

443425

CM: B32B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INVENCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE ISOCIANATOS BLOQUEADOS "

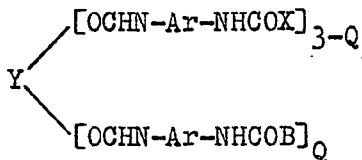
Prioridad: Patente estadounidense n.º 532241 del 12-12-1974

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Mezclas de compuestos de fórmula:

5



10

donde Y es un radical alquil-oxi triprimario, Ar es un radical divalente que contiene un núcleo aromático, X es aril-oxi o alcoxi, B es iminoxí o lactam-N-ilo y Q, es 0, 1, 2 o 3, que pueden ser disueltos en disolventes compatibles y mezclados con catalizadores adecuados y utilizados como material de revestimiento sobre polímeros orgánicos tales como poliésteres para aumentar la adhesión entre el substrato y un polímero orgánico posteriormente aplicado, tal como un polímero elastomérico.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

Esta invención se refiere a una composición que es una mezcla de compuestos, útil en la preparación de un revestimiento sobre substratos poliméricos con objeto de aumentar la adhesión entre el substrato y un revestimiento polimérico posteriormente aplicado. La composición es específicamente útil para revestir el hilo o cordón de poliéster de manera que se una mejor al compuesto elastomérico posteriormente aplicado.

25

En la técnica de reforzamiento de elastómeros, se utilizan adhesivos para unir el poliéster y el nylon al elastómero. Se aplica una composición de revestimiento y se cura calentando, habitualmente como parte de una operación de estirado en caliente. Una composición de revestimiento convencional es una solución acuosa de Resorcinol-Formaldehido y Látex de un copolímero de butadieno, estireno y un vinilpiri

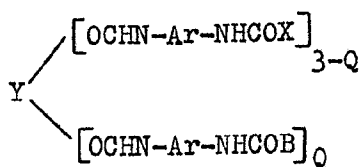
30

1 dieno, conocido como adhesivo "RFL".

En el reforzamiento de elastómeros con cordón de poliéster se ha desarrollado un refinamiento que consiste en recubrir primero el poliéster substrato con una capa de base. Como capa de base se ha utilizado una solución en un disolvente orgánico de un diisocianato o un triisocianato, que más tarde se recubre con el adhesivo "RFL", patente estadounidense 2.990.313 de Knowles. Véase también la patente estadounidense 2.994.671 que describe los isocianatos "bloqueados" con fenol utilizados de esta forma y la patente estadounidense 3.179.547 de Kigane y colaboradores que describe los isocianatos bloqueados con etilenimina utilizados de esta forma. En el mercado se encuentra actualmente el toluen-2,4-diisocianato que se hace reaccionar con trimetilolpropano en la posición para y se ha "bloqueado" con fenol en la posición orto. Este compuesto se recomienda para uso en el revestimiento de hilo y cordón de poliéster que han de ser posteriormente tratados con el adhesivo RFL y después utilizados para reforzar los elastómeros.

20 COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un refinamiento nuevo en la preparación de cordón de poliéster para el reforzamiento de elastómeros. Se ha encontrado una composición que puede ser utilizada como capa de base para los poliésteres que además aumenta la adhesión del elastómero al poliéster. Esta nueva composición es una mezcla de compuestos de fórmula:



1 donde Y es un radical alquil-oxi triprimario, Ar es un radi-
cal divalente que contiene por lo menos un núcleo aromático,
X es un radical seleccionado entre el grupo formado por aril-
oxi y alcoxi, B es un radical seleccionado entre el grupo
5 formado por iminoxil y lactam-N-ilo y Q es 0, 1, 2 o 3, siendo
el número total de radicales X en la mezcla por lo menos igual
al número de radicales B en la mezcla y siendo el número to-
tal de radicales B en la mezcla por lo menos un 10 % de la su-
ma de los radicales B y X.

10 Esta composición puede ser preparada por reacción de
un isocianato aromático con un alcohol triprimario y poste-
riormente reacción de este producto con una mezcla de un com-
ponente hidroxilado tal como fenol y un material de tipo amí-
nico como una lactama. Esta composición también puede ser pre-
15 parada por reacción del componente hidroxilado con un lote
del aducto de alcohol primario-diisocianato y reacción de otro
lote con un material de tipo amínico y después mezcla de ambos
lotes.

