neces-
ario para bloquear al isocianato. Por otra parte, si se em-
plea fenol para bloquear al isocianato, entonces se añade
primero a la dispersión una cierta cantidad de resorcinol
15 de manera que en la dispersión final la relación ponderal
de resina de resorcinol-formaldehído a poli-isocianato aro-
mático bloqueado esté comprendido aproximadamente entre
0,2:1 y 1,5:1.

20 La formación de la resina de resorcinol-formaldehído
en la dispersión de isocianato bloqueado tiene lugar por
adición del formaldehído a la dispersión que contiene el
resorcinol. Esta reacción se efectúa mejor a una temperatu-
ra comprendida entre unos 25° y 50°C. Preferiblemente, el
resorcinol se encuentra presente en un pequeño exceso molar
25 sobre la cantidad de formaldehído presente.

30 La solución de revestimiento final debe contener tam-
bién un poliepóxido insoluble en agua y un látex de caucho.
Estos componentes se añaden simplemente de acuerdo con las
prácticas convencionales de esta técnica, ilustradas en la
patente estadounidense 3.234.067. La relación ponderal de

1 poliepóxido presente en la dispersión a cantidad de isociana-
to bloqueado presente debe ser alrededor de 0,1:1 a 4:1. La
cantidad de sólidos de látex de caucho presente en la disper-
sión debe ser entre aproximadamente igual a la cantidad de
5 resinas de resorcinol-formaldehído presente y alrededor de
seis veces la cantidad de dicha resina de resorcinol-formal-
dehído presente.

La solución de revestimiento contendrá alrededor
de 6 a 24 % en peso de sólidos totales. Puede ser aplicado en
10 la forma convencional al substrato de poliéster. Después de
la aplicación, el revestimiento se calienta por encima de unos
200°C, durante 0,5 a 15 minutos, para separar el agua y cu-
rar el revestimiento. Habitualmente, el substrato de poli-
éster se mantiene bajo tensión para evitar el encogido. Des-
15 pués se aplica al caucho y se vulcaniza.

La composición de revestimiento simple por inmer-
sión contiene alrededor de 0,01 a 1 % en peso de un hidró-
xido metálico alcalino, calculado sobre el peso del agua pre-
sente. En los siguientes ejemplos, se ensaya la adhesión del
20 substrato de poliéster al caucho mediante un ensayo de adhe-
sión simple de tira terminal y mediante el ensayo de "trad-
ción H". Estos dos ensayos son muy conocidos en la técnica
y están descritos con más detalle en las columnas 2 y 3 de
la patente estadounidense 3.234.067.

25 El término "poliepóxido" está bien definido en la
técnica del revestimiento adherente de resinas de poliéster
y se utiliza aquí en su sentido convencional. El término es-
tá definido con más detalle en la patente estadounidense
3.234.067, en la columna 9, línea 12 y siguientes. Los poli-
30 epóxidos preferidos son los que por término medio contienen

1 por lo menos dos grupos epoxi por molécula, un punto de fusión superior a 90°C aproximadamente y un peso molecular promedio superior a 800 y un equivalente epóxido superior a 200.

5 El término "látex de caucho" es muy conocido en la técnica de fabricación de revestimientos de resorcinol-formaldehido-látex (RFL) y se utiliza aquí en su sentido convencional. Pueden prepararse látex adecuados a partir de copolímeros de vinilpiridina; un látex preferido es el de 1,3-butadieno/estireno/2-vinilpiridina (70/15/15).

10 La composición de revestimiento de esta invención es especialmente útil para recubrir substratos de poliéster, tales como tereftalato de polietileno y similares, pero también puede ser utilizada para recubrir algodón, rayón, nylon y otros materiales fibrosos que tienen que ser empleados para reforzar los artículos de caucho.

15 En los ejemplos que siguen, todas las partes y porcentajes son partes en peso y todas las temperaturas son en grados centígrados salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

20 1. Preparación de una dispersión A de difenilmetano-4,4'-di-isocianato bloqueado con resorcinol

25 Un matraz de fondo redondo de 5 litros se equipa con un agitador mecánico, un refrigerante de reflujo, un termómetro, una envoltura de calefacción y un embudo decantador de 500 ml. Se cargan 2 litros de agua en el matraz y se disuelven las siguientes sustancias: 413 g de resorcinol, 3,0 g de lentejas de hidróxido sódico y 23 g de dioctilsulfosuccinato sódico (vendido como Aerosol OT por American Cyanamid). La solución se calienta a 40°C y se agita fuertemente.

