

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 183**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/80** (2006.01)

**C08L 61/04** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C07C 271/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2006 PCT/US2006/061348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007 WO07100399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2006 E 06840061 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1991600**

54 Título: **Composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

**03.03.2006 US 779343 P**

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

**23.06.2017**

73 Titular/es:

**Sumika Electronic Materials, Inc. (100.0%)  
d/b/a Sumitomo Chemical Advanced  
Technologies, Inc. 3832 East Watkins  
Phoenix AZ 85034, US**

72 Inventor/es:

**DURAIRAJ, RAJ, B.;  
JESIONOWSKI, GARY, A. y  
LAWRENCE, MARK, A.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 619 183 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol y sus aplicaciones

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol que comprenden al menos un producto de reacción derivado de la reacción entre un compuesto de resorcinol y al menos dos compuestos de isocianato diferentes, procedimientos para su síntesis y sus aplicaciones, particularmente sus aplicaciones en formulaciones de compuestos de caucho y formulaciones de inmersión en tela para tratar fibras, filamentos, telas o cordones para potenciar su adhesión a compuestos de caucho.

### Antecedentes de la invención

- 10 Los compuestos de resorcinol han sido ampliamente usados en diversas aplicaciones, incluyendo la composición de caucho y las tecnologías de inmersión en tela. En formulaciones de compuestos de caucho, las resinas de resorcinol se han usado ampliamente como aceptoras de metileno. Aunque las resinas de resorcinol proveen generalmente propiedades de adhesión suficientes, todavía es deseable mejorar las propiedades dinámicas, tales como el módulo de almacenamiento y la delta tangente, de los compuestos de caucho usando nuevos compuestos de resorcinol.

- 15 La tecnología de inmersión ha sido ampliamente usada en todas las industrias de caucho y neumáticos para potenciar la adhesión de materiales de refuerzo de caucho tales como fibras, filamentos, telas o cordones de poliésteres (tales como tereftalato de polietileno (PET) y naftalato de polietileno (PEN)), poliamidas tales como nailon y aramidas), carbono o polibenzoxazol (PBO) para cauchos tanto naturales como sintéticos. Para mejorar la adhesión de cauchos a fibras de poliésteres o poliamidas, se han realizado numerosas modificaciones en las formulaciones de inmersión. Entre estas modificaciones, la adición de diisocianatos aromáticos bloqueados parecía potenciar la adhesión de PET a cauchos. En general, los diisocianatos bloqueados, particularmente el diisocianato bloqueado con caprolactama y fenol, han sido ampliamente usados por las industrias de caucho y de neumáticos. Algunos ejemplos comunes de diisocianatos bloqueados con caprolactama y fenol son diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI) bloqueado con caprolactama y fenol.

- 25 El uso de diisocianatos bloqueados con fenol tales como el 4,4'-MDI bloqueado con fenol se ha restringido en las formulaciones de inmersión, posiblemente debido a sus altas temperaturas de desbloqueo. Además, bajo la temperatura del proceso de la tecnología de tratamiento de tejidos, que generalmente está entre 150 °C y 240 °C, la reacción de desbloqueo produce fenol a partir de los diisocianatos aromáticos bloqueados con fenol y, por lo tanto, puede plantear problemas tóxicos y peligrosos. Además, el fenol liberado puede permanecer sin reaccionar y producir un ambiente fenólico posiblemente corrosivo en el procesador de tejidos y otros equipos.

- 30 Los diisocianatos bloqueados con caprolactama, tales como el 4,4'-MDI bloqueado con caprolactama (por ejemplo, GRILBOND® IL-6 de EMSPrimid), se han usado ampliamente como ingredientes en las formulaciones de inmersión para el tratamiento con isocianato de materiales de refuerzo de caucho sin resorcinol-formaldehído-Látex (RFL); o como aditivos de inmersión en otras formulaciones de inmersión tales como las formulaciones de inmersión de RFL de un solo paso y doble paso para tratar materiales de refuerzo de caucho. Al igual que el 4,4'-MDI bloqueado con fenol, el 4,4'-MDI bloqueado con caprolactama tiene generalmente una alta temperatura de desbloqueo. En algunos casos, la adhesión de los cordones de PET a compuestos de caucho puede potenciarse mezclando los 4,4'-MDI bloqueados con fenol y caprolactama y usando en formulaciones de RFL.

- 35 Además de los diisocianatos bloqueados con fenol y caprolactama, se pueden usar diisocianatos bloqueados con resorcinol tales como 4,4'-MDI en formulaciones de inmersión en tela. Los diisocianatos bloqueados con resorcinol pueden proveer algunas características únicas como un ingrediente o aditivo en las formulaciones de inmersión. Por ejemplo, el resorcinol liberado de la reacción de desbloqueo de un diisocianato bloqueado con resorcinol es más reactivo que la mayoría de los otros agentes de bloqueo, tales como fenol o caprolactama. Por lo tanto, el diisocianato bloqueado con resorcinol provee resorcinol reactivo adicional que es el componente reactivo principal en las formulaciones de tipo RFL. Además, los diisocianatos bloqueados con resorcinol tienen grupos hidroxilo fenólicos terminales que pueden promover la reacción entre los diisocianatos bloqueados con resorcinol y los compuestos epoxi presentes en las formulaciones de inmersión.

- 40 Aunque algunos de los problemas asociados con el uso de isocianatos bloqueados con fenol o bloqueados con caprolactama en formulaciones de inmersión pueden ser superados mediante el uso de diisocianatos bloqueados con resorcinol, todos los diisocianatos bloqueados actuales tienen la misma característica de tener solamente una temperatura de desbloqueo y/o una característica de fusión. Sin embargo, en algunas aplicaciones de alto rendimiento, puede ser deseable usar un diisocianato bloqueado que tiene dos o más temperaturas de desbloqueo y/o características de fusión que pueden proveer algunas propiedades únicas, tales como adhesión mejorada de diversos materiales de fibras sintéticas a compuestos de caucho.

- 55 El documento EP 1 221 456 A1 describe una composición de recubrimiento adhesivo de inmersión única que tiene aproximadamente 2 - 12% en peso de epoxi y opcionalmente 1 - 12% en peso de isocianato, siendo el resto resorcinol-formaldehído- látex, en base de peso seco. El recubrimiento se aplica a cordones de poliéster sobre una

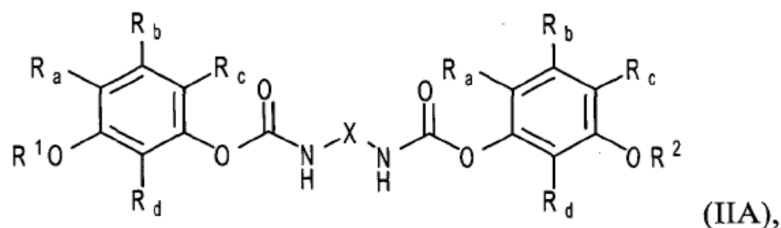
base húmeda y luego se seca. Los cordones de poliéster recubiertas están embebidos en un compuesto de caucho y el material compuesto está curado. El recubrimiento adhiere los cordones de poliéster al caucho para obtener buenos resultados de resistencia al desprendimiento y buenas calificaciones de cobertura visual.

5 El documento US 3.933.677 (A) describe dispersiones acuosas de poliisocianatos aromáticos bloqueados con compuestos fenólicos que se preparan mezclando el poliisocianato disuelto en un solvente orgánico soluble en agua y una solución acuosa que contiene un exceso del compuesto fenólico en presencia de un catalizador de hidróxido de metal alcalino. Cuando el compuesto fenólico es resorcinol, el resorcinol en exceso en la dispersión puede hacerse reaccionar con formaldehído para formar una resina de resorcinol-formaldehído; cuando el compuesto  
10 fenólico es fenol, se puede añadir exceso de resorcinol y se puede hacer reaccionar formaldehído con él para formar la resina de resorcinol-formaldehído, también se puede dispersar un poliepóxido y un látex de caucho, formando así una dispersión que puede usarse para formar recubrimientos adhesivos de inmersión únicos sobre sustratos de poliéster que se adherirán al caucho.

**Sumario de la invención**

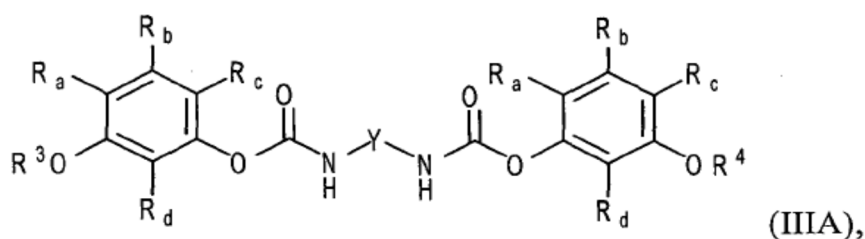
15 En la presente memoria se divulgan composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol que tienen propiedades únicas, tales como adhesión mejorada de materiales de refuerzo de caucho a materiales o compuestos de caucho. En un aspecto, se divulgan en la presente memoria composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol que comprenden:

(a) un primer compuesto que tiene la Fórmula (IIA):

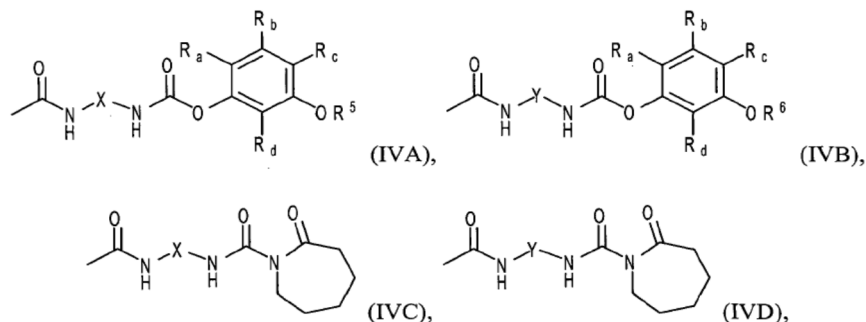


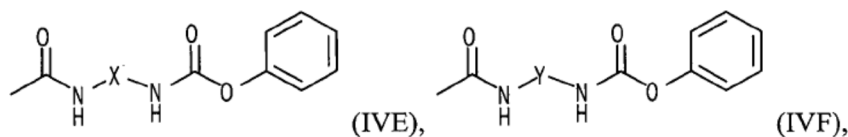
20 y

(b) un segundo compuesto que tiene la Fórmula (IIIA):



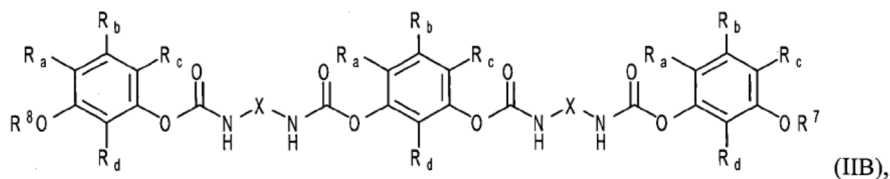
25 en las que la composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de fusión y X y Y son diferentes y cada uno de X y Y es independientemente un radical divalente que tiene una de las Fórmulas (A) a (O) definidas más adelante; cada uno de Ra, Rb, Rc y Rd es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA), Fórmula (IVB), Fórmula (IVC), fórmula (IVD), Fórmula (IVE) o Fórmula (IVF):





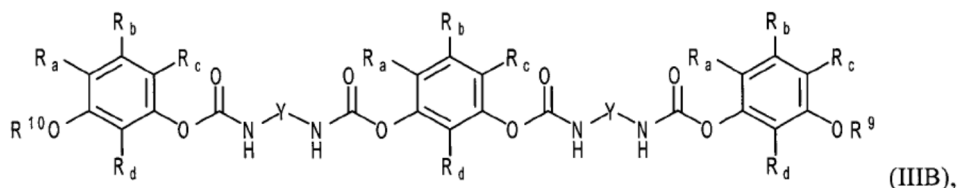
en las que cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente H, arilo, aralquilo o alquilo.

En una realización, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende además un tercer compuesto que tiene la Fórmula (IIB):



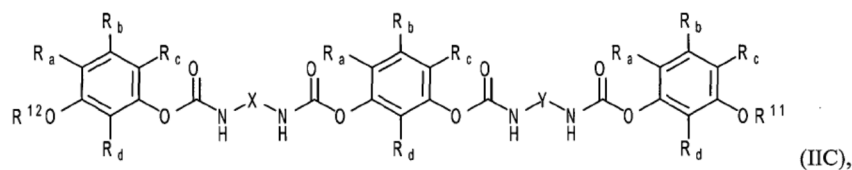
5 en la que X es como se define más arriba; cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^7$  y  $R^8$  es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA), Fórmula (IVB), Fórmula (IVC), Fórmula (IVD), Fórmula (IVE) o Fórmula (IVF), con la condición de que la Fórmula (IIA), Fórmula (IIB) y Fórmula (IIIA) son diferentes una de otra.

10 En una realización adicional, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende además un cuarto compuesto que tiene la Fórmula (IIIB):



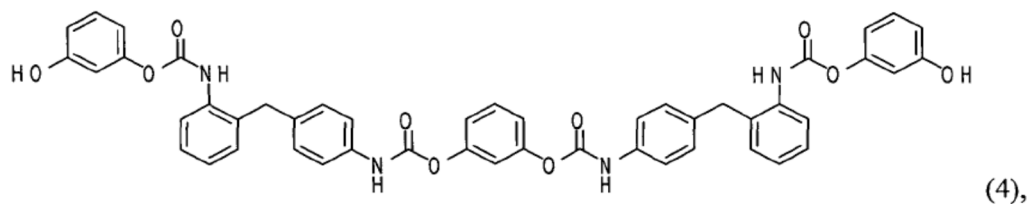
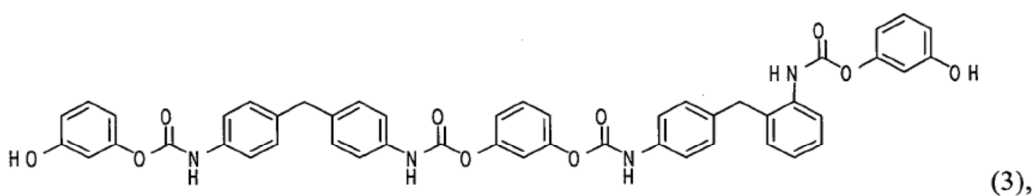
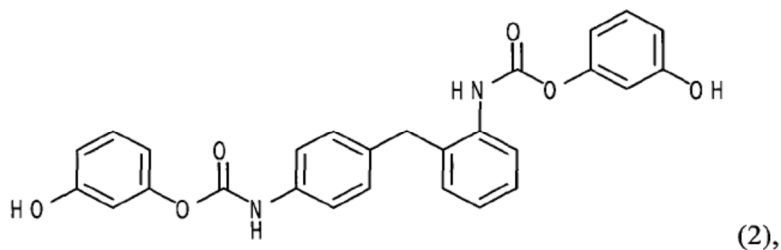
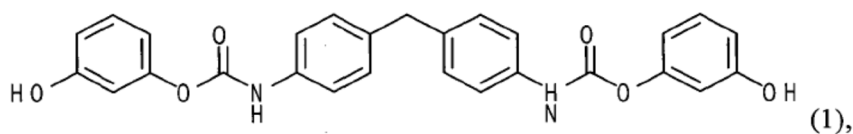
15 en la que Y es como se define más arriba; cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^9$  y  $R^{10}$  es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA) o Fórmula (IVB), con la condición de que la Fórmula (IIA), Fórmula (IIB), Fórmula (IIIA) y Fórmula (IIIB) son diferentes una de otra.

En una realización adicional, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende además un quinto compuesto que tiene la Fórmula (IIC):

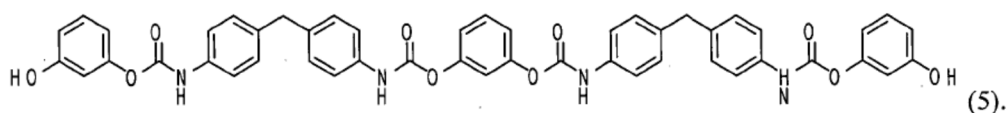


20 en la que X y Y son como se definen más arriba; cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA) o Fórmula (IVB), con la condición de que la Fórmula (IIA), Fórmula (IIB), Fórmula (IIC), Fórmula (IIIA) y Fórmula (IIIB) son diferentes una de otra.