20 El alcohol triprimario utilizado para reaccionar con el
diisocianato puede contener de 4 a 12 átomos de carbono, sien-
do alcoholes representativos el trimetilolmetano, 1,1,1-trime-
tilolpropano, 1,1,1-trimetiloldodecano y 1,2,3-trimetilolbu-
tano.

25 El diisocianato aromático puede contener solamente un
único núcleo aromático, como el toluen-2,4-diisocianato o pue-
de contener más de un núcleo aromático como el metilen-bis-
(4-fenilisocianato). Otros diisocianatos representativos que
pueden ser utilizados son el 2,6-tolilén-diisocianato, 1,3-
fenilén-diisocianato y mezclas de estos compuestos. También
30 pueden utilizarse otros diisocianatos muy conocidos en la téc-

1 nica.

5 El compuesto hidroxilado que se hace reaccionar con el grupo isocianato puede ser un alcohol aromático, un alcohol alifático de elevado peso molecular, de 10 a 18 átomos de carbono o un alcohol heteroaromático como el alcohol furfurílico. Se prefieren los alcoholes aromáticos y los más preferidos son los alcoholes aromáticos que contienen por lo menos una cadena lateral alifática de 1 a 12 átomos de carbono. También pueden emplearse mezclas de compuestos hidroxilados. Una mezcla satisfactoria que se encuentra en el mercado contiene 10 nonilfenol orto y para, de cadena ramificada y alrededor de 5 % en peso de 2,4-dinonilfenol. Otros compuestos hidroxilados específicos que son representativos son el fenol, 4-octilfenol, β -naftol y alcohol dodecílico. En general, el compuesto 15 hidroxilado estará seleccionado sobre la base de la temperatura de desbloqueo que se desea en el isocianato y sobre la base de la volatilidad del compuesto hidroxilado. Habitualmente es conveniente que el isocianato se desbloquee a una temperatura inferior a 450°F (232°C) y que el compuesto hidroxilado sea de volatilidad baja.

20 El material de tipo amínico que se hace reaccionar con el grupo isocianato puede ser una lactama, tal como ϵ -caprolactama o γ -valerolactama o una amina secundaria alifática como di-isopropilamina o di-n-butilamina. También pueden 25 emplearse mezclas de compuestos amínicos.

30 La reacción entre el alcohol triprimario y el diisocianato aromático se lleva a cabo habitualmente en solución. Los disolventes adecuados para estos compuestos son el acetato de etilo, acetato de butilo, tricloroetileno y dioctato de polietilenglicol con un peso molecular correspondiente

1 a 3-7 unidades de oxietileno. El triol y el diisocianato
aromático se agregan al calderín del reactor en una relación
molar de un mol de triol por tres moles de diisocianato. La
reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad adecuada
5 da de un catalizador convencional como la dimetilciclohexil-
amina. La temperatura de reacción puede ser controlada dentro
de los límites de unos 70-90°C por adición de disolvente o
mediante dispositivos de calefacción-refrigeración convencio-
nales, por ejemplo serpentines, etc. Una vez completada esta
10 reacción, se agregan al calderín del reactor el compuesto hi-
droxilado y el compuesto de tipo amínico en la relación molar
deseada en el producto final y la reacción de bloqueo se efectúa
hasta que es completa.

15 Entonces el producto está preparado para uso como re-
vestimiento del substrato polimérico. Las capas de base de
este tipo son aplicadas por muchos métodos diferentes en la
técnica pero pueden ser aplicadas simplemente sumergiendo el
hilo en la solución del producto. Las soluciones que con-
20 tienen alrededor del 40 % en peso de las composiciones de
esta invención presentan la interesante propiedad adicional
de una baja viscosidad a 25°C y, por lo tanto, pueden ser
aplicadas al hilo a la temperatura ambiente. Con objeto de
conseguir las propiedades adhesivas máximas en el producto
elastomérico final, habitualmente es conveniente utilizar un
25 catalizador adecuado en la composición de la capa de base. Un
catalizador especialmente adecuado para uso con las composi-
ciones de esta invención es el 2,4,6-tri(dimetilaminometil)-
fenol. Otro catalizador satisfactorio es el 1,4-diazabicyclo
[2.2.2]octano, cuya fórmula es $N(CH_2CH_2)_3N$. La cantidad de re-
30 vestimiento sobre el substrato estará comprendida habitualmen

1 te entre 0,2 y 5 % del peso del sustrato, aproximadamente.
El sustrato revestido queda entonces preparado para la apli-
cación del revestimiento RFL en la forma convencional.