30

1 Se añade una solución de 200 g de difenilmetano-4,4'-
di-isocianato en 200 ml. de metil-etil-cetona desde el embudo
de decantación, durante un periodo de un minuto. Durante los
ocho minutos siguientes, la temperatura asciende a 49,5°C
5 y el isocianato bloqueado se separa en forma finamente dis-
persa. La mezcla se agita durante 1 hora a la temperatura
ambiente.

2. Separación de la metil-etil-cetona de la dispersión A

10 La dispersión de la etapa 1 se introduce en un matraz
provisto de una cabeza de destilación, un refrigerante y un
receptáculo. La presión se reduce hasta unos 175 mm Hg y la
temperatura del calderín se eleva lentamente hasta unos 62°C.
Se recoge un total de unos 200 ml de cetona y 200 ml de
agua en el receptáculo.

15 3. Preparación de la dispersión A conteniendo una resina de
resorcinol-formaldehído

 El producto de la etapa 2 se enfría a 28°C, se añaden
156 g de una solución acuosa de formaldehído al 37 % y la
mezcla se agita durante 1 hora.

20 4. Preparación de una suspensión de dispersión A/resina

 Al producto de la etapa 3 se añaden 100 g de resina
Novolac de epoxi cresol, micronizada (vendida como ECN-1299
por Ciba-Geigy) y la mezcla se agita fuertemente durante
1 hora.

25 Después la mezcla se carga en un molino de bolas de
1 galón (3,78 litros) que contiene cilindros de "Buruñdum"
de 3/4" (19,0 mm) y se muele durante 70 horas.

30 5. Preparación de una composición de revestimiento simple
por inmersión, revestimiento del sustrato y ensayo

 La suspensión de la etapa 4 (50 g) se diluye con

1 92,1 g de agua y después se añaden, con agitación moderada,
 29,3 g de un látex al 41 % en peso de 1,3-butadieno/estireno/
 2-vinilpiridina (vendido como "Gen-Tac" por General Tire
 and Rubber Co.). El adhesivo contiene alrededor de 15 % de
 5 sólidos y se aplica al cordón sin envejecimiento.

El cordón de poliéster se sumerge en el adhesivo anterior y se trata sobre una máquina Litzler bajo las siguientes condiciones:

	<u>Estufa 1</u>	<u>Estufa 2</u>
10 Temperatura, °F (°C)	450 (232)	450 (232)
Estiramiento aplicado (%)	3	0
Tiempo (segundos)	50	80

Después el cordón se ensaya con un material de caucho de la siguiente composición:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Caucho natural (hoja ahumada n ^o 1)	50
	SBR-1500 ^a	50
	Negro de humo HAF ^b	35
	Acido esteárico	1
20	Oxido de cinc	3
	Aceite de petróleo ^c	9,37
	Antioxidante ^d	1
	2,2'-Ditiobisbenzotiazol	1
25	Azufre ^e	3,13

Los valores de la adhesión encontrados fueron:

30	Adhesión de 2 capas a 140°C	61 libras/pulgada lineal (10,9 kg/cm) (se desgarra la mayor parte del material de caucho)
	Traacción H	41 libras/cabo (18,6 kg)

- 1 a - Elastómero vulcanizable por azufre, no pigmentado, pre-
parado por copolimerización de 1,3-butadieno y estireno
a 6°C, continuamente en una fase acuosa continua, utili-
zando emulgentes, reguladores de la viscosidad y un sis-
5 tema catalizador redox. Contiene alrededor de 23,5 % en
peso de estireno y tiene una viscosidad Mooney
(ML-1 + 4/100°C) de 52.
- b - Denominación ASTM N-330.
- 10 c - Aceite nafténico de petróleo ASTM D-2226, Tipo 103, con
unos valores de la viscosidad Saybolt Universal 2525 y
87,2 a 100°F (37,8°C) y 210°F (93,3°C), respectivamente,
un peso molecular de 395 y una constante de viscosidad-
densidad de 0,889. (El nombre comercial de la Sun Oil
para este aceite es "Circosol" 4240).
- 15 d - 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína polimerizada, p.f.
74°C (el nombre comercial de Monsanto para este material
es "Age Rite Resin D").
- e - Azufre amorfo insoluble con 20 % de aceite. (La marca
20 registrada de Stauffer Chemical para esta composición
es "Crystex").