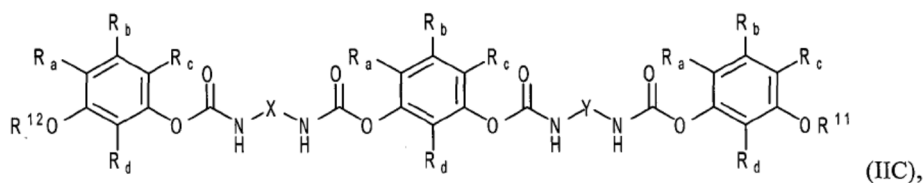
25 En una realización adicional, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende los Compuestos (1)-(5) que tienen las Fórmulas:



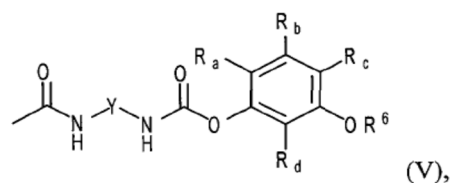
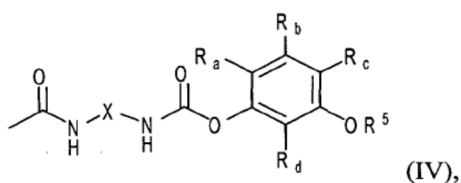
y



5 En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol que comprenden un compuesto que tiene la Fórmula (IIC):

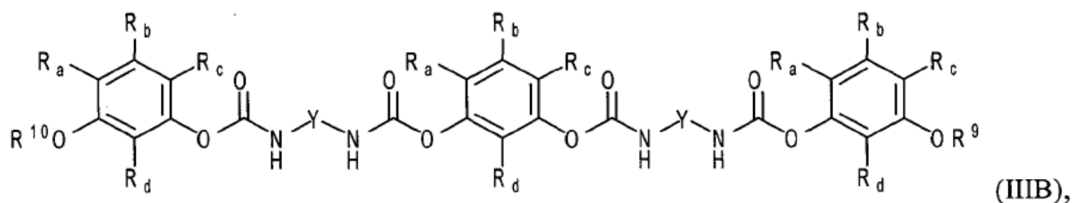
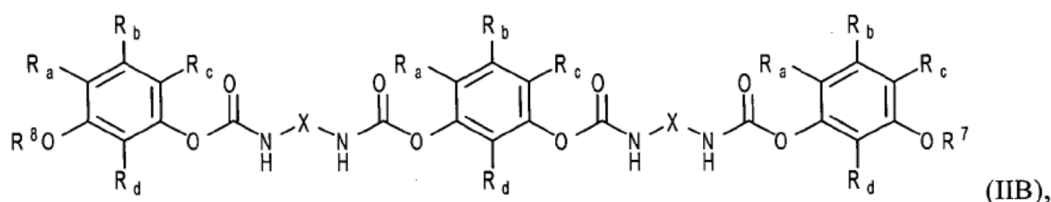
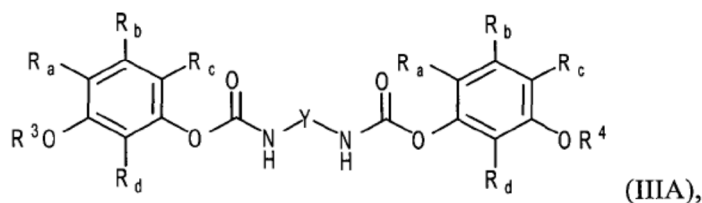
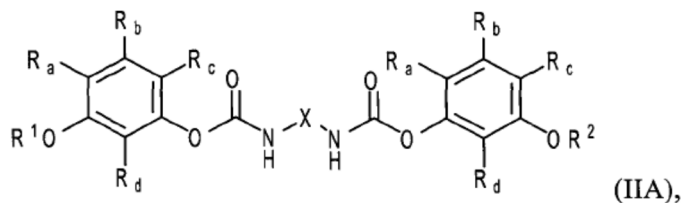


10 en la que la composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de fusión y X y Y son como se definen más arriba; cada uno de Ra, Rb, Rc y Rd es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> es independientemente H, alquilo, Fórmula (IV) o Fórmula (V):



en las que cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente H, o alquilo.

En una realización adicional, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende además Fórmula (IIA), Fórmula (IIIA), Fórmula (IIB), Fórmula (IIIB):



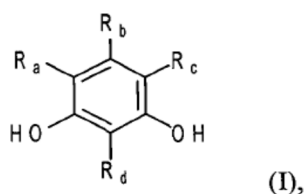
- 5 o una combinación de las mismas; en las que X y Y son como se definen más arriba; cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  es independientemente H, alquilo, Fórmula (IV) o Fórmula (V).

En una realización adicional, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (IIC), Fórmula (IIA) y Fórmula (IIIA).

- 10 En una realización adicional, la relación molar de Fórmula (IIA) a Fórmula (IIIA) es de 10:90 a 90:10 o de 35:65 a 65:35.

En una realización adicional, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria tiene al menos dos temperaturas de fusión o al menos dos temperaturas de desbloqueo.

- 15 En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria procedimientos para preparar composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol que comprenden hacer reaccionar al menos dos compuestos de isocianato diferentes con un compuesto de resorcinol de Fórmula (I):



en la que dicha composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de fusión y cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo, y en la que los al menos dos compuestos de isocianato tienen las Fórmulas  $O=C=N-X-N=C=O$  y  $O=C=N-Y-N=C=O$  en las que X y Y son diferentes y cada uno de X y Y es un radical divalente que tiene una de las Fórmulas (A) a (O) definidas más adelante.

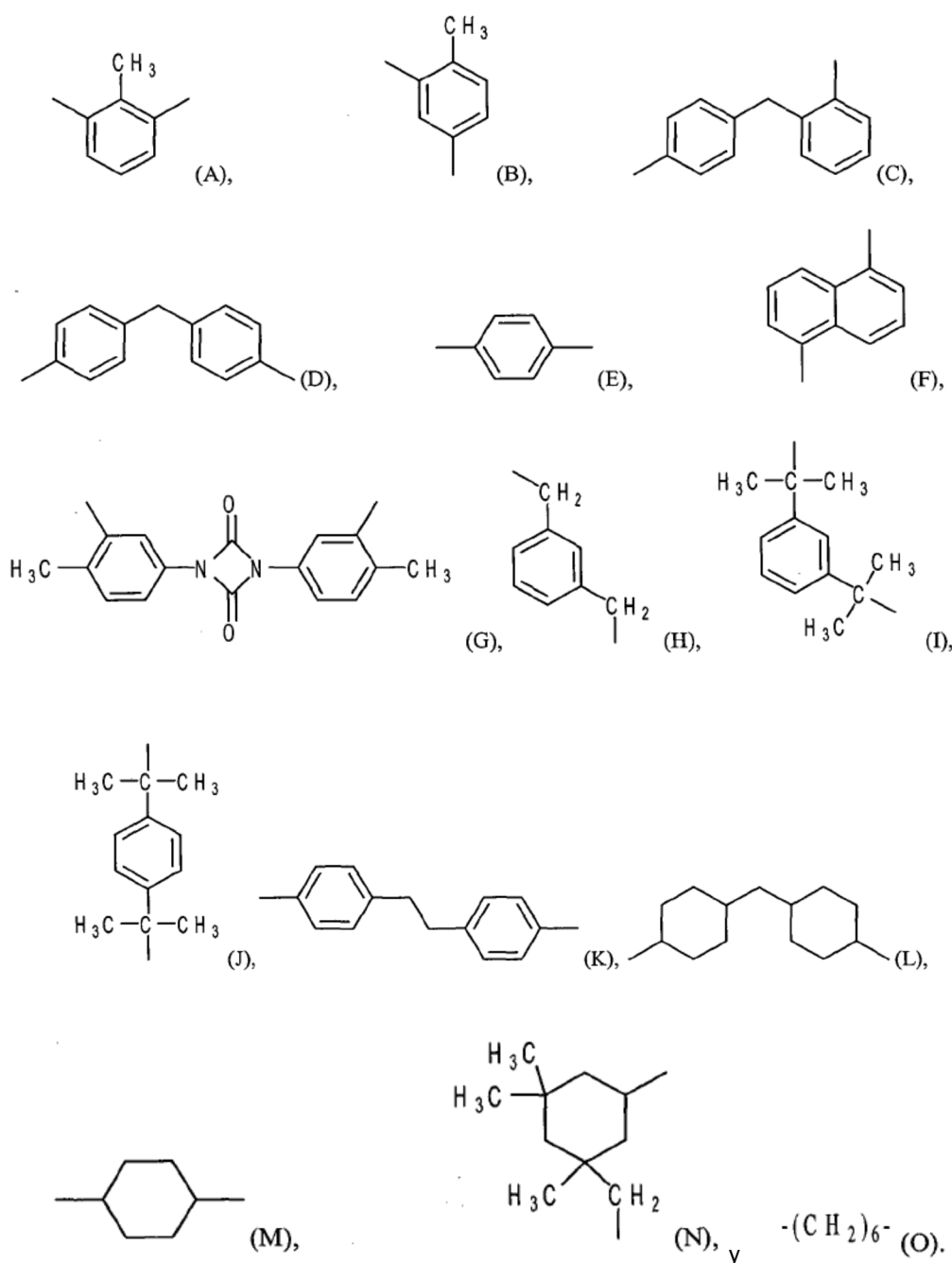
5

En una realización, la reacción del proceso se produce en ausencia de un solvente

En una realización adicional, la reacción se produce en presencia de un catalizador que puede ser 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido o dilaurato de dibutilestaño.

En una realización adicional, el compuesto de resorcinol en el procedimiento es resorcinol.

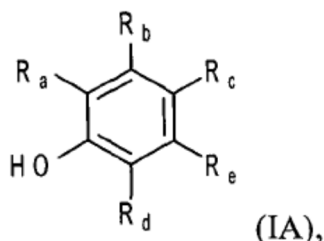
10 En la presente invención, cada uno de X y Y de los al menos dos compuestos de isocianato y Fórmulas (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB), (IVC), (IVD), (IVE) y (IVF) es independientemente un radical divalente que tiene una de las siguientes Fórmulas:



15

En una realización adicional, la temperatura de reacción del procedimiento está por encima del punto de fusión del compuesto de resorcinol.

- 5 En una realización adicional, al menos una parte del compuesto de resorcinol de Fórmula (I) en el procedimiento se reemplaza con un agente de bloqueo diferente que puede ser caprolactama, un compuesto de fenol o una combinación de los mismos; en el que el compuesto de fenol puede tener la Fórmula (IA):



en la que cada uno de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> del compuesto de fenol de Fórmula (IA) es independientemente hidrógeno, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo.

- 10 En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria composiciones de caucho vulcanizable que comprenden un material de caucho, un donante de metileno y un aceptor de metileno que comprende la composición de isocianato bloqueado con resorcinol que comprende Fórmula (IIA), (IIB), (IIC), IIIA, IIIB, o una combinación de ellas. En una realización, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (IIA) y (IIIA).

En una realización adicional, El material de caucho en la composición de caucho vulcanizable es un caucho natural o sintético.

- 15 En una realización adicional, la composición de caucho vulcanizable comprende además un material de refuerzo de caucho que puede estar en forma de fibras, filamentos, telas o cordones. En una realización adicional, el material de refuerzo de caucho puede estar hecho de un poliéster, una poliamida, carbono, vidrio, acero, polibenzoxazol o rayón. En una realización adicional, el material de refuerzo es acero.

- 20 En una realización adicional, la composición de caucho vulcanizable comprende además un agente de vulcanización.

En una realización adicional, la composición de caucho vulcanizable comprende además al menos un aditivo, en el que el aditivo es negro de carbono, óxido de zinc, sílica, un antioxidante, un estearato, un acelerador, un promotor de adhesión, una sal de cobalto, ácido esteárico, un agente de relleno, un plastificante, una cera, un aceite de procesamiento, un retardador, un antiozonante o una combinación de los mismos.

- 25 En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria formulaciones de inmersión que comprenden la composición de isocianato bloqueado con resorcinol que comprende la Fórmula (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA), (IIIB), o una combinación de las mismas. En una realización, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (IIA) y (IIIA).

En una realización adicional, la formulación de inmersión comprende además un solvente.

- 30 En una realización adicional, la formulación de inmersión comprende además un aditivo que puede ser un compuesto que contiene epoxi, un espesante, un antiespumante o una combinación de los mismos.

En una realización adicional, la formulación de inmersión comprende además un látex de poli(vinil piridina/butadieno/estireno).

- 35 En una realización adicional, la formulación de inmersión comprende además una solución de resina que puede ser una solución de resorcinolformaldehído

En una realización adicional, la formulación de inmersión comprende además un aditivo que puede ser un antiespumante.

En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria artículos fabricados que comprenden un material de caucho y un material de refuerzo de caucho tratado con las formulaciones de inmersión divulgadas en la presente memoria

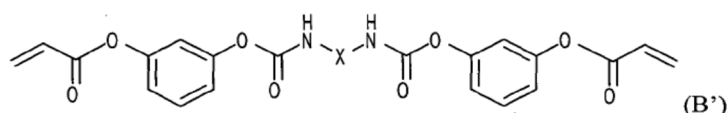
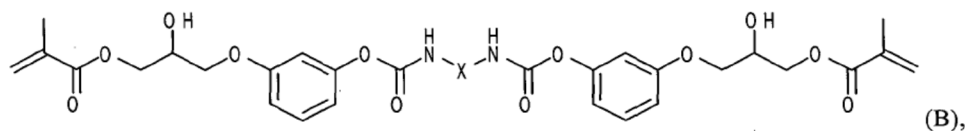
- 40 En una realización, el material de caucho en el artículo fabricado es un caucho natural o sintético.

En una realización, el material de refuerzo de caucho en el artículo fabricado está en forma de fibras, filamentos, tejidos o cordones que pueden estar hechos de un poliéster, una poliamida, carbono, vidrio, acero, un polibenzoxazol o rayón.

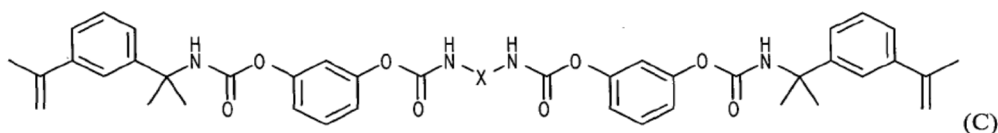


En una realización adicional, el artículo fabricado es un neumático, correa de transmisión de potencia, cinta transportadora, correa en V, rodillo de impresión de manguera, tacón de caucho del zapato, suela de caucho del zapato, alfombrilla para el piso del automóvil, guardabarros para camiones y revestimiento de molino de bolas,

- 5 En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria recubrimientos que comprenden una resina preparada por la fórmula de curado (B), (B'), (C) o una combinación de las mismas:



o

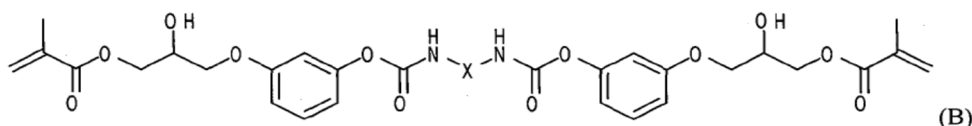


por calor, radiación o una combinación de los mismos, en las que X es como se define más arriba.

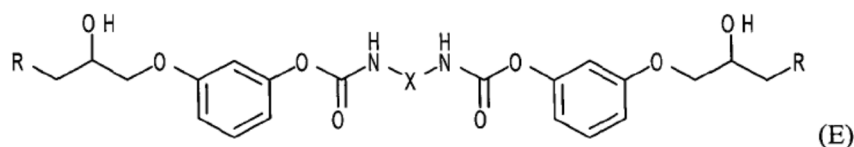
- 10 En una realización, el recubrimiento se cura en presencia de un iniciador.

En una realización adicional, el recubrimiento comprende además un aditivo que puede ser un agente de relleno, un modificador de la reología, un espesante, tensioactivo, un agente humectante, un agente de reticulación, un agente de acoplamiento, colorante, lubricante, agente nivelador, antioxidante, estabilizador UV, plastificante o una combinación de los mismos.

- 15 En otro aspecto, se divulgan en la presente memoria recubrimientos que comprenden una resina preparada por la fórmula de curado (B), (E) o una combinación de las mismas:



o



- 20 con un diisocianato, un poliisocianato o una combinación de los mismos, en los que X es como se define más arriba; y R es alquilo, arilo, aralquilo, siloxanilo, éter de sililo o una combinación de los mismos.

En una realización, el recubrimiento comprende además un aditivo que puede ser un agente de relleno, un modificador de reología, un espesante, un agente tensioactivo, un agente humectante, un agente reticulante, un agente de acoplamiento, un colorante, un lubricante, un agente nivelador, un antioxidante, un estabilizador UV, un plastificante o una combinación de ellos.

25

### Breve descripción de la figura

La Figura 1 representa las curvas DSC de los Ejemplos 1, 2 y 7.

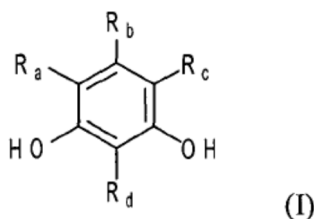
**Descripción de las realizaciones de la invención**

Se divulgan aquí nuevas composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol que tienen dos o más temperaturas de desbloqueo y/o temperaturas de fusión. Generalmente, las composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol divulgadas en la presente memoria pueden mejorar la adhesión de diversos materiales de fibras sintéticas a compuestos de caucho. En algunas realizaciones, las composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol pueden prepararse o obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de resorcinol con al menos dos compuestos de isocianato diferentes.

Con el fin de bloquear un compuesto de isocianato estequiométricamente con un compuesto de resorcinol, la cantidad requerida del compuesto de resorcinol en moles depende generalmente de la funcionalidad de isocianato del compuesto de isocianato. La funcionalidad isocianato del compuesto de isocianato es el número de grupos isocianato en cada molécula del compuesto de isocianato. Por ejemplo, la funcionalidad isocianato de un monoisocianato, diisocianato o triisocianato es 1, 2 o 3, respectivamente. Generalmente, requiere aproximadamente 1, 2 o 3 moles del compuesto de resorcinol para bloquear estequiométricamente un monoisocianato, diisocianato o triisocianato, respectivamente. En algunas realizaciones, se usan las cantidades molares estequiométricas del compuesto de resorcinol y del compuesto de isocianato. En otras realizaciones, se usa una cantidad en exceso estequiométrica del compuesto de resorcinol. En realizaciones adicionales, se usa una cantidad en exceso estequiométrica del compuesto de isocianato.