EJEMPLO 1

5 Un calderín provisto de agitador, refrigerante de re-
flujo, tubos de entrada de nitrógeno y materiales de partida
y una salida para el producto, se seca y se lava con nitróge-
no. El calderín también se provee de un sistema de calefac-
ción-refrigeración y un dispositivo medidor de la temperatu-
10 ra. En el calderín se cargan 18,06 libras (8,437 kg) de toluen-
2,4-diisocianato, 15,0 libras (6,804 kg) de un dioctoato de
polietilenglicol comercial, con un peso molecular correspon-
diente a 3-7 unidades de oxietileno, y 0,1 libras (0,0454 kg)
de dimetilciclohexilamina como catalizador. Se añade una so-
15 lución de 4,64 libras (2,104 kg) de trimetilolpropano en 20,0
libras (9,072 kg) de dioctoato de polietilenglicol a velo-
cidad suficiente para mantener la masa de reacción a 80°C.
Una vez completada la reacción (comprobada por el nivel de
-NCO), se añaden 0,1 libras (0,0454 kg) del catalizador dime-
20 tilciclohexilamina. Manteniendo la temperatura a 80-90°C, se
añade rápidamente una solución de 11,42 libras (5,180 kg) de
4-nonilfenol y 5,88 libras (2,667 kg) de ε-caprolactama en
15,0 libras (6,804 kg) de dioctoato de polietilenglicol. Se
25 continúa calentando hasta que el nivel de -NCO desciende a
cero. A la masa de reacción se añade entonces una solución
de 1,8 libras (0,816 kg) de 4,4'-tio-bis(6-terc-butyl-2-metil-
fenol) para estabilizar el dioctoato de polietilenglicol.

EJEMPLO 2

30 Se repite dos veces el procedimiento del Ejemplo 1, em-
pleando 5,24 libras (2,377 kg) de di-isopropilamina y 11,42 li

1 bras (5,180 kg) de 4-nonilfenol y 5,88 libras (2,667 kg) de ϵ -caprolactama y 7,55 libras (3,424 kg) de β -naftol en lugar de la ϵ -caprolactama y el 4-nonilfenol.

EJEMPLO 3

5 Las proporciones de 4-nonilfenol y ϵ -caprolactama (o sus equivalentes) pueden ser variadas en el Ejemplo 1 como también puede serlo la identidad de los agentes de bloqueo (indicados en el Ejemplo 2) o el triol.

10 Los isocianatos bloqueados preparados de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 y otros isocianatos bloqueados preparados empleando otros ingredientes en el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, se aplican sobre un hilo de tereftalato de polietileno comercial de 100 deniers, haciendo pasar el hilo por un aplicador de ranura a través de la cual se bombea una solución al 40 %, mantenida a unos 25°C, del isocianato bloqueado en dioctoato de polietilenglicol, con un peso molecular correspondiente a 3-7 unidades de etilenglicol. El hilo revestido se recubre después por los procedimientos habituales con el adhesivo "RFL" y posteriormente se cura.

20 En la Tabla I se dan resultados de los ensayos para muestras curadas a temperaturas de 455° y 475°F (234 y 246°C). En la Tabla I, el aducto empleado es el trimetilolpropan-toluen-diisocianato. El revestimiento también contenía 1 % en peso de 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol como catalizador.

25 El ensayo de adhesión de dos capas en caliente a que se refiere la tabla es el ensayo ASTM D-2138. El ensayo de fatiga en disco empleado está descrito en la patente estadounidense 3.090.997 de Tim-Yam Au, columna 4, línea 51-53. El ensayo de fatiga en disco fué realizado a 11,5 % de compresión y 7,2 %

30 de extensión.

TABLA I

	Agentes de blo- queo (cantidades equimoleculares de cada uno)	Viscosidad de la solución de revues- timiento (25°C)	Adhesión de dos capas en caliente	Pérdida de la re- sistencia a la rup- tura por fatiga en disco	Curado a 475° F (246°C) Adhesión de dos capas en caliente	Pérdida de re- sistencia a la ruptura por fa- tiga en disco
1	ε-caprolactama 4-nonilfenol	38 cps	38 lb(17,237 kg)	18 %	40 lb(18,144 kg)	30 %
2	ε-caprolactama alcohol furfurílico	31 cps	-	-	32 lb(14,515 kg)	13 %
3	di-isopropilamina 4-nonilfenol	138 cps	35 lb(15,876 kg)	19 %	30 lb(13,608 kg)	-
4	di-isopropilamina alcohol furfurílico	32 cps	28 lb(12,701 kg)	12 %	31 lb(14,062 kg)	13 %