Ejemplo comparativo

Se preparan unas muestras como antes, utilizando el
procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.234.067,
Ejemplo 1(a), a excepción de que se utiliza una resina Novo-
25 lac de epoxi cresol (vendida como ECN-1299 por Ciba-Geigy)
en lugar de la resina de Novolac epóxilada del ejemplo. Los
resultados son:

1 Adhesión de 2 capas a 140°C 31 libras/pulgada lineal (5,5 kg/cm) (en su mayor parte, fallo del adhesivo)

Tracción H 27 libras/cabo (12,2 kg)

5 EJEMPLO 2

Se repiten las etapas 1 a 4 del Ejemplo 1, empleando 138 g de formaldehído acuoso al 37 % en la etapa 3. Después se prepara un baño adhesivo con la siguiente composición:

10 50 g de suspensión de dispersión A/resinas
90,9 g de agua
28,7 g de látex "Gen-Tac".

Después se recubren los cordones y se ensayan como se ha descrito en el Ejemplo 1, con los siguientes resultados:

15 Adhesión de 2 capas a 140°C 58 libras/pulgada lineal (10,4 kg/cm) (desgarramiento del material)

Tracción H 40 libras/cabo (18,1 kg).

EJEMPLO 3

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, sección 1, empleando las siguientes cantidades de productos químicos:

Una solución de:

265 g de fenol
1100 ml de agua
4 g de lentejas de hidróxido sódico
25 23 g de Aerosol OT

Una solución de:

150 g de difenilmetano-4,4'-di-isocianato
150 ml de metil-etil-cetona.

30 Esta dispersión se filtra a vacío y la torta del filtro se lava con agua. Después de secar en un desecador de

1 vacío a 70°C, la torta pesa 251 g. Se determina que la mues-
tra es difenilmetano-4,4'-di-isocianato bloqueado con fenol
comparando su punto de fusión (197-199°C) y su espectro in-
5 frarrojo con una muestra conocida de difenilmetano-4,4'-
di-isocianato bloqueado con fenol.

Alternativas

Se considera que los derivados solubles en agua de
fenol o resorcinol, tales como 2-clorofenol, 3-clorofenol,
4-clorofenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol o 1,3-
10 dihidroxi-2-metilbenceno pueden ser utilizados en las reac-
ciones descritas y se obtendrán resultados similares a los
indicados.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de una dis-
persión acuosa de un poli-isocianato aromático bloqueado con
un compuesto fenólico, que consiste en hacer reaccionar (a)
20 un poli-isocianato aromático disuelto en un disolvente or-
gánico soluble en agua que no es reactivo con el poli-iso-
cianato aromático y (b) una solución acuosa que contiene
un compuesto fenólico disuelto, seleccionado entre el grupo
formado por fenol y resorcinol, siendo el número de moles
del compuesto fenólico por lo menos igual al número de equi-
25 valentes de grupos isocianato presentes, teniendo lugar di-
cha reacción en presencia de una cantidad catalítica de un
hidróxido metálico alcalino, a una temperatura de 25 a 75°C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
30 que la reacción tiene lugar durante 10 a 120 minutos y la
dispersión contiene de 1 a 25% en peso de poli-isocianato

1 aromático bloqueado.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad catalítica de hidróxido metálico alcalino es de 0,05 a 1,0 % en peso, calculado sobre la cantidad de agua presente.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que hay presente un agente tensoactivo aniónico, soluble en agua, durante la reacción, en una proporción de 1 a 10% en peso, calculado sobre la cantidad de isocianato bloqueado preparado.

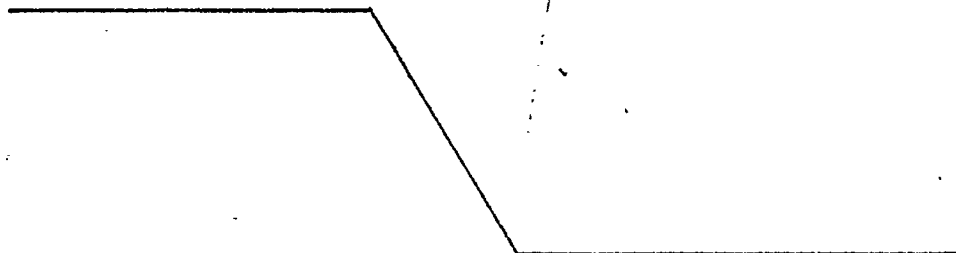
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poli-isocianato aromático está seleccionado entre el grupo formado por difenilmetano-4,4'-di-isocianato, toluen-2,4-di-isocianato, benceno-1,3-di-isocianato, difeniléter-2,4,4'-tri-isocianato y trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato..

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el disolvente orgánico está seleccionado entre el grupo formado por acetona, metil-etil-cetona y tetrahidrofurano.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE UN POLI-ISOCIANATO AROMATICO.

25

30

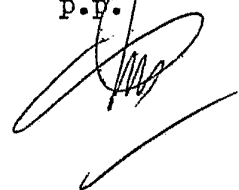


1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

5 Madrid, 23 mayo 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30