Cuando se usan dos o más compuestos de isocianato, la cantidad molar requerida del compuesto de resorcinol para bloquear estequiométricamente los dos o más compuestos de isocianato generalmente depende de la funcionalidad de isocianato promedio de los dos o más compuestos de isocianato. La funcionalidad isocianato promedio de los dos o más compuestos de isocianato es el promedio de las funcionalidades isocianato de los dos o más compuestos de isocianato. Por ejemplo, la funcionalidad isocianato promedio de una mezcla de dos diisocianatos es 2 y la funcionalidad isocianato promedio de una mezcla de un diisocianato y un triisocianato en una relación molar de 50:50 es 2,5. Generalmente, con el fin de bloquear los dos o más compuestos de isocianato estequiométricamente, la relación molar del compuesto de resorcinol a los dos o más compuestos de isocianato es aproximadamente  $x:1$  en el que  $x$  es el valor de la funcionalidad de isocianato promedio de los dos o más compuestos de isocianato. Por ejemplo, se requieren aproximadamente 1, 1,5, 2, 2,5 o 3 moles del compuesto de resorcinol para bloquear estequiométricamente los dos o más compuestos de isocianato que tienen una funcionalidad isocianato promedio de 1, 1,5, 2, 2,5 o 3, respectivamente. En algunas realizaciones, se usan las cantidades molares estequiométricas del compuesto de resorcinol y dos o más compuestos de isocianato. En algunas realizaciones, se usa una cantidad en exceso estequiométrica del compuesto de resorcinol. En otras realizaciones, se usa una cantidad en exceso estequiométrica de los dos o más compuestos de isocianato. La cantidad en exceso estequiométrica bien sea del compuesto de resorcinol o de los dos o más compuestos de isocianato puede estar en la cantidad de 1%, 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 75%, 100%, 150% o 200% en moles.

Cualquier compuesto de resorcinol que sea reactivo hacia isocianatos puede usarse para preparar las composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol descritas en la presente memoria. El compuesto de resorcinol se describe en Raj B. Durairaj, "Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications", Capítulos 1-4, págs. 1-175 (2005). En algunas realizaciones, el compuesto de resorcinol puede tener la Fórmula (I):



en la que cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno; hidroxilo; haluro tal como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo; arilo tal como fenilo y naftilo; aralquilo tal como bencilo; o alcarilo tal como alquilfenilos.

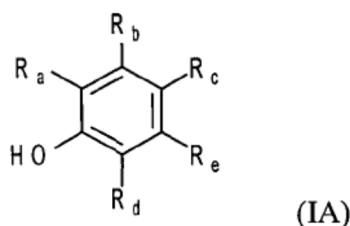
En algunas realizaciones, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  del compuesto de resorcinol de Fórmula (I) es independientemente H, hidroxilo, cloruro, metilo, etilo, arilo o alcarilo. En otras realizaciones, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  del compuesto de resorcinol de Fórmula (I) es independientemente H, hidroxilo, metilo o etilo. En realizaciones adicionales, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  del compuesto de resorcinol de Fórmula (I) es H.

En algunas realizaciones, el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) no está funcionalizado, es decir, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  del compuesto de resorcinol de Fórmula (I) es H. Generalmente, cuando se usa un compuesto de resorcinol no funcionalizado para reaccionar con los isocianatos, se pueden obtener isocianatos bloqueados con resorcinol no funcionalizados. En otras realizaciones, el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) está funcionalizado en el que al menos uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es un grupo funcional tal como hidroxilo; haluro tal como fluoruro, cloruro,

bromuro y yoduro; alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo; arilo tal como fenilo y naftilo; aralquilo tal como bencilo; o alcarilo tal como alquilfenilos. Generalmente, cuando se usa un compuesto de resorcinol funcionalizado para reaccionar con los isocianatos, se pueden obtener isocianatos bloqueados con resorcinol funcionalizados.

- 5 Los isocianatos bloqueados con resorcinol funcionalizados pueden usarse como agentes de curado tanto para aplicaciones de caucho como no de caucho tales como aplicaciones de poliuretano y poliurea. Además, como se describe más adelante, los isocianatos bloqueados con resorcinol funcionalizados también se pueden usar para preparar derivados funcionalizados tales como compuestos de alquilo, arilo y aralquilo funcionalizados para una variedad de aplicaciones tales como aplicaciones de recubrimiento.
- 10 Algunos ejemplos adecuados no limitantes del compuesto de resorcinol incluyen compuestos de resorcinol no funcionalizados tales como resorcinol; y compuestos de resorcinol funcionalizados tales como orcinol, 2-metilresorcinol, floroglucinol, 1,2,4-bencenitriol, pirogalol, 4-etilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 5-metilbenceno-1,2,3-triol, alcohol 3,5-dihidroxibencílico, 2,4,6-trihidroxitolueno, 4-clororesorcinol, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el compuesto de resorcinol es resorcinol, orcinol, 2-metilresorcinol, floroglucinol, 1,2,4-bencenitriol, pirogalol, 4-etilresorcinol, 4-clororesorcinol o una combinación de los mismos. En realizaciones adicionales, el compuesto de resorcinol es resorcinol.

El compuesto de resorcinol puede ser sustituido opcionalmente parcialmente con al menos otro agente bloqueante de isocianato tal como compuestos de fenol (por ejemplo, fenol, p-clorofenol, o-nitrofenol y m-cresol), alcoholes, oximas, compuestos beta-dicarbonilo (por ejemplo malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, acetilacetona y malononitrilo), lactamas (por ejemplo, caprolactama), mercaptanos, aminas, carbamatos, amidas, iminas, ácidos carboxílicos e imidazoles (por ejemplo, bencimidazol, 2-fenilimidazol). En algunas realizaciones, el compuesto de resorcinol se reemplaza parcialmente con caprolactama, un compuesto de fenol, o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el compuesto de resorcinol se reemplaza parcialmente con un compuesto de fenol que tiene la Fórmula (IA):



25 en la que cada uno de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> del compuesto de fenol de Fórmula (IA) es independientemente hidrógeno; haluro tal como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo; arilo tal como fenilo y naftilo; aralquilo tal como bencilo; o alcarilo tal como alquilfenilos. En otras realizaciones, cada uno de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> del compuesto de fenol de Fórmula (IA) es independientemente H, haluro o alquilo. En una realización particular, cada uno de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> del compuesto de fenol de Fórmula (I) es H. Algunos agentes bloqueantes se divulgan en Zeno W. Wickes, Jr., "Isocyanates Blocked", Progress in Organic Coatings, volumen 3, páginas 73-79 (1973). Algunos agentes bloqueantes también se divulgan en los documentode Patente US Nos. 6.509.433; 6.368.669; 6,242,530; 6.063.860; 5.986.033; 5.352.755; 5,246,557; 4.976.837; y 3.987.033.

30 La relación molar del compuesto de resorcinol al al menos otro agente bloqueante de isocianato puede ser de 1:99 a 99:1 o cualquier otra relación que sea reconocida por un experto en la materia. En algunas realizaciones, la relación molar del compuesto de resorcinol a al menos otro agente de bloqueo de isocianato es de 5:95 a 95:5, de 10:90 a 90:10, de 15:85 a 85:15, de 20: 80 a 80:20, de 25:75 a 75:25, de 70:30 a 30:70, de 40:60 a 60:40 o aproximadamente 50:50. En realización adicional, el compuesto de resorcinol no se reemplaza con otro agente bloqueante de isocianato.

Para la preparación de las composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol pueden usarse diversos compuestos de isocianato como los definidos anteriormente que pueden reaccionar con un compuesto de hidroxilo. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de isocianato adecuados incluyen diisocianatos tales como diisocianatos alifáticos y diisocianatos aromáticos. Algunos isocianatos adecuados para esta invención se divulgan en Henri Ulrich, "Chemistry and Technology of Isocyanates", John Wiley y Sons (1997).

Algunos ejemplos no limitantes de diisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI, por ejemplo, MONDUR® TDS de Bayer MaterialScience), diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI, por ejemplo, MONDUR® M y MONDUR® CD de Bayer MaterialScience e ISONATE® 125 de Dow), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI, por ejemplo DESMODUR® 15 de Bayer y TAKENATE® 700 de Mitsui Takeda Chemicals, Inc., Tokio, Japón), diisocianato de

1,4-fenileno (PDI), diisocianato de tolueno dimerizado (por ejemplo, DESMODUR® TT De Bayer MaterialScience), diisocianato de etilen difenileno (EDI) y combinaciones de los mismos (por ejemplo, una mezcla de isocianato que comprende 2,4'-MDI y 4,4'-MDI tal como MONDUR® ML de Bayer MaterialScience).

5 Algunos ejemplos no limitantes de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de 4,4'-ciclohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI, por ejemplo, DESMODUR® W de Bayer), 1,6-diisocianato de hexametileno (1,6-HDI, por ejemplo, MONDUR® HX de Bayer MaterialScience y COSMONATE® ND de Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI, disponible de Akzo, Chicago, IL), diisocianato de m-tetrametilxileno (m-TMXDI, disponible de American Cyanamid, Wayne, NJ) (P-TMXDI, disponible de American Cyanamid), y diisocianato de xileno (XDI, por ejemplo, TAKENATE® 500, disponible de Mitsui Takeda Chemicals, Inc).

10 Cada uno de los al menos dos compuestos isocianato es un diisocianato. En ciertas realizaciones, cada uno de los dos compuestos de diisocianato es un diisocianato aromático tal como MDI, TDI, PDI y EDI. En realizaciones adicionales, cada uno de los dos compuestos de diisocianato es un diisocianato alifático tal como H<sub>12</sub>MDI, 1,6-HDI, CHDI, m-TMXDI, p-TMXDI y XDI. En realizaciones adicionales, uno de los dos compuestos de diisocianato es un diisocianato aromático y otro es un diisocianato alifático. En realizaciones adicionales, uno de los dos compuestos de diisocianato es o comprende 2,4'-MDI o 4,4'-MDI y otro es o comprende 2,4-TDI o 2,6-TDI. En realizaciones particulares, los dos compuestos de diisocianato son o comprenden 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, tales como MONDUR® ML de Bayer MaterialScience.

20 Cuando se usan dos compuestos de isocianato, la relación molar de los dos compuestos de isocianato puede estar entre 99:1 y 1:99, entre 95:5 y 5:95, o entre 90:10 y 10:90. En algunas realizaciones, la relación molar de los dos compuestos de isocianato está entre 85:15 y 15:85 o entre 80:20 y 20:80, entre 75:25 y 25:75. En realizaciones adicionales, la relación molar de los dos compuestos de isocianato está entre 70:30 y 30:70. En realizaciones adicionales, la relación molar de los dos compuestos de isocianato está entre 65:35 y 35:65. En realizaciones adicionales, la relación molar de los dos compuestos de isocianato está entre 60:40 y 40:60, entre 55:45 y 45:55 o aproximadamente 50:50.

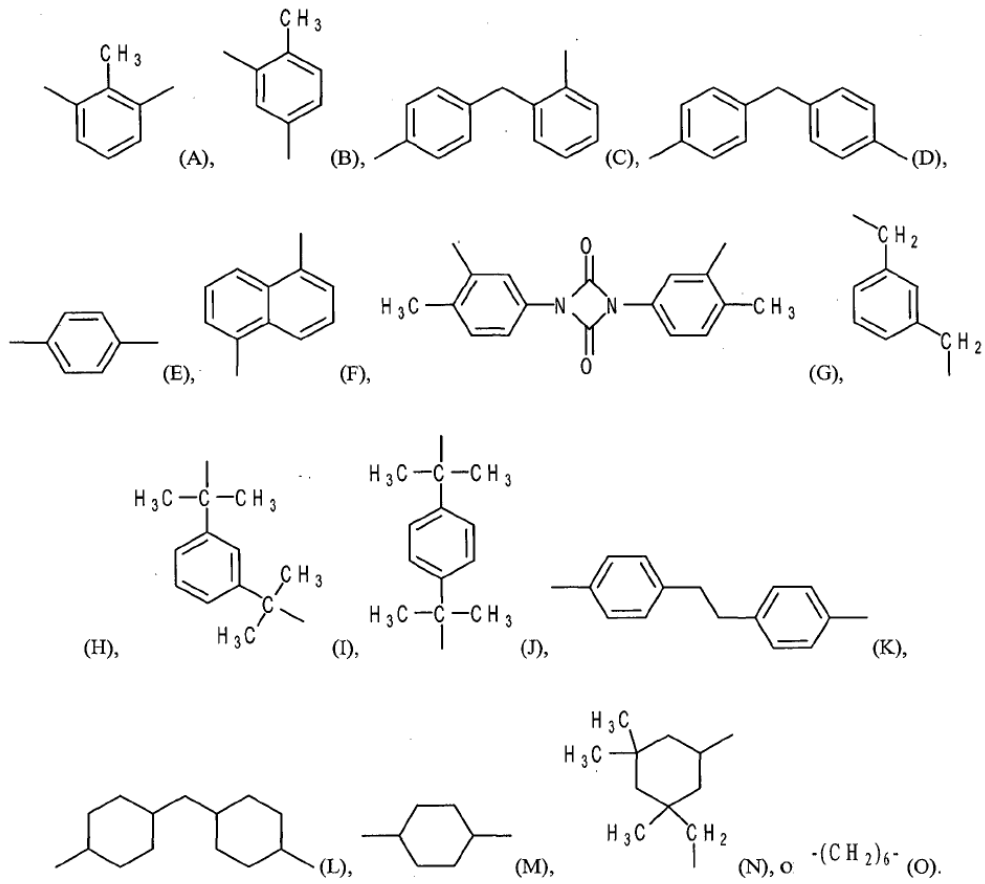
25 Cuando se usan dos o más compuestos de isocianato, la fracción molar de cada compuesto de isocianato con respecto a todos los compuestos de isocianato puede ser mayor que o igual a 0,01, 0,02, 0,04, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15, 0,20 o 0,25. En algunas realizaciones, la fracción molar de cada compuesto de isocianato con respecto a todos los compuestos de isocianato es mayor que o igual a 0,05, 0,15 o 0,25. Cuando se usan dos o más compuestos de isocianato, la fracción molar de cada compuesto de isocianato con respecto a todos los compuestos de isocianato puede ser menor que o igual a 0,99, 0,975, 0,95, 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,60, 0,55, o 0,50. En algunas realizaciones, la fracción molar de cada compuesto de isocianato con respecto a todos los compuestos de isocianato es menor que o igual a 0,85, 0,75, 0,65. En realizaciones adicionales, la fracción molar de cada compuesto de isocianato con respecto a todos los compuestos de isocianato está entre 0,01 y 0,99, entre 0,02 y 0,98, entre 0,05 y 0,95, entre 0,10 y 0,90, entre 0,15 y 0,85, entre 0,20 y 0,80 o entre 0,25 y 0,75.

35 La reacción entre el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) con los al menos dos compuestos de isocianato puede suceder en presencia o ausencia de un solvente. En algunas realizaciones, la reacción se produce en un solvente tal como tetrahidrofurano, éter dietílico, metiletilcetona, acetona acetonitrilo, N,N-dimetilformamida o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, la reacción se produce en ausencia de un solvente.

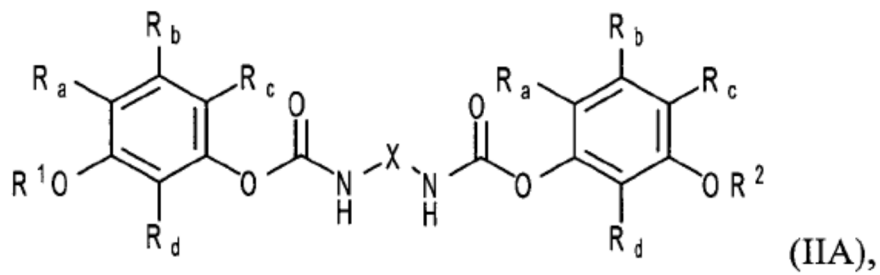
40 Puede usarse cualquier temperatura de reacción que sea adecuada para la reacción entre el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) con los al menos dos compuestos de isocianato. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción puede ser superior a 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C, 90 °C, 95 °C, 100 °C, 105 °C, 110 °C, 115 °C o 120 °C. En presencia de un solvente, la temperatura de reacción puede ser el punto de ebullición del solvente. En ausencia de un solvente, la temperatura de reacción puede estar por encima del punto de fusión del compuesto de resorcinol o del punto de fusión de uno de los al menos dos compuestos de isocianato. En algunas realizaciones, la reacción se produce sin un solvente y la temperatura de reacción está por encima del punto de fusión del compuesto de resorcinol.

50 Se puede usar cualquier catalizador que sea adecuado para la reacción entre el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) con los compuestos de isocianato. En algunas realizaciones, el catalizador es 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, dilaurato de dibutilestaño, un catalizador de uretano, un catalizador de amina terciaria, una sal de estaño o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el catalizador es 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido o dilaurato de dibutilestaño.

55 La composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede obtenerse o prepararse haciendo reaccionar el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) con una mezcla de diisocianatos que comprende las Fórmulas O=C=N-X-N=C=O y O=C=N-Y-N=C=O en las que X y Y son diferentes y cada uno de X y Y es independientemente un radical divalente que tiene una de las siguientes Fórmulas:



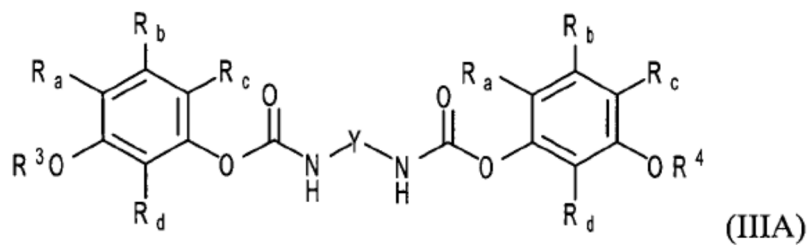
La composición de isocianato bloqueado con resorcinol preparable u obtenible a partir de la reacción entre Fórmula (I) y una mezcla de  $O=C=N-X-N=C=O$  y  $O=C=N-Y-N=C=O$  puede comprender un primer compuesto que tiene la Fórmula (IIA):



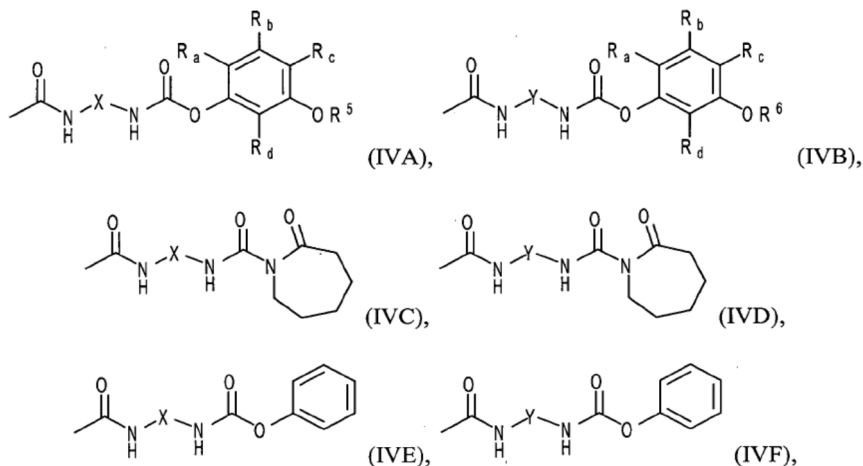
5

y

un segundo compuesto que tiene la Fórmula (IIIA):

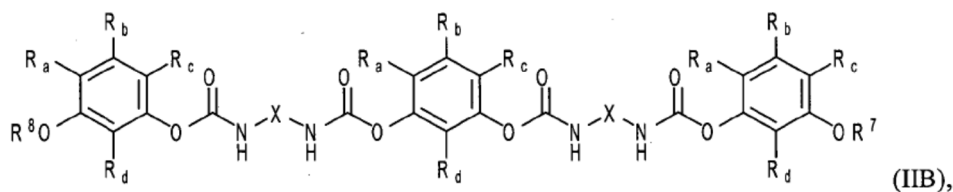


en las que  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ , X y Y son como se definen más arriba; y cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (IVA), Fórmula (IVB), Fórmula (IVC), Fórmula (IVD), Fórmula (IVE) o Fórmula (IVF):

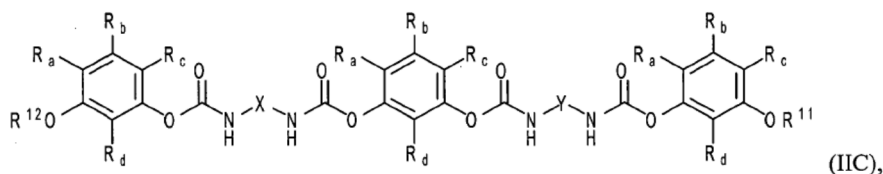


- 5 en las que cada uno de X, Y,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es como se define más arriba; y cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente H, alquilo, arilo, o aralquilo. En algunas realizaciones, cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente H, o alquilo. En otras realizaciones, cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es H. En otras realizaciones, X de Fórmula (IVC) o Fórmula (IVE) es un radical divalente que tiene la Fórmula (C) y X de Fórmula (IVD) o Fórmula (IVF) es un radical divalente que tiene la Fórmula (D).
- 10 La relación molar de fórmula (IIA) a fórmula (IIIA) puede ser de 1:99 a 99:1. En algunas realizaciones, la relación molar de Fórmula (IIA) a Fórmula (IIIA) está entre 5:95 y 95:5, entre 10:90 y 90:10, entre 15:85 y 85:15, entre 20:80 y 80:20, entre 25:75 y 75:25, entre 30:70 y 70:30, entre 35:65 y 65:35 o entre 40:60 y 60:40. En otras realizaciones, la relación molar de Fórmula (IIA) a Fórmula (IIIA) está entre 10:90 y 90:10. En otras realizaciones, la relación molar de Fórmula (IIA) a Fórmula (IIIA) está entre 10:90 y 90:10. En otras realizaciones, la relación molar de Fórmula (IIA) a Fórmula (IIIA) está entre 20:80 y 80:20. En otras realizaciones, la relación molar de Fórmula (IIA) a Fórmula (IIIA) está entre 35:65 y 65:35.
- 15

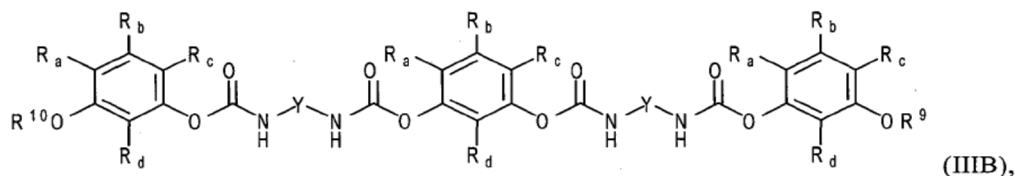
Además de Fórmulas (IIA) y (IIIA), la composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede comprender además un tercer compuesto que tiene la Fórmula (IIB):



- 20 y/o un cuarto compuesto que tiene la Fórmula (IIC):



y/o un quinto compuesto que tiene la Fórmula (IIIB):

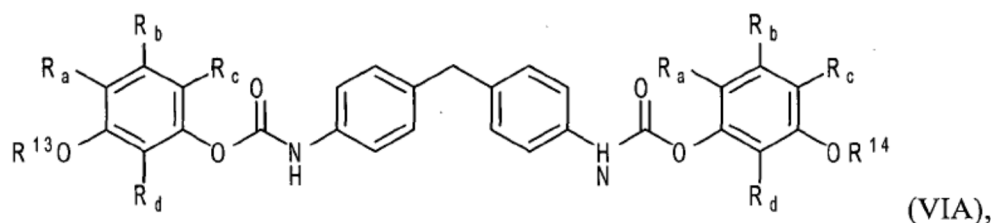


en las que cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es como se define más arriba; y cada uno de  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (IVA), Fórmula (IVB), Fórmula (IVC), Fórmula (IVD), Fórmula (IVE) o Fórmula (IVF), con la condición de que los compuestos de Fórmulas (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA) y (IIIB) son diferentes uno de otro.

- 5 En algunas realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende un compuesto que tiene la Fórmula (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA) y (IIIB) o una combinación de los mismos. En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende la Fórmula (IIA) y (IIIA). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende la Fórmula (IIC). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende las Fórmulas (IIA), (IIC) y (IIIA). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende las fórmulas (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA) y (IIIB).

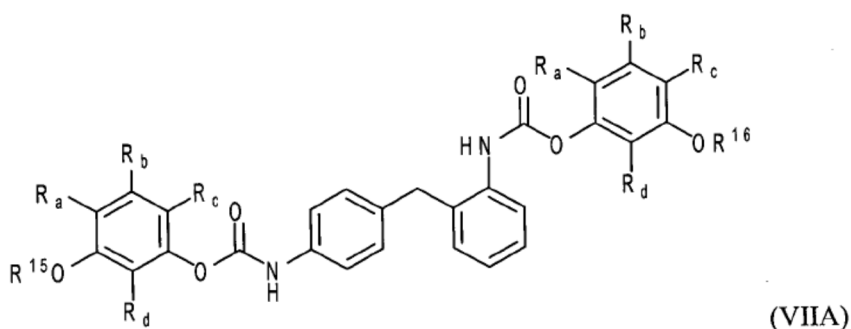
- 15 En algunas realizaciones de la composición de isocianato bloqueado con resorcinol, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  de Fórmulas (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA) o (IIIB) es hidrógeno. En otras realizaciones, cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es H. En realizaciones adicionales, cada uno de  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es hidrógeno. En realizaciones adicionales, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es hidrógeno. En realizaciones particulares, X de las Fórmulas (IIA), (IIB) y (IIC) es un radical divalente que tiene la Fórmula (C) y Y de las Fórmulas (IIC), (IIIA) y (IIIB) es un radical divalente que tiene la Fórmula (D). En realizaciones adicionales, X de las fórmulas (IIA), (IIB) e (IIC) comprende al menos un radical divalente que tiene la Fórmula (C) y/o la Fórmula (D) y Y de las Fórmulas (IIC), (IIIA) y (IIIB) comprende al menos un radical divalente que tiene la Fórmula (A) y/o la Fórmula (B). En una realización particular de la composición de isocianato bloqueado con resorcinol que comprende las fórmulas (IIA), (IIB), (IIC), (IIIA) y (IIIB), cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es hidrógeno; X es un radical divalente que tiene la Fórmula (C); Y es un radical divalente que tiene la Fórmula (D).

- 25 La composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede obtenerse o prepararse haciendo reaccionar el compuesto de resorcinol de Fórmula (I) con una mezcla de isómeros de MDI 2,4'-MDI [es decir,  $O=C=N-X-N=C=O$  en la que X es Fórmula (C)] y 4,4'-MDI [es decir,  $O=C=N-Y-N=C=O$  en la que Y es Fórmula (D)]; una mezcla de isómeros de TDI 2,4-TDI [es decir,  $O=C=N-X-N=C=O$  en la que X es Fórmula (B)] y 2,6-TDI [es decir,  $O=C=N-Y-N=C=O$  en la que Y es Fórmula (A)] o una mezcla de tal isómero MDI y tal isómero TDI. En otras realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol se puede preparar a partir de la reacción entre Fórmula (I) y una mezcla de diisocianatos que comprende 2,4'-MDI y 4,4'-MDI y la composición puede comprender un primer compuesto que tiene la Fórmula (VIA):

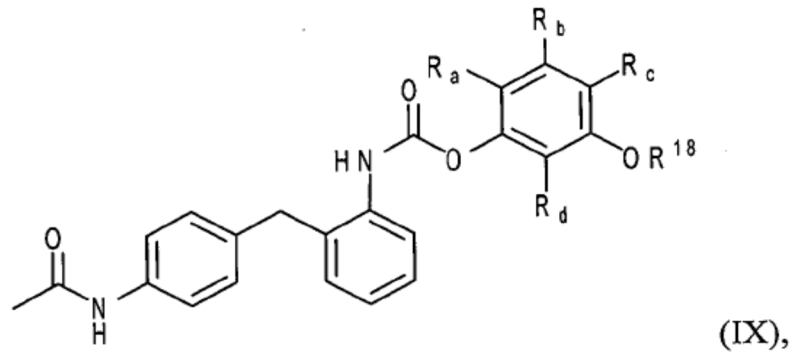
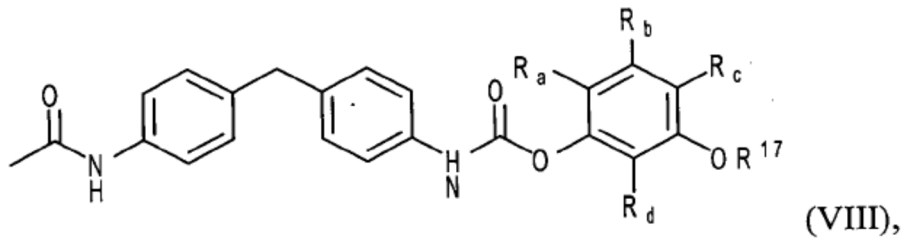


y

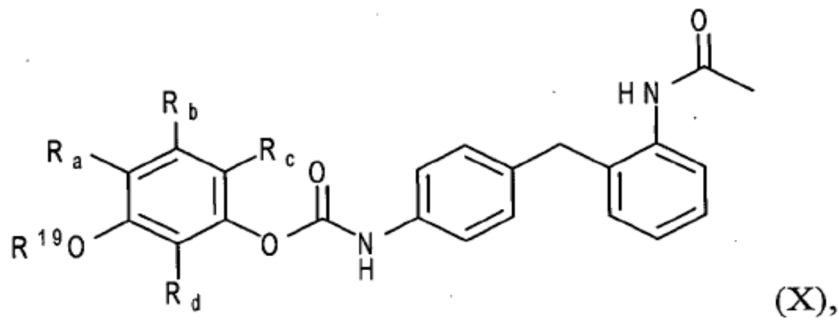
un segundo compuesto que tiene la Fórmula (VIIA):



- 35 en las que cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  se define más arriba; y cada uno de  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (VIII) o Fórmula (IX) o Fórmula (X):

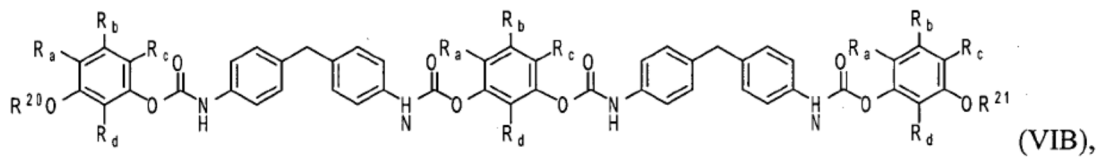


o

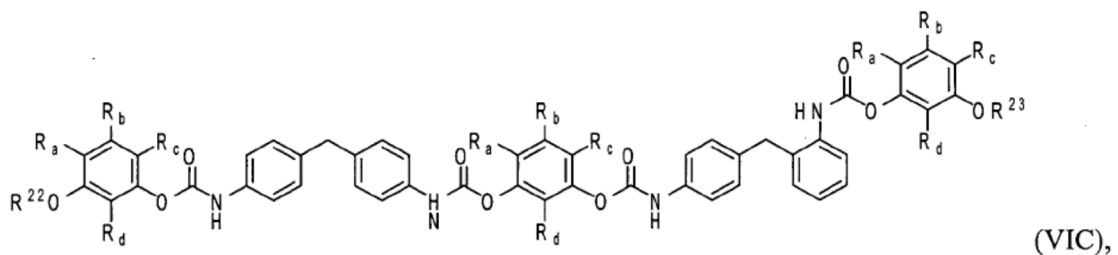


5 en las que cada uno de R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (VIII) o Fórmula (IX) o Fórmula (X). En algunas realizaciones, cada uno de R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> es independientemente H, o alquilo. En otras realizaciones, cada uno de R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> es H.

Además de la Fórmula (VIA) y (VIIA), la composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede comprender además un tercer compuesto que tiene la Fórmula (VIB):

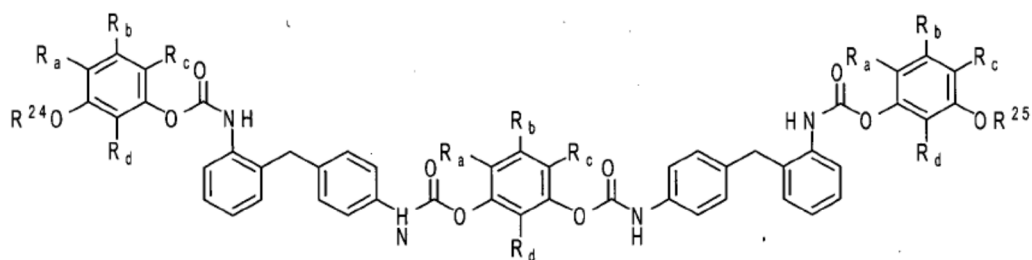


10 y/o un cuarto compuesto que tiene la Fórmula (VIC):





y/o un quinto compuesto que tiene la Fórmula (VIIB):

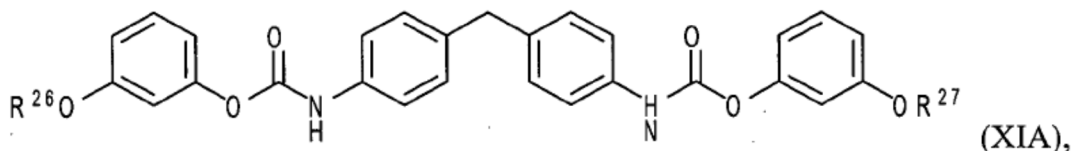


5 en las que cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  se define más arriba; y cada uno de  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  y  $R^{25}$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (VIII), Fórmula (IX) o Fórmula (X), con la condición de que los compuestos de Fórmulas (VIA), (VIB), (VIC), (VIIA) y (VIIB) son diferentes una de otra.

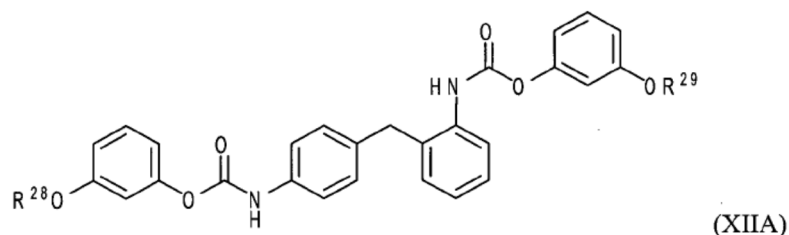
10 En algunas realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (VIA), (VIB), (VIC), (VIIA), (VIIB) o una combinación de los mismos. En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (VIA) y (VIIA). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (VIC). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (VIA), (VIC) y (VIIA). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (VIA), (VIB), (VIC), (VIIA) y (VIIB).

15 En algunas realizaciones de la composición de isocianato bloqueado con resorcinol, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  de Fórmulas (VIA), (VIB), (VIC), (VIIA) o (VIIB) es hidrógeno. En otras realizaciones, cada uno de  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  es H. En realizaciones adicionales, cada uno de  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  y  $R^{25}$  es hidrógeno. En realizaciones particulares, cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  y  $R^{25}$  es hidrógeno.

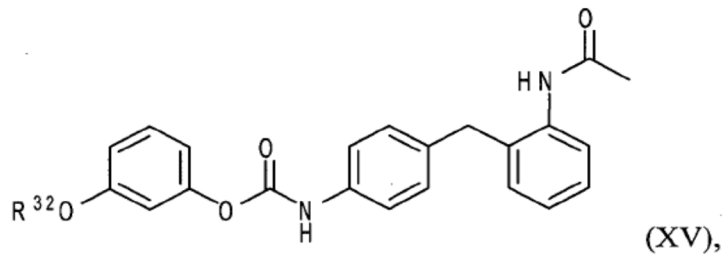
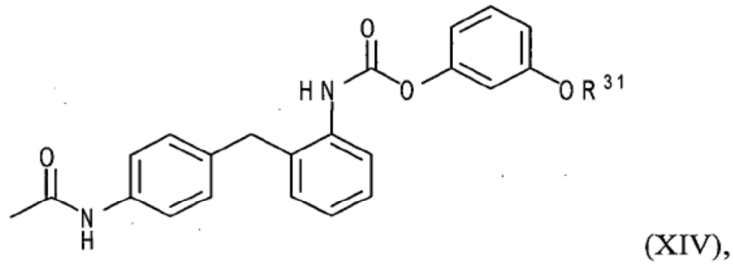
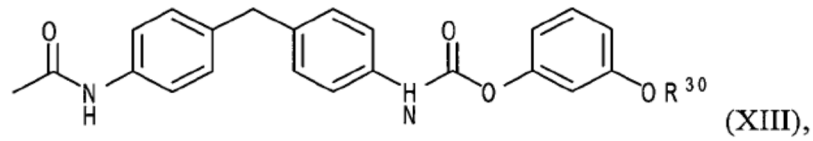
20 La composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede prepararse haciendo reaccionar resorcinol (es decir, la Fórmula (I) en la que cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es H) con una mezcla de isómeros de MDI 2,4'- y 4,4'-MDI, una mezcla de isómeros de TDI 2,4-TDI y 2,6-TDI, o una mezcla de tal MDI y tal TDI. En otras realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol se prepara a partir de la reacción entre resorcinol y una mezcla de diisocianatos que comprende 2,4'-MDI y 4,4'-MDI y la composición puede comprender un primer compuesto que tiene la Fórmula (XIA):



y un segundo compuesto que tiene la Fórmula (XIIA):

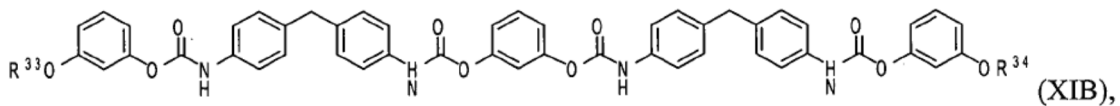


25 en las que cada uno de  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (XIII) o Fórmula (XIV) o Fórmula (XV):

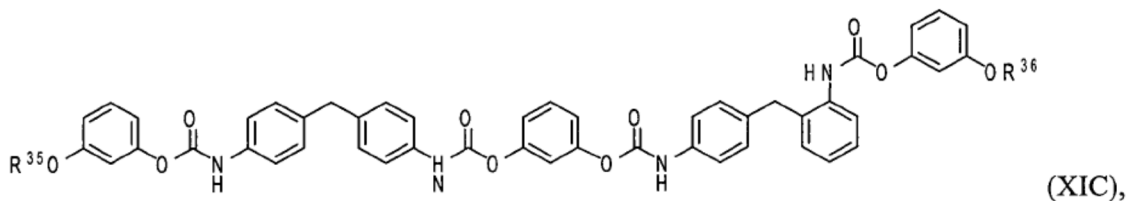


en las que cada uno de  $R^{30}$ ,  $R^{31}$  y  $R^{32}$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (XIII) o Fórmula (XIV) o Fórmula (XV). En algunas realizaciones, cada uno de  $R^{30}$ ,  $R^{31}$  y  $R^{32}$  es independientemente H, acilo, alquilo o alquenilo. En otras realizaciones, cada uno de  $R^{30}$ ,  $R^{31}$  y  $R^{32}$  es H.

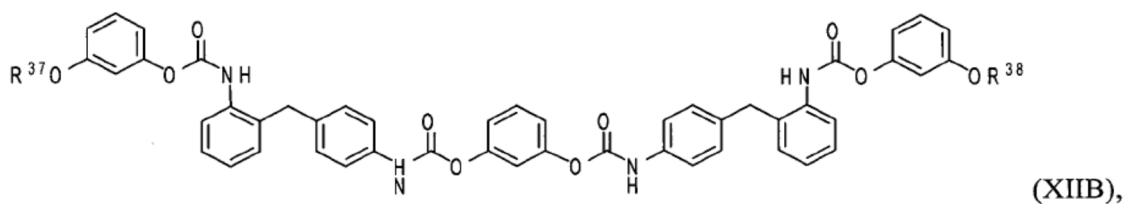
- 5 Además de la Fórmula (XIA) y (XIIA), la composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede comprender además un tercer compuesto que tiene la Fórmula (XIB):



y/o un cuarto compuesto que tiene la Fórmula (XIIC):

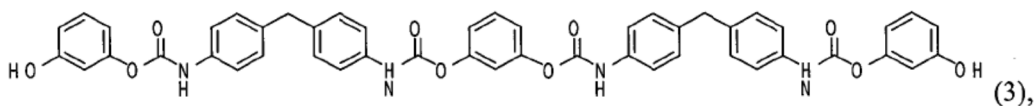
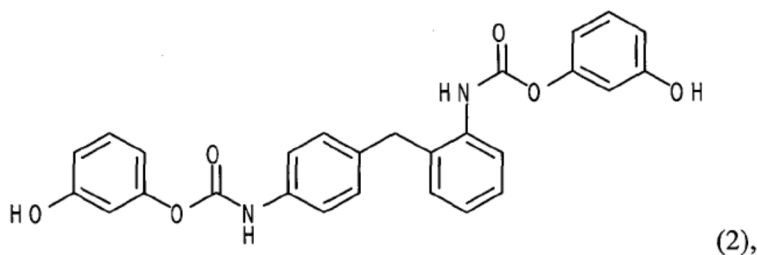
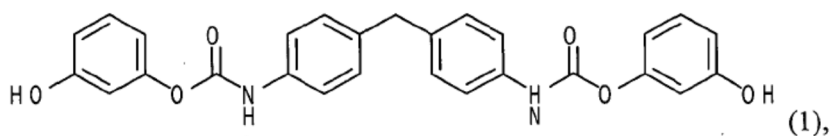


- 10 y/o un quinto compuesto que tiene la Fórmula (XIIIB):

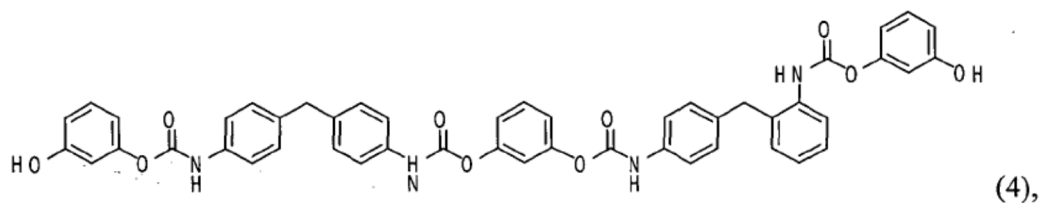


en las que cada uno de  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$  y  $R^{38}$  es independientemente H, alquilo, arilo, aralquilo, Fórmula (XIII), Fórmula (XIV) o Fórmula (XV), con la condición de que los compuestos de Fórmulas (XIA), (XIB), (XIC), (XIIA) y (XIIB) son diferentes uno de otro.

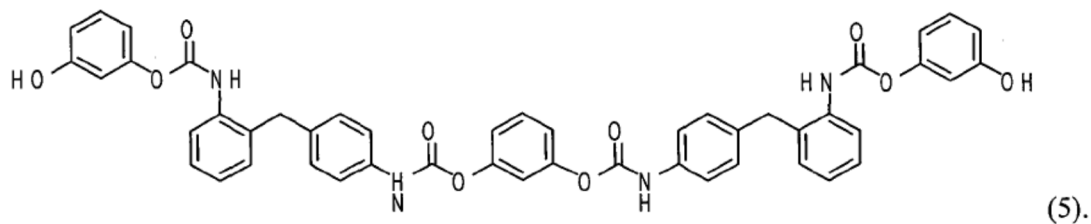
- 5 En algunas realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (XIA), (XIB), (XIC), (XIIA), (XIIB) o una combinación de los mismos. En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (XIA) y (XIIA). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmula (XIC). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (XIA), (XIC) y (XIIA). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (XIA), (XIB), (XIC), (XIIA) y (XIIB).
- 10 En algunas realizaciones de la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende Fórmulas (XIA), (XIB), (XIC), (XIIA) y (XIIB), cada uno de  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$  y  $R^{38}$  es hidrógeno. En otras realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende el Compuesto (1), Compuesto (2), Compuesto (3), Compuesto (4), Compuesto (5) o una combinación de los mismos. Los Compuestos (1)-(5) tienen las siguientes Fórmulas:



15



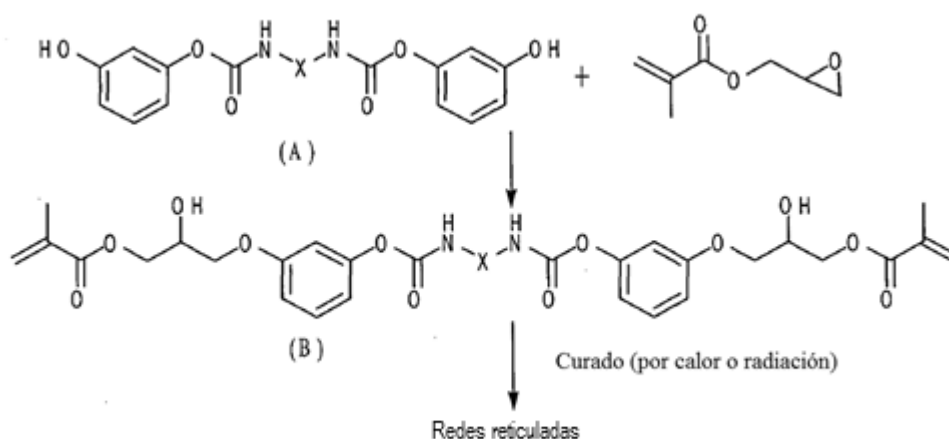
o



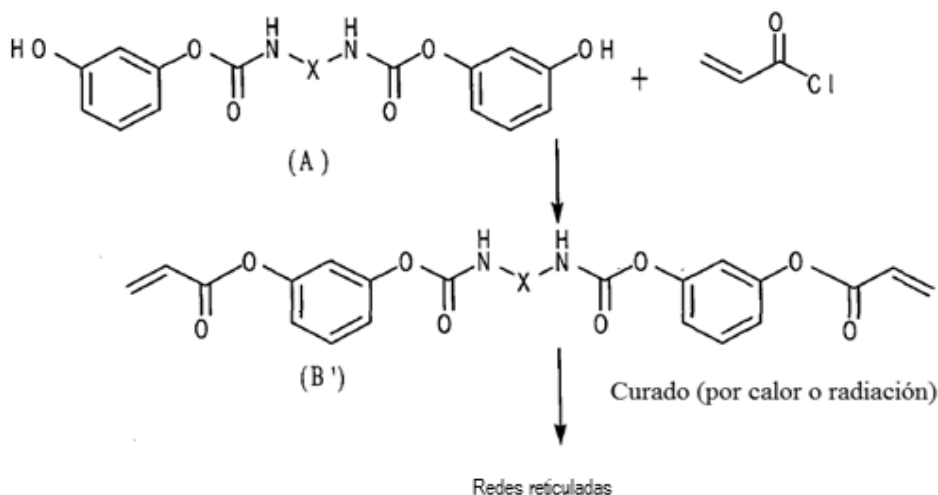
- 20 En algunas realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende los Compuestos (1) y (2). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende el Compuesto (4). En realizaciones adicionales, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende los Compuestos (1), (2) y (4). En una realización particular, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende los Compuestos (1), (2), (3), (4) y (5).

Cuando cualquiera de R<sup>1</sup>-R<sup>38</sup> es hidrógeno, un experto en la técnica puede reconocer que tal hidrógeno ácido fenólico puede ser funcionalizado o convertido en otro grupo químico tal como acilo, alquilo o alqueno por reacciones conocidas de fenoles. Por ejemplo, cada uno del hidrógeno ácido fenólico puede ser opcionalmente e independientemente convertido en un grupo alquilo o alqueno por reacción con (1) un diazoalcano; (2) un haluro de alquilo o alqueno; sulfato de alquilo o alqueno; sulfito de alquil o alqueno en presencia de una base; o (3) una olefina en presencia de un catalizador ácido. De forma similar, el hidrógeno ácido fenólico puede convertirse en un grupo acilo haciendo reaccionar con un haluro de acilo o un anhídrido de ácido carboxílico en presencia de una base.

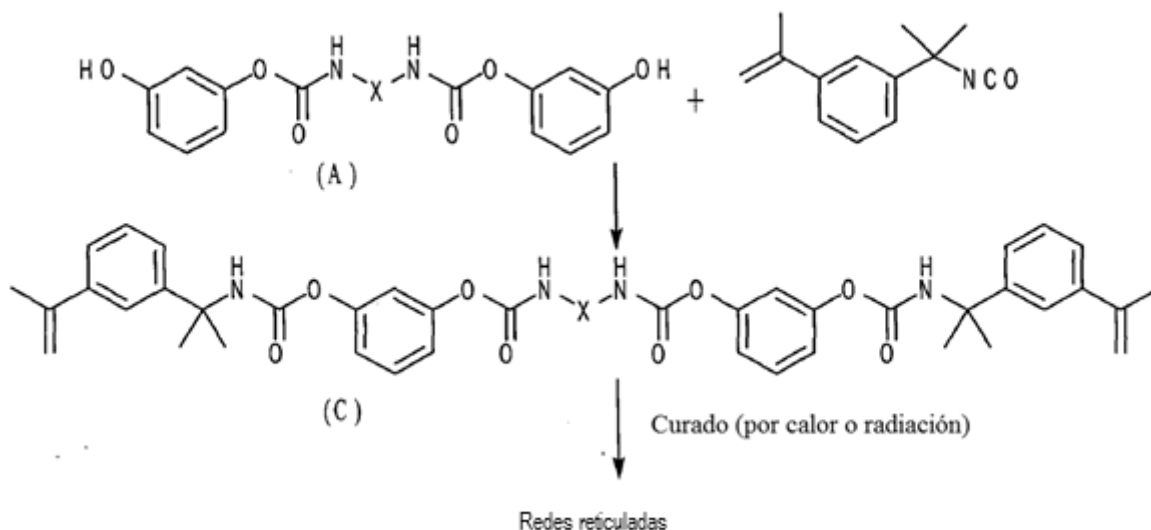
De manera similar, cada uno del hidrógeno ácido fenólico mencionado anteriormente puede ser opcionalmente e independientemente funcionalizado o convertido en un grupo metacrilato o acrilato sustituido o no sustituido haciendo reaccionar el hidrógeno ácido fenólico con el grupo epoxi de un compuesto epoxi que también comprende un metacrilato o un grupo acrilato. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos epoxi adecuados incluyen metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo, ambos de los cuales pueden obtenerse de un proveedor comercial tal como Aldrich, Milwaukee, WI. Se muestra a continuación una posible reacción entre el isocianato bloqueado con resorcinol de Fórmula (A) donde X es como se ha definido anteriormente con metacrilato de glicidilo.



Alternativamente, cada uno del hidrógeno ácido fenólico puede ser opcional e independientemente convertido en un grupo metacrilato o acrilato sustituido o no sustituido haciendo reaccionar el hidrógeno ácido fenólico con haluro de metacrililo o haluro de acrililo sustituido o no sustituido. Algunos ejemplos no limitantes de haluro de metacrililo o haluro de acrililo adecuados o no sustituidos incluyen cloruro de acrililo, cloruro de 3,3-dimetilacrililo, cloruro de metacrililo, cloruro de crotonilo y cloruro de cinamoilo, todos los cuales pueden obtenerse de proveedores comerciales tales como Aldrich, Milwaukee, WI. Se muestra a continuación una posible reacción entre el isocianato bloqueado con resorcinol de fórmula (A) en la que X es como se ha definido anteriormente con cloruro de acrililo.

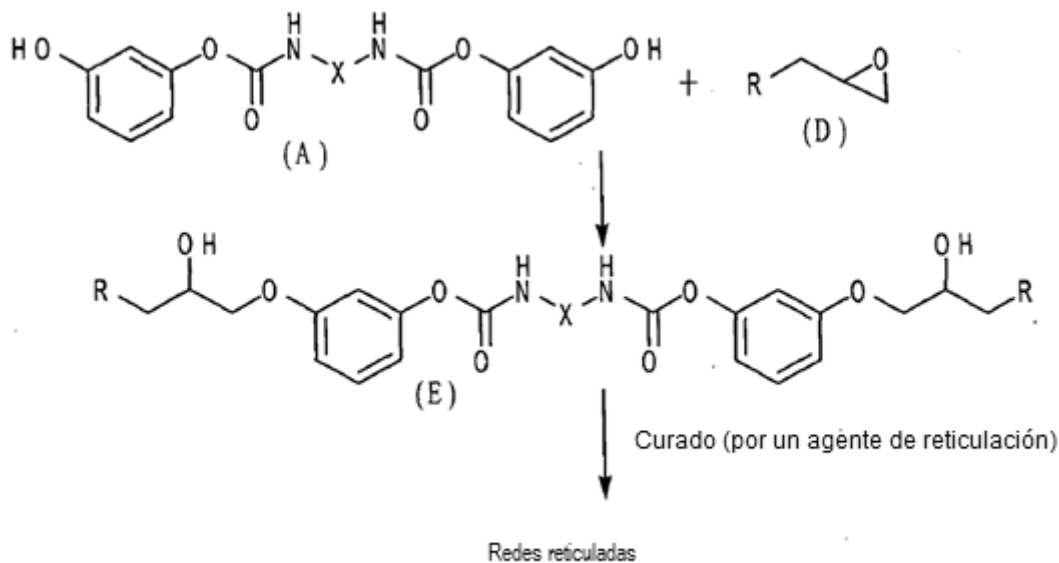


Además, cada uno del hidrógeno ácido fenólico mencionado anteriormente puede ser opcionalmente e independientemente funcionalizado o convertido en un alqueno sustituido o no sustituido haciendo reaccionar el hidrógeno ácido fenólico con el isocianato de un compuesto de isocianato que también comprende un grupo alqueno. Un ejemplo no limitante de compuesto de isocianato adecuado incluye isocianato de 3-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencilo, que se puede obtener de un proveedor comercial tal como Aldrich, Milwaukee, WI. A continuación se muestra una posible reacción entre el isocianato bloqueado con resorcinol de Fórmula (A) en la que X es como se ha definido anteriormente con isocianato de 3-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencilo.



Los compuestos de metacrilato, acrilato y alqueno funcionalizados anteriormente mencionados, tales como los compuestos representados por las Fórmulas (B), (B') y (C), pueden ser reticulados por calor o radiación, tales como luz UV y haz de electrones. En presencia o ausencia de un iniciador para formar una resina o material polimérico que se puede usar como aglutinante en diversas formulaciones de recubrimiento. Algunos ejemplos no limitantes de iniciadores adecuados incluyen peróxidos tales como peróxidos de acilo (por ejemplo, peróxidos de acetilo y benzoilo), peróxidos de alquilo (por ejemplo, peróxido de t-butilo y peróxido de cumilo), hidroperóxidos (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumilo), perésteres (por ejemplo, perbenzoato de t-butilo), compuestos azo (por ejemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo), disulfuros, tetrazenos y combinaciones de los mismos. Además, la Fórmula (B) puede curarse por cualquiera de los diisocianatos o poliisocianatos divulgados en la presente memoria. Opcionalmente, las formulaciones de recubrimiento pueden comprender uno o más aditivos adecuados tales como solventes, agentes de relleno, modificadores de reología, espesantes, tensioactivos, agentes humectantes, agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, colorantes, lubricantes, agentes de nivelación, antioxidantes, estabilizadores de UV y plastificantes.

Además, cada uno del hidrógeno ácido fenólico mencionado anteriormente puede ser opcionalmente e independientemente funcionalizado o convertido en un grupo alquilo, arilo, aralquilo, vinilo, siloxanilo o éter de sililo haciendo reaccionar el hidrógeno ácido fenólico con el grupo epoxi de un compuesto epoxi que también comprende un grupo alquilo, arilo, aralquilo, vinilo, siloxanilo o éter de sililo, respectivamente. Estos compuestos funcionalizados de alquilo, arilo, aralquilo, vinilo, siloxanilo o éter de sililo pueden usarse en diversas aplicaciones de recubrimiento. La química del hidrógeno ácido fenólico se describe en Zvi Rappoport, "The Chemistry of Phenols", John Wiley and Sons, páginas 199-258, 605-660 y 1015-1106 (2003). Se muestra a continuación una posible reacción entre el isocianato bloqueado con resorcinol (A) en la que X es como se ha definido anteriormente con un compuesto epoxi (D) en el que R es alquilo, arilo, aralquilo, vinilo, siloxanilo o éter de sililo.



Los compuestos de alquilo, aril, aralquilo, vinil, siloxanilo y éter de sililo funcionalizados anteriormente mencionados, tales como los compuestos representados por la Fórmula (E), pueden ser reticulados mediante un agente de curado, tal como los diisocyanatos y los poliisocyanatos divulgados en la presente memoria, para formar una resina o un material polimérico que se puede usar como aglutinante en diversas formulaciones de recubrimiento. Opcionalmente, las formulaciones de recubrimiento pueden comprender uno o más aditivos adecuados tales como solventes, agentes de relleno, modificadores de reología, espesantes, tensioactivos, agentes humectantes, agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, colorantes, lubricantes, agentes de nivelación, antioxidantes, estabilizadores de UV y plastificantes.

La composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede usarse como aceptor de metileno en formulaciones de composición de caucho. Se puede usar cualquier caucho o material de caucho, tal como un caucho natural, un caucho sintético o una combinación de los mismos, para la composición de caucho divulgada en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de polímeros de caucho sintético adecuados incluyen los polímeros de butadieno tales como polibutadieno, caucho de isobutileno (caucho de butilo), caucho de etileno-propileno (EPDM), neopreno (policloropreno), poliisopreno, copolímeros de 1,3-butadieno o isopreno con monómeros tales como estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo, así como monómero de etileno/propileno/dieno (EPDM) y en particular terpolímeros de etileno/propileno/diciclopentadieno. Ejemplos no limitantes de polímeros de butadieno adecuados incluyen aquellos polímeros que tienen propiedades similares al caucho, preparados polimerizando butadieno solo o con uno o más de otros compuestos polimerizables etilénicamente insaturados, tales como estireno, metilestireno, metilisopropenil cetona y acrilonitrilo. El butadieno puede estar presente en la mezcla en una cantidad de al menos 40% del material total polimerizable.

Cualquier donante de metileno adecuado conocido en la técnica puede añadirse opcionalmente a la composición de caucho. Generalmente, los donantes de metileno son capaces de generar formaldehído por calentamiento durante la vulcanización del material de caucho. Ejemplos no limitantes de donantes de metileno adecuados incluyen hexametilentetramina (HMTA), di- a hexametilolmelaminas o derivados total o parcialmente eterificados o esterificados de los mismos, por ejemplo, hexametoxi metilmelamina (HMMM), derivados de oxazolidina y N-metil-1,3,5-dioxazina.

Además del isocianato bloqueado con resorcinol descrito en la presente memoria que se utiliza como primer aceptor de metileno en la composición de caucho, un segundo aceptor de metileno adecuado que puede reaccionar con formaldehído puede añadirse opcionalmente a la composición de caucho. Algunos ejemplos no limitantes de segundos aceptores de metileno adecuados incluyen composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol resina; Diversas resinas de resorcinol-formaldehído tales como resinas PENACOLITE® B-16 y B-1A; resinas PENACOLITE® B-18-S, B-19-S y B-19-M; y resinas PENACOLITE® B-20-S y B-21-S. Todas las resinas PENACOLITE® mencionadas anteriormente están disponibles comercialmente de INDSPEC Chemical Corporation, Pittsburgh, PA. En algunas realizaciones, el aceptor de metileno es la composición de isocianato bloqueado con resorcinol descrita en la presente memoria, sin el segundo aceptor de metileno. En otras realizaciones, el segundo aceptor de metileno está presente y puede ser PENACOLITE® B-20-S. En realizaciones adicionales, el primer aceptor de metileno se incorpora en el componente de caucho en una cantidad de 1 a 5 partes en peso con base en 100 partes en peso del componente de caucho (es decir, de 1 a 5 phr).

Generalmente, la relación en peso de aceptor de metileno a donante de metileno es de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1. Cuando el donante de metileno es HMTA, la relación en peso es preferiblemente al menos 2:1.

5 La composición de caucho puede incluir un agente de reticulación o vulcanización tal como azufre. Ejemplos de agentes de vulcanización de azufre adecuados incluyen agentes de vulcanización donantes de azufre o azufre elementales. En algunas realizaciones, el agente de vulcanización de azufre es azufre elemental. También se pueden usar otros agentes de reticulación.

10 La composición de caucho también puede incluir uno o más aditivos tales como negro de carbono, óxido de zinc, sílica, antioxidantes, estearatos, aceleradores, aceites, promotores de adhesión, sales de cobalto, ácido esteárico, agentes de relleno, plastificantes, ceras, aceites de procesamiento, retardadores y antiozonantes. Los aceleradores pueden usarse para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores adecuados incluyen, pero no se limitan a, aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbonatos y zantatos. En algunas realizaciones, el acelerador primario es una sulfenamida tal como sulfenamida de N,N-diciclohexil-2-bencenotiazol. Se puede usar cualquier compuesto de cobalto que pueda promover la adhesión del caucho al metal, tal como acero inoxidable. Compuestos de cobalto adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de cobalto de ácidos grasos y otros ácidos carboxílicos, tales como ácido esteárico, palmítico, oleico y linoleico; sales de cobalto de ácidos carbocíclicos alifáticos o alicíclicos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono tales como neodecanoato de cobalto; Sales de cobalto de ácidos carbocíclicos aromáticos tales como naftenato de cobalto; haluros de cobalto tales como cloruro de cobalto; y complejos de organo-cobalto-boro tales como MANOBOND® 680C de OM Group, Inc., Cleveland, Ohio.

25 La composición de caucho puede prepararse mezclando un material de caucho, negro de carbono, óxido de zinc, lubricantes y un aceptor de metileno en un mezclador Banbury a una temperatura de aproximadamente 150 °C. La mezcla de lote madre resultante se compone a continuación en un molino de caucho de 2 rollos estándar con al menos un acelerador de azufre y un donante de metileno. A continuación, la composición de caucho se puede conformar y curar. Otros procedimientos de preparación de composiciones de caucho y sus formulaciones se describen en los documentos U.S. Patent Nos. 6.875.807; 6.605.670; 6.541.551; 6.472.457; 5.945.500; y 5.936.056.

30 En algunas realizaciones, la composición de caucho es una composición de caucho vulcanizable que comprende (a) un material de caucho, (b) un compuesto donante de metileno que genera formaldehído por calentamiento; (c) un aceptor de metileno que es o comprende la composición de isocianato bloqueado con resorcinol descrita en la presente memoria; y (d) un agente de reticulación o vulcanización. En realizaciones adicionales, el material de caucho es caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno, caucho de isopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de butilo halogenado, caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), o una mezcla de los mismos.

35 En algunas realizaciones, la composición de caucho vulcanizable comprende además un material de refuerzo de caucho. Se puede usar cualquier material de refuerzo de caucho que pueda reforzar los materiales de caucho, incluyendo, pero no limitado a, poliésteres, poliamidas (por ejemplo, nailon y aramida), polivinil alcohol, carbono, vidrio, acero (recubierto en latón, zinc o bronce), polibenzoxazol, rayón y otras composiciones orgánicas o inorgánicas. Estos materiales de refuerzo de caucho pueden estar en forma de filamentos, fibras, cordones o telas.

40 En algunas realizaciones, el material de refuerzo de caucho puede ser un cordón de acero recubierto por latón, zinc, bronce o una combinación de los mismos.

45 Aunque no es necesario, el material de refuerzo de caucho puede recubrirse con una composición adhesiva antes de que se combine con una composición de caucho sin curar. Puede usarse cualquier composición adhesiva que pueda potenciar la adhesión entre el material de refuerzo y el componente de caucho curado. Por ejemplo, ciertas composiciones adhesivas adecuadas para potenciar la adhesión entre materiales de caucho y materiales de refuerzo de caucho se divulgan en los documentos U.S. Patent Nos. 6 416 869; 6.261.638; 5.789.080; 5.126.501; 4.588.645; 4.441.946; 4.236.564; 4.051.281; 4.052.524; y 4.333.787. Estas composiciones adhesivas se pueden usar de acuerdo con los procedimientos que se enseñan en ellas, con o sin modificaciones.

50 Los artículos fabricados pueden fabricarse a partir de la composición de caucho vulcanizable divulgada en la presente memoria. Ejemplos no limitantes del artículo fabricado incluyen neumáticos, correas tales como correas de transmisión de potencia, cintas transportadoras y correas en V, mangueras tales como mangueras neumáticas e hidráulicas, rodillos de impresión, tacones de caucho del zapato, suelas de caucho del zapato, alfombrillas para el piso del automóvil, guardabarros para camiones y revestimientos de molino de bolas.

55 En algunas realizaciones, el artículo de caucho fabricado se puede preparar de acuerdo con el siguiente procedimiento que comprende las etapas de (1) obtener una composición de caucho vulcanizable como se ha descrito anteriormente mezclada con un agente de reticulación; (2) embeber en la composición de caucho vulcanizable un material de refuerzo de caucho; y (3) efectuar la reticulación de la composición de caucho, en la que el material de refuerzo está embebido en la composición de caucho vulcanizable antes de la reticulación.

En muchos casos, las propiedades dinámicas y/o las propiedades adhesivas de las composiciones de caucho vulcanizable pueden mejorarse reemplazando un aceptor de metileno convencional con la composición de isocianato bloqueado con resorcinol descrita en la presente memoria. En algunas realizaciones, el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho vulcanizable que tiene la composición de isocianato bloqueado con resorcinol como aceptor de metileno es al menos 0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, un 25%, 30%, 40% o 50% más que los de la composición de caucho vulcanizable correspondiente en la que se usa otro aceptor de metileno. Las propiedades dinámicas de las composiciones de caucho vulcanizable se pueden medir de acuerdo con ASTM D5992 o usando los instrumentos TA ARES-RDA a diferentes temperaturas tales como 23 °C y 60 °C, una frecuencia de 1,0 Hz y diferentes deformaciones tales como 0,2%, 2,0%, 5,0% y 9,8% de deformación. Para la medición se usaron muestras rectangulares de 18 mm de largo, 12 mm de ancho y 4 mm de espesor.

La composición de isocianato bloqueado con resorcinol descrita en la presente memoria también se puede usar para preparar diversas formulaciones de inmersión para tratar materiales de refuerzo de caucho. En algunas realizaciones, la formulación de inmersión comprende la composición de isocianato bloqueado con resorcinol sin un resorcinol-formaldehído-látex. En otras realizaciones, la formulación de inmersión es una formulación de inmersión única (es decir, de una sola etapa) o doble inmersión (es decir, de doble etapa) que comprende un resorcinol-formaldehído-látex (RFL) para diversas aplicaciones industriales. Por ejemplo, la formulación RFL ya sea de inmersión simple o de doble inmersión se puede usar para tratar materiales de refuerzo de caucho en composiciones de caucho que comprenden un material de caucho y al menos uno de los materiales de refuerzo de caucho. Puede usarse cualquier material de refuerzo de caucho conocido en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, poliésteres, poliamidas (por ejemplo, nailon y aramida), alcohol polivinílico, carbono, vidrio, polibenzoxazol, rayón y otras composiciones orgánicas o inorgánicas. Estos materiales de refuerzo de caucho pueden estar en forma de filamentos, fibras, cordones o telas.

Las propiedades adhesivas provistas por una formulación de inmersión simple o doble, tales como las propiedades de adhesión a la tracción en H, se pueden mejorar usando la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria descriptiva en la formulación. En una formulación de inmersión única, el isocianato bloqueado con resorcinol de la invención se usa como un aditivo para la formulación estándar de RFL. Opcionalmente, el isocianato bloqueado con resorcinol puede usarse como la única fuente de resorcinol en la formulación RFL. Adicionalmente, el isocianato bloqueado con resorcinol puede usarse como el ingrediente solo en la formulación de inmersión. En una formulación de doble inmersión, el isocianato bloqueado con resorcinol se utiliza en la primera inmersión, frecuentemente con otros materiales tales como un solvente, un espesante y un isocianato bloqueado con resorcinol, y un epoxi, seguido por una formulación de RFL convencional como la segunda inmersión. En algunas aplicaciones, tal como en las correas de transmisión de potencia, la inmersión con isocianato bloqueado con resorcinol es el único tratamiento; el segundo, el tratamiento RFL no se utiliza. Las propiedades de adherencia a la tracción en H, tales como el porcentaje de cobertura de caucho, la carga pico, la energía requerida para la prueba y el % de cordones rotos, se pueden medir de acuerdo con la norma ASTM D 4776. Las muestras pueden vulcanizarse y probarse para condiciones no envejecidas, condición de envejecimiento por vapor y/o condición de envejecimiento por humedad. En las formulaciones de resorcinol-formaldehído-látex (RFL), la composición de isocianato bloqueado con resorcinol puede reemplazar los isocianatos bloqueados con fenol o bloqueados con caprolactama bien sea parcial o completamente. Además, si la composición de isocianato bloqueado con resorcinol reemplaza parcialmente una resina R/F en la formulación, la flexibilidad de la formulación puede mejorarse debido al reemplazo de algunas de las estructuras rígidas puenteadas con metileno con resorcinol flexible puenteado de cadena larga.

En algunos procedimientos de inmersión única, se puede preparar una formulación acuosa de inmersión alcalina mezclando una solución de resina, tal como una solución de resina novolak resorcinólica, con suficiente agua para reducir la concentración de sólidos de resina hasta menos del 10% en peso. El ajuste del pH puede hacerse mediante la adición de una solución acuosa cáustica. Una sustancia alcalina, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio puede añadirse a la inmersión para ajustar el pH a 7,0 a 12,0. Después de ajustar el pH de la solución, se puede añadir una solución acuosa de formaldehído. Después se puede añadir un látex de caucho sintético a la solución de resina. La inmersión de RFL así preparada puede estar lista para un uso inmediato, pero las inmersiones generalmente muestran mejores resultados si se envejecen durante 16 a 24 horas a temperatura ambiente antes de su uso. En la preparación de una única formulación de inmersión, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria puede usarse como un promotor de adhesión. Opcionalmente, se pueden emplear otros promotores de la adhesión, tales como compuestos de poliepóxido, otros compuestos de isocianato bloqueado o compuestos de etileno-urea. Generalmente, los promotores de adhesión en el RFL pueden mejorar la unión del material de caucho al material de refuerzo de caucho por difusión superficial o penetración, o por interacciones químicas y físicas.

El látex de caucho usado en la inmersión puede ser un látex de caucho natural, un látex de caucho de estireno-butadieno, un látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, un látex de caucho de cloropreno y un látex de caucho de vinilpiridina-estireno-butadieno. Estos látex se pueden usar solos o como mezclas. No hay limitación en el tipo de uso de látex de caucho en la formulación de inmersión. En general, los látex de copolímero de vinilpiridina-estireno-butadieno se usan preferiblemente como el componente de caucho principal del látex de caucho.



En algunos tratamientos de inmersión individual, no se utiliza resorcinol-formaldehído-látex. La formulación de inmersión simple puede contener solamente el isocianato bloqueado con resorcinol descrito en la presente memoria y opcionalmente un solvente. Además, este tipo de formulación de inmersión simple puede contener opcionalmente un compuesto que contiene epoxi, un espesante, un antiespumante o uno o más aditivos adicionales. Generalmente, la adhesión de materiales de refuerzo de caucho tales como cordones y telas a materiales de caucho puede ser potenciada sumergiendo los materiales de refuerzo de caucho en tal formulación de inmersión única sin un resorcinol-formaldehído- látex.

En el procedimiento de doble inmersión, los materiales de refuerzo de caucho se tratan con la primera solución de inmersión que comprende la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria. Opcionalmente, se pueden emplear otros promotores de la adhesión, tales como compuestos de poliepóxido, otros compuestos de isocianato bloqueado o compuestos de etileno-urea. Los compuestos de poliepóxido adecuados para su uso comprenden generalmente moléculas que contienen uno o más grupos epoxi y pueden incluir compuestos epoxi fabricados a partir de glicerol, pentaeritritol, sorbitol, etilenglicol, polietilenglicol y resorcinol. En algunas realizaciones, los compuestos poliepóxido son los poliepóxidos de polialcoholes. En otras realizaciones, el isocianato bloqueado se selecciona de isocianatos bloqueados con lactamas, fenoles y oximas que comprenden diisocianato de tolueno, diisocianato de metafenileno, diisocianato de difenilmetano, triisocianato de trifenilmetano y diisocianato de hexametileno. Este primer tratamiento de inmersión generalmente puede activar la superficie de la fibra para potenciar la interacción con la segunda solución de inmersión, es decir, la formulación de RFL. El uso adicional de la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria en el RFL de una formulación de doble inmersión puede mejorar adicionalmente la adhesión del material de refuerzo de caucho a compuestos de caucho.

La formulación de inmersión sencilla o de inmersión doble se puede usar para diversas aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar para unir cordones de neumático de poliéster al material de caucho con resultados mejorados que la formulación convencional.

En un procedimiento para adherir cordones de poliéster a compuestos de caucho, se emplea una máquina de inmersión convencional, por lo que los cordones se extraen continuamente a través de un baño de inmersión que contiene la formulación de inmersión en una etapa preparada usando la resina hecha de acuerdo con realizaciones de la invención. El exceso de inmersión se elimina soplando el cordón con chorros de aire y luego se seca el cordón en un horno ajustado a 170 °C durante 120 segundos. Luego, los cordones se curan a 230 °C durante un tiempo suficiente necesario para la penetración de la inmersión en el cordón de poliéster. Se ha encontrado que un tiempo de curado aceptable de aproximadamente 60 segundos es adecuado.

En el proceso de prueba de la unión exitosa de cordones de poliéster al material de caucho, los cordones tratados con adhesivo están embebidos en un compuesto formulado y no curado y luego el compuesto de caucho se vulcaniza durante un tiempo y presión suficientes para promover una buena adhesión. Se ha empleado el ensayo de adherencia a la tracción en H para determinar la adhesión estática de los cordones textiles de neumáticos al material de caucho. Esta prueba se especifica como procedimiento ASTM D-4776 y se utiliza para fines de prueba.

Aunque el adhesivo que contiene fibras o cordones de refuerzo de poliéster puede adherirse a un material de caucho tal como compuestos vulcanizables de caucho natural, caucho de polibutadieno y copolímero de caucho butadieno-estireno, se entiende que las fibras o cordones de refuerzo de poliéster también pueden adherirse a otros materiales de caucho vulcanizables del grupo que comprende cauchos de nitrilo, cauchos de cloropreno, poliisoprenos, cauchos acrílicos, caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) y cauchos de isopreno-acrilonitrilo. Estos cauchos antes del curado se pueden mezclar con los ingredientes de composición usuales que comprenden azufre, ácido esteárico, óxido de zinc, aceleradores, antioxidantes, antiozonantes y otros agentes de curado.

Las fibras de poliéster, hilos, filamentos, cordones o tela recubiertos con las formulaciones de inmersión que comprenden la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria pueden usarse en la fabricación de neumáticos para vehículos de pasajeros, radiales, de sesgo o de corredera, neumáticos de carretera, neumáticos de aviones, correas de transmisión, correas en V, cintas transportadoras, mangueras y empaquetaduras.

Además de su uso como ingredientes en compuestos de caucho y formulaciones de inmersión en tela, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol divulgada en la presente memoria podría usarse en diversas reacciones de curado que involucran los grupos hidroxilo fenólicos, particularmente con un grupo de anillo reactivo tal como anillo epoxi. Ejemplos no limitantes de grupos de anillo reactivos adecuados incluyen grupos de anillos heterocíclicos que tienen una energía de deformación más alta que sus correspondientes estructuras de anillo abierto. La definición convencional de energía de deformación es la que representa la diferencia en energía entre la molécula real y una molécula completamente libre de tensión de la misma constitución. Se puede encontrar más información sobre el origen de la energía de deformación en el artículo de Wiberg et al., "A Theoretical Analysis of Hydrocarbon Properties: II Additivity of Group Properties and the Origin of Strain Energy", J. Am. Chem. Soc. 109, 985 (1987). El grupo de anillo heterocíclico puede tener 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 miembros, en realizaciones adicionales 3, 4, 5, 7 u 8 miembros, en algunas realizaciones 3, 4 u 8 miembros, y en realizaciones adicionales 3 o 4

miembros. Ejemplos no limitantes de tal anillo heterocíclico son éteres cíclicos (por ejemplo, epóxidos y oxetano), aminas cíclicas (por ejemplo, aziridina), sulfuros cíclicos (por ejemplo, tiirano), amidas cíclicas (por ejemplo 2-azetidionona, 2-pirrolidona, 2-piperidona, caprolactama, enantolactama y caprilactama), anhídridos, lactonas y ciclosiloxanos de N-carboxi- $\alpha$ -aminoácidos. La química de los anillos heterocíclicos anteriores se describe en George Odian, "Principle of Polymerization", segunda edición, Capítulo 7, pág. 508-552 (1981).

En ejemplos adicionales, el anillo reactivo puede ser un anillo de 5 o 7 miembros que comprende un grupo -COO- o un grupo -CONR, tal como butirrolactona, N-metilbutirrolactama, N-metilcaprolactama y caprolactona.

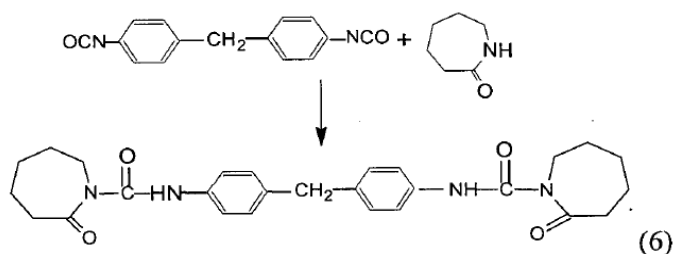
En algunas realizaciones, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol no funcionalizada o funcionalizada preparada a partir de un compuesto de diisocianato puede usarse como un compuesto de diisocianato enmascarado. El compuesto de diisocianato enmascarado puede reaccionar por calentamiento con un compuesto difuncional tal como un diol, un ditio, una diamina, un ácido dicarboxílico, una hidroxilamina, un aminoácido, un ácido hidroxílico, un ácido tiol, un hidroxitiol, o una tioamina para formar un material polimérico o un artículo. Por ejemplo, cuando se usa un diol o diamina, puede formarse un poliuretano o un material de poliurea, respectivamente. Ejemplos no limitantes de ditioles adecuado son 3,6-dioxa-1,8-octanoditio, eritro-1,4-dimercapto-2,3-butanodiol, ( $\pm$ )-treo-1,4-dimercapto-2,3-butanodiol, 4,4'-tiobisbencenotiol, 1,4-bencenoditio, 1,3-bencenoditio, sulfonilbis( bencenotio), 2,5-dimecapto-1,3,4-tiadiazol, 1,2-etanoditio, 1,3-propanoditio, 1,4-butanoditio, 2,3-butanoditio, 1,5-pentanoditio, y 1,6-hexanoditio. Ejemplos no limitantes de dioles adecuados son 2,2'-bi-7-naftol, 1,4- dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 10,10-bis(4-hidroxifenil)antrona, 4,4'-sulfonildifenol, bisfenol, 4,4'-(9-fluoreniliden)difenol, 1,10-decanodiol, 1,5-pentanodiol, dietilen glicol, 4,4'-(9-fluoreniliden)-bis(2-fenoxietanol), bis(2-hidroxietil) tereftalato, bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]sulfona, hidroquinon-bis-(2-hidroxietil) éter, y bis(2-hidroxietil)piperazina. Ejemplos no limitantes de diaminas adecuadas son diaminoarenos tales como 1,4-fenilendiamina, 4,4-diaminobenzofenona y 4,4-diaminodifenil sulfona, y diaminoalcanos tales como 1,2-etanodiamina y 1,4-butanodiamina, dibenzo[b,d]furan-2,7-diamina, y 3,7-diamino-2(4),8-dmetildibenzotiofeno- 5,5-dióxido. Ejemplos no limitantes de ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, y ácido 4,4'- bifenildicarboxílico. Ejemplos no limitantes de hidroxilaminas adecuadas son p aminofenol y fluoresceinamina. Ejemplos no limitantes de aminoácidos adecuados son ácido 4-aminobutírico, fenilalanina, y ácido 4-aminobenzoico. Ejemplos no limitantes de ácidos hidroxílicos adecuados son ácido salicílico, ácido 4-hidroxibutírico, y ácido 4-hidroxibenzoico. Ejemplos no limitantes de hidroxitioles adecuados son monotiohidroquinona y 4-mercapto-1-butanol. Ejemplo no limitante de tioamina adecuada es p-aminobencenotio. Ejemplos no limitantes de ácidos tiles adecuados son ácido 4-mercaptobenzoico y ácido 4-mercaptobutírico. Casi todos los compuestos que hacen puente de más arriba están disponibles comercialmente de Aldrich Chemicals y otros proveedores de productos químicos

Además, la composición de isocianato bloqueado con resorcinol funcionalizada puede contener grupos funcionales útiles tales como hidroxilo, carboxilo, amina, epoxi, que pueden usarse para otras aplicaciones tales como recubrimientos y compuestos. Los compuestos de metacrilato o acrilato, alqueno, alquilo, arilo, vinilo, aralquilo, siloxanilo y sililato funcionalizados, tales como los compuestos de Fórmulas (B), (B'), (C) y (E) mencionadas anteriormente, también pueden estar reticulados para formar una resina o materiales poliméricos adecuados para diversas aplicaciones de recubrimiento.

Los siguientes ejemplos se presentan para ejemplificar realizaciones de la invención. Los detalles específicos descritos en cada ejemplo no deben interpretarse como características necesarias de la invención.

## 40 Ejemplos

### Ejemplo 1 (para comparación y/o referencia)



ESQUEMA A

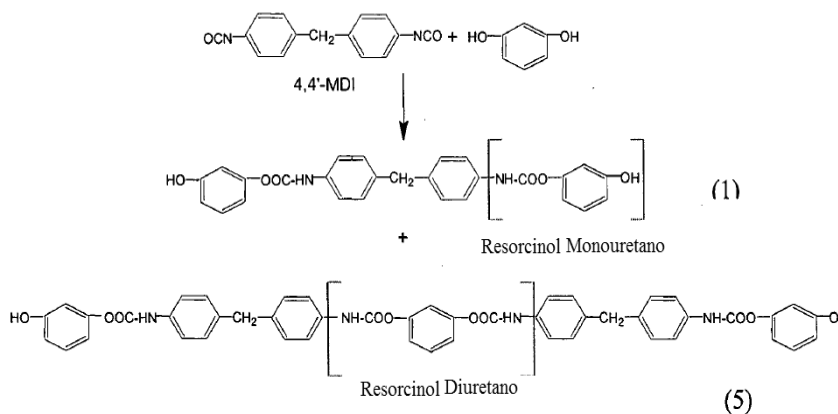
Se cargó una mezcla de 24,9 gramos (0,22 moles) de caprolactama y 45 ml de tolueno seco en un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos de 250 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo. Después de purgar el matraz con gas nitrógeno, el contenido del matraz se calentó hasta

aproximadamente 60 °C. Luego, una solución de MDI, preparada disolviendo 25 gramos (0,1 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI) en 38,9 gramos de tolueno seco, se añadió lentamente desde el embudo de adición al matraz durante un periodo de aproximadamente 30 a 60 minutos a 60 a 75 °C con buena agitación. Después de la adición de la solución de MDI, la agitación de la mezcla de reacción se continuó a aproximadamente 60 a 80 °C durante un período adicional de 4 a 6 horas hasta completar la reacción. Luego la mezcla de reacción se enfrió lentamente con agitación continua. El precipitado blanco fino que se separó de la mezcla de reacción se filtró y se lavó primero con tolueno fresco y luego varias veces con metanol. Finalmente, el producto se secó en un horno de vacío a 60 hasta 70 °C. El rendimiento del Ejemplo 1 fue de 42 gramos.

El Ejemplo 1 se caracterizó con FT-IR y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, todos los cuales confirmaron la estructura de diisocianato de 4,4'-difenilmetano bloqueado con caprolactama [es decir, Compuesto (6)]. No se detectaron componentes orgánicos extraños, incluyendo caprolactama sin reaccionar o grupos NCO, en el Ejemplo 1.

Un análisis DSC del Ejemplo 1 mostró un pico muy fuerte en el rango de 170 a 190 °C con una temperatura de inicio de 180 °C y una temperatura máxima de 183 °C (véase la Figura 1). Las características DSC del Ejemplo 1 son similares a las de una muestra seca de GRILBOND® IL-6 (una dispersión acuosa al 50% de un 4,4'-MDI bloqueado con caprolactama, disponible de EMSCHMIE (North America) Inc., Sumter, SC ).

**Ejemplo 2 (para comparación y/o referencia)**



**ESQUEMA B**

Una mezcla de 20,6 gramos (0,19 moles) de resorcinol, 1,5 gramos de AEROSOL® OT (dioctilsulfosuccinato de sodio, concentración del 75%, obtenida de Cytec Industries Inc., Stamford, CT), 1,5 gramos de solución de hidróxido de sodio al 10% y 100 ml de agua destilada se cargó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo. El contenido del matraz se calentó hasta 40 a 45 °C. Separadamente, se preparó una solución de MDI de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI, 10 g, 0,04 moles) en 10 gm de metil-etil-cetona (MEK). La solución de MDI se añadió rápidamente al matraz de reacción con buena agitación a aproximadamente 40 a 45 °C. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó a 25 a 45 °C durante un período adicional de aproximadamente 3 horas para formar sólidos suspendidos. Los sólidos se filtraron, se lavaron varias veces con agua caliente y después se secaron en un horno de vacío a 80 °C. El rendimiento del Ejemplo 2 fue de 16,7 gramos.

El Ejemplo 2 se caracterizó por FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 1 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN.

**Tabla 1**

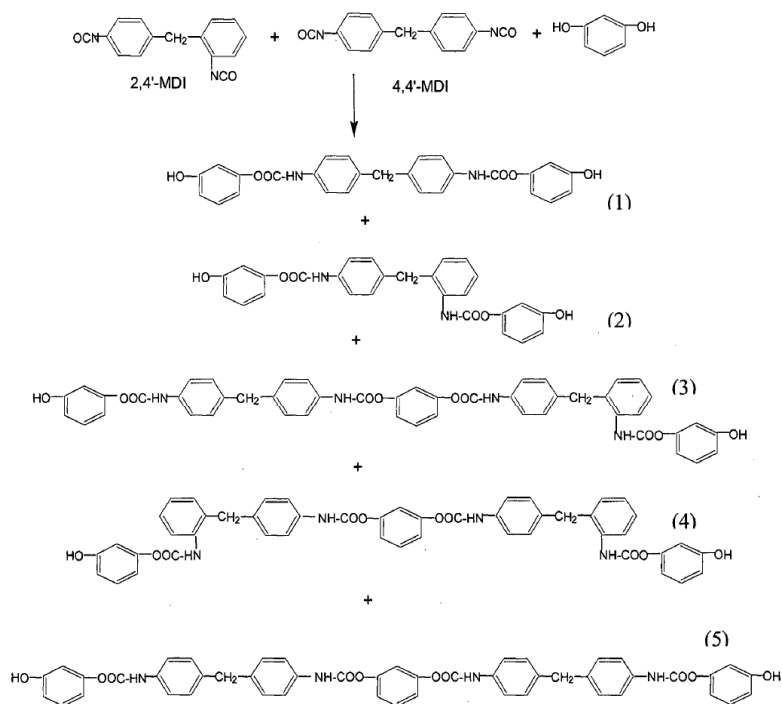
Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	35
Diuretanos resorcinólicos	6
Monouretanos resorcinólicos	59
Resorcinol sin reaccionar	Traza*

Nota: \* Se detecta resorcinol libre, pero es demasiado bajo en la concentración para medir. La muestra exhibe absorciones de infrarrojos como se esperaba para un uretano resorcinólico.

Los datos de la Tabla 1 indicaron que la reacción entre resorcinol y 4,4'-MDI forma el Ejemplo 2 que puede comprender una mezcla de al menos los Compuestos (1) y (5) en el Esquema B anterior. Ambos compuestos (1) y (5) tienen grupos uretano resorcinólicos.

5 Un análisis DSC del Ejemplo 2 mostró un pico agudo en el rango de temperaturas de 170 a 210 °C con un inicio a 197 °C y pico a 201 °C (véase la Figura 1). Este análisis se realizó en presencia de atmósfera de nitrógeno y a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto

### Ejemplo 3



ESQUEMA C

10 Se cargó una mezcla de resorcinol (0,8 mol, 88 gramos) y 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido (catalizador, 0,57 gramos) en un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo conectado a un tubo protector de CaCl<sub>2</sub>. El reactor se purgó entonces con nitrógeno. Después de calentar la mezcla de reacción a aproximadamente 120 a 125 °C para fundir el resorcinol, se añadieron 100 gramos (0,4 moles) de MONDUR® ML (una mezcla de diisocianato de 2,4'- y 4,4'-difenilmetano obtenida de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) se añadió lentamente al resorcinol fundido con buena agitación durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 horas a 130-160 °C. Al final de la adición de MONDUR® ML, la mezcla de reacción apareció como una solución de color naranja clara viscosa. Se continuó agitando y calentando durante un período adicional de aproximadamente 1 a 3 horas hasta completar la reacción entre resorcinol y MONDUR® ML. Finalmente, el material se vertió sobre una bandeja y se enfrió. El producto final apareció como una resina frágil de color amarillo, que después se trituró en un polvo. El rendimiento del Ejemplo 3 fue de 186,5 gramos.

El Ejemplo 3 se caracterizó por FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 2 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN.

Tabla 2

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	34
Resorcinol sin reaccionar	16
Monouretanos resorcinólicos	37

Diuretanos resorcinólicos	13
Relación molar de Resorcinol/MDI	1.96

El análisis de FT-IR indicó que no había estructura de NCO sin reaccionar. Se observa una sola absorción de carbonilo en 1718 números de onda. Basándose en la caracterización estructural FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN, la reacción entre resorcinol y MONDUR® ML en presencia de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1óxido proveyó el Ejemplo 3 que puede comprender una mezcla de al menos Compuestos (1) a (5) en el Esquema C anterior.

#### Ejemplo 4

Se cargó una mezcla de resorcinol (0,8 mol, 88 gramos) y dilaurato de dibutilestaño (catalizador, 0,088 gramos) en un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo conectado a un tubo de protección de CaCl<sub>2</sub>. El reactor se purgó luego con nitrógeno. Después de calentar la mezcla de reacción hasta aproximadamente 120 a 125 °C para fundir el resorcinol, se añadieron 100 gramos (0,4 moles) de MONDUR® ML lentamente al resorcinol fundido con buena agitación durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 horas a 130 hasta 160 °C. Al final de la adición, la mezcla de reacción apareció como una solución de color naranja clara viscosa. Se continuó agitando y calentando durante un período adicional de aproximadamente 1 a 3 horas hasta completar la reacción entre resorcinol y MONDUR® ML. Finalmente, el material se vertió sobre una bandeja y se enfrió. El producto final apareció como una resina frágil de color amarillo, que después se trituró en un polvo amarillo. El rendimiento del Ejemplo 4 fue de 185,2 gramos.

El Ejemplo 4 se caracterizó por FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 3 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN. El análisis FT-IR indicó que no había estructuras NCO sin reaccionar.

Tabla 3.

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	35
Resorcinol sin reaccionar	15
Monouretanos resorcinólicos	32
Diuretanos resorcinólicos	18

#### Ejemplo 5

Se cargó una mezcla de resorcinol (2,0 moles, 220,2 gramos) y dilaurato de dibutilestaño (catalizador, 0,22 gramos) en un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo conectado a un tubo de protección de CaCl<sub>2</sub>. El reactor se purgó entonces con nitrógeno. Después de calentar la mezcla de reacción hasta aproximadamente 120 a 125 °C para fundir el resorcinol, se añadieron 250 gramos (1,0 mol) de MONDUR® ML lentamente al resorcinol fundido con buena agitación durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 horas a 130 hasta 160 °C. Al final de la adición, la mezcla de reacción apareció como una solución de color naranja clara viscosa. Se continuó agitando y calentando durante un período adicional de aproximadamente 1 a 3 horas hasta completar la reacción entre resorcinol y MONDUR® ML. Finalmente, el material se vertió sobre una bandeja y se enfrió. El producto final apareció como una resina frágil de color amarillo, que después se trituró en un polvo amarillo. El rendimiento del Ejemplo 5 fue de 461 gramos. El punto de reblandecimiento determinado por una técnica modificada de Punto de Reblandecimiento de Mettler mostró un valor de 111,8 °C para este material de resina quebradiza.

El Ejemplo 5 se caracterizó por FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 4 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN.

Tabla 4

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	34
Resorcinol sin reaccionar	14
Monouretanos resorcinólicos	38
Diuretanos resorcinólicos	14

Se realizó un análisis Calorimétrico de Barrido Diferencial (DSC) del Ejemplo 5 en un analizador Perkin Elmer DSC 7 en presencia de atmósfera de nitrógeno y a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. Los resultados de DSC mostraron picos endotérmicos a 76, 102 y 140 °C en el termograma. El pico que aparece a 76 °C puede deberse a la presencia de resorcinol sin reaccionar en el compuesto de isocianato bloqueado con resorcinol.

#### 5 Ejemplo 6

El Ejemplo 5 se disolvió en 49 gramos de N, N-dimetilformamida (DMF). Después de añadir la solución de DMF lentamente en 450 gramos de agua destilada durante un período de 60 a 90 minutos con buena agitación, la suspensión se agitó durante un período adicional de 2 a 4 horas a temperatura ambiente. Los sólidos en la suspensión se recogieron por filtración, se lavaron varias veces con agua caliente y se secaron en un horno de vacío a aproximadamente 65 °C para formar el Ejemplo 6.

El Ejemplo 6 se caracterizó por <sup>1</sup>H-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 5 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN.

**Tabla 5**

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	40
Monouretanos resorcinólicos	43
Diuretanos resorcinólicos	17
Resorcinol sin reaccionar	ninguna

15 Se realizó un análisis Calorimétrico de Barrido Diferencial (DSC) del Ejemplo 6 en un analizador Perkin Elmer DSC 7 en presencia de atmósfera de nitrógeno y a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. El análisis de DSC del Ejemplo 6 mostró picos endotérmicos a 88, 120 y 155 °C.

20 Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) en un instrumento Perkin Elmer TGA 7 y en el rango de temperaturas de entre 25 y 500 °C. Se hizo a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto y en presencia de atmósfera de nitrógeno. Los resultados de TGA se presentan en la Tabla 6 a continuación.

**Tabla 6.**

Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)
50	0,1
75	0,2
100	0,5
125	0,9
150	1,1
175	1,4
200	2,7
250	20,6
275	48,4
300	60,4
400	69,0
500	75,2

#### Ejemplo 7

25 El Ejemplo 5 se colocó en un vaso de precipitados de 150 ml y se agitó con aproximadamente 100 ml de metanol en una placa de calentamiento caliente para disolver el resorcinol sin reaccionar presente en el Ejemplo 5. El líquido se decantó y se desechó. Este proceso se repitió varias veces con cantidades adicionales de metanol. Finalmente, los sólidos restantes se filtraron, se lavaron con metanol y se secaron completamente para formar el Ejemplo 7.

El Ejemplo 7 se caracterizó por FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 7 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN. No se detectó ninguna estructura de NCO por FT-IR.

Tabla 7

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	44
Diuretanos resorcinólicos	37
Monourethanos resorcinólicos	19
Resorcinol sin reaccionar	ninguna
Relación de isómeros 4,4'-/2,4'-MDI	35/65

5

Se llevó a cabo un análisis Calorimétrico de Barrido Diferencial (DSC) del Ejemplo 7 en un analizador Perkin Elmer DSC 7 en atmósfera de nitrógeno y a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. El análisis de DSC del Ejemplo 6 mostró picos endotérmicos amplios aparecidos en la región entre 150 a 250 °C con tres máximos picos aparentes que aparecieron a 166, 188 y 196 °C (véase Figura 1).

10 Comparando los resultados de DSC de los Ejemplos 2 y 7 (véase la Figura 1), se cree que el pico endotérmico que aparece a 196 °C en la curva DSC puede estar asociado con la presencia de grupos uretano resorcinólicos formados con 4,4'-MDI. De forma similar, el pico endotérmico observado a 166 °C puede estar asociado con la presencia de grupos uretano formados entre resorcinol y 2,4'-MDI. Estos resultados sugieren fuertemente que los aductos de isocianato bloqueado con resorcinol basados en MONDUR® ML, tales como el Ejemplo 7, pueden tener  
15 temperaturas de fusión y/o desbloqueo más bajas que el 4,4'-MDI bloqueado con resorcinol o caprolactama (véase la Figura 1).

#### Temperaturas de fusión del 4,4'-MDI bloqueado con fenol, y los Ejemplos 1, 2 y 7

Un resumen de las temperaturas de fusión (es decir, posibles temperaturas de desbloqueo) de diferentes compuestos de diisocianato de difenilmetano bloqueado (MDI) determinados por el análisis DSC se muestra en la  
20 Tabla 8 a continuación.

Tabla 8 Temperaturas de fusión del 4,4'-MDI bloqueado con fenol, Ejemplos 1, 2 y 7 por DSC.

Muestra	Agente de bloqueo usado	Diisocianato usado	Temperatura endotérmica DSC (°C, Pico máximo)
Ejemplo de Comp.	Fenol*	4,4'-MDI	220**
Ejemplo 1	Caprolactama	4,4'-MDI	183
Ejemplo 2	Resorcinol	4,4'-MDI	201
Ejemplo 7	Resorcinol	2,4'- y 4,4'-MDI	166, 196

Nota: \* W. Thompson, et al, Adhesives Age, Febrero de 1959, página 30; \*\* El calentamiento de MDI bloqueado con fenol en la proximidad de 220 °C regeneró el isocianato.

Los resultados de la DSC en la Tabla 8 y la Figura 1 indican que las temperaturas de fusión principales de los compuestos de MDI bloqueados con resorcinol (tales como el Ejemplo 7) preparados a partir de una mezcla de 2,4'- y 4,4'-MDI son inferiores a las de 4,4'- MDI bloqueados con fenol, resorcinol y caprolactama. Las múltiples  
25 temperaturas de fusión observadas en tales compuestos de MDI bloqueados con resorcinol a partir de una mezcla de 2,4'- y 4,4'-MDI pueden proveer múltiples posibles temperaturas de desbloqueo que pueden mejorar el rendimiento de productos o formulaciones que contienen estos materiales.

#### Ejemplo 8

30 Se preparó una dispersión del Ejemplo 5 usando un erosionador (Modelo # 01-HD obtenido de Union Process Corporation, Akron, OH). Los medios (es decir, perlas de acero inoxidable que tienen un diámetro de 1/8") en un tanque de acero inoxidable de 1400 ml del erosionador se agitaron rápidamente usando un eje agitador con brazos accionados por un impulso de frecuencia variable. El tanque de acero inoxidable fue revestido para permitir el agua de enfriamiento. La acción de los medios móviles creó fuerzas de cizallamiento y de impacto sobre la muestra que trituraron partículas de muestras en tamaños deseables.

Antes de triturar en el erosionador, el Ejemplo 5 apareció inicialmente como grandes trozos de resina frágil que se trituraron en un polvo de menos de 10 mallas en tamaño usando un mortero y pistilo. Se aplicó un procedimiento de molido húmedo en agua para todas las pruebas en el erosionador. El procedimiento usado en el proceso de trituración es el siguiente. En primer lugar, se cargó el medio de acero inoxidable en el tanque de acero inoxidable y se activó el agitador. A continuación, se añadió agua al tanque. Finalmente, el polvo preparado por el mortero y el pistilo se añadió mientras se agitaba.

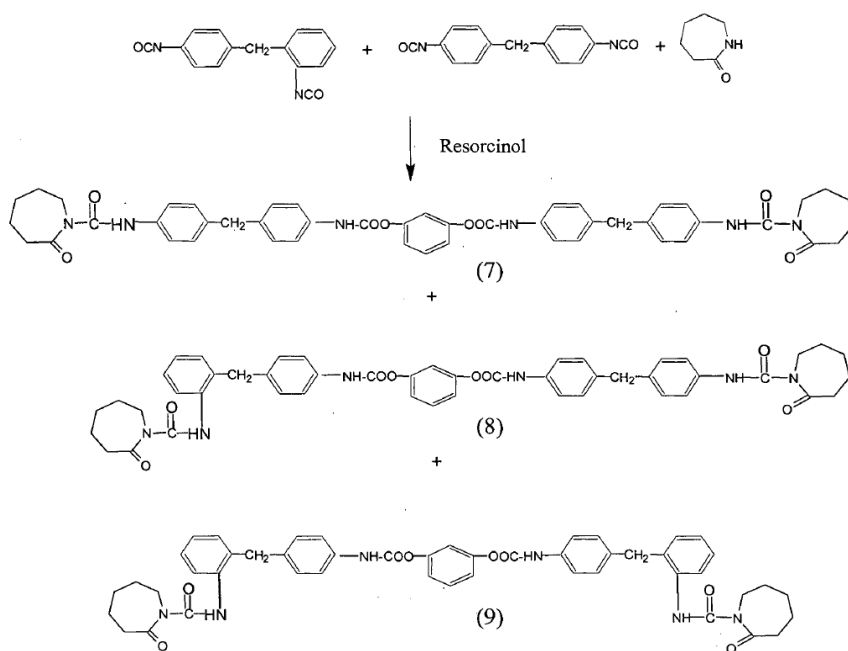
Se tomaron muestras periódicamente de cada serie y se analizaron para determinar la distribución del tamaño de partícula por difracción láser usando un analizador de tamaño de partícula Microtrac (Modelo # 53000). Se informó el MV (diámetro medio de la distribución de volumen), 90% menos que, y 50% menos que los valores. Un análisis de Microtrac del control GRILBOND® IL-6 mostró los siguientes resultados: MV = 1.464 µm, 90% <2.537 µm y 50% <1.260 µm.

La camisa del tanque de acero inoxidable se enfrió al correr el agua del grifo para evitar cualquier sobrecalentamiento de las muestras mientras la molienda. La lectura de temperatura de la muestra en el tanque fue de aproximadamente 22,22 °C. El surfactante usado fue AEROSOL® OT.

La mezcla de dispersión en el erosionador contenía 200 gramos del Ejemplo 5, 350 gramos de agua destilada, 22,8 gramos de tensioactivo AEROSOL® OT y 10 gotas de antiespumante de silicona AF 9000 (disponible de GE Advanced Materials, Wilton, CT). El erosionador funcionó durante 6 horas a 600 rpm. El análisis de tamaño de partícula final es como sigue: MV = 3.145 µm, 90% <6.228 µm, 50% <2.422 µm. El producto de dispersión final apareció como una pasta rígida (Ejemplo 8).

El Ejemplo 8 se usó en la preparación de formulaciones de inmersión de RFL de un solo paso y de dos pasos y en la evaluación de su rendimiento frente a GRILBOND® IL-6 (4,4'-MDI bloqueado con caprolactama) para mejorar la adhesión de los cordones de neumático de PET a compuestos de caucho.

**Ejemplo 9**



ESQUEMA D

Se cargó una mezcla de resorcinol (0,4 moles, 44 gramos), caprolactama (0,8 moles, 90,6 gramos) y dilaurato de dibutylestano (catalizador, 0,046 gramos) en un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo conectado a un tubo protector de CaCl<sub>2</sub>. El reactor se purgó entonces con nitrógeno. Después de calentar la mezcla de reacción hasta aproximadamente 120 a 125 °C para fundir el resorcinol, se añadieron 200 gramos (0,8 moles) de MONDUR® ML lentamente al resorcinol fundido con buena agitación durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 horas a 130 hasta 160 °C. Al final de la adición, la mezcla de reacción apareció como una solución viscosa de color amarillo claro. Se continuó agitando y calentando durante un periodo adicional de aproximadamente 1 a 3 horas hasta



completar la reacción entre resorcinol y MONDUR® ML. Finalmente, el material se vertió sobre una bandeja y se enfrió. El producto final apareció como una resina frágil de color amarillo