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Viscosidad de la solución de revestimiento (25°C)	Curado a 455°F (234°C)		Curado a 475°F (246°C)	
	Adhesión de dos capas en caliente	Perdida de la re- sistencia a la rup- tura por fatiga en disco	Adhesión de dos capas en caliente	Perdida de re- sistencia a la ruptura por fa- tiga en disco
38 cps	38 lb(17,237 kg)	18 %	40 lb(18,144 kg)	30 %
31 cps	-	-	32 lb(14,515 kg)	13 %
138 cps	35 lb(15,876 kg)	19 %	30 lb(13,608 kg)	-
32 cps	28 lb(12,701 kg)	12 %	31 lb(14,062 kg)	13 %

1 El efecto de la adición de diversas cantidades de
 catalizador, 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, al aducto
 bloqueado con cantidades equimoleculares de ϵ -caprolacta-
 ma/4-nonilfenol de trimetilolpropano y toluen-diisocianato
 5 sobre la adhesión cuando se cura a diversas temperaturas es
 ilustrado por los resultados de la Tabla II. El hilo fué
 revestido y tratado como se ha indicado al hablar de los hi-
 los utilizados en la Tabla I.

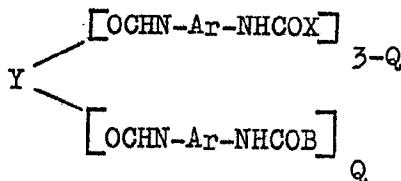
TABLA II

<u>% en peso de catalizador</u>	<u>Temperaturas de curado</u>		
	<u>425°F(218°C)</u>	<u>455°F(235°C)</u>	<u>470°F(243°C)</u>
	<u>Adhesión de dos capas en caliente</u>		
0	19 lb(8,618 kg)	26(11,794)	28(12,701)
0,5	18 (8,165)	27(12,247)	33(14,969)
1,0	27 (12,247)	30(13,608)	36(16,330)
2,0	30 (13,608)	34(15,422)	36(16,330)

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
 ta deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de iso-
 cianatos bloqueados, de fórmula:



donde Y es un radical alquil-oxi triprimario, Ar es un ra-
 dical divalente que contiene como mínimo un núcleo aromá-
 tico, X es un radical seleccionado entre el grupo formado
 por aril-oxi y alcoxi, B es un radical seleccionado entre

1 el grupo formado por iminóxi y lactam-N-ilo, Q es 0, 1, 2
ó 3, siendo el número total de radicales X en dicha mezcla
por lo menos igual al número total de radicales B en dicha
mezcla y siendo el número total de radicales B en dicha
5 mezcla por lo menos igual al 10% de la suma de los radica-
les B y X, cuyo procedimiento se caracteriza por hacer
reaccionar un diisocianato aromático con un alcohol tripri-
mario y luego hacer reaccionar el producto de reacción del
alcohol triprimario y el diisocianato con una mezcla de un
10 compuesto hidróxilo y amina, o alternativamente hacer reac-
cionar una porción del producto de reacción del alcohol
triprimario y del diisocianato con un compuesto hidroxilo,
y hacer reaccionar una porción del producto de reacción del
alcohol triprimario y del diisocianato con un compuesto
15 amínico y luego mezclar el compuesto hidróxilo bloqueado
y el compuesto amínico bloqueado.

2.- El procedimiento de la Reivindicación 1,
en el cual el alcohol triprimario tiene de 4 a 12 átomos
de carbono.

20 3.- El procedimiento de la Reivindicación 2,
en el cual el ariloxi compuesto hidroxilo es un alcohol aro-
mático que tiene por lo menos una cadena lateral alquílica
de 1 a 12 átomos de carbono.

25 4.- El procedimiento de la Reivindicación 3,
donde la cadena lateral alquílica contiene 9 átomos de car-
bono.

5.- El procedimiento de la Reivindicación 2, en
donde la amina es una lactama.

30 6.- El procedimiento de la Reivindicación 1,
que se lleva a cabo en un disolvente compatible.

1

7.- El procedimiento de la Reivindicación 6, en el cual el disolvente es dioctoato de polietilenglicol.

8.- El procedimiento de la Reivindicación 7, en el cual el compuesto hidróxilo es fenol

5

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ISOCIANATOS BLOQUEADOS "

10

Todo conforme queda descrito y Reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 11 de Diciembre de 1975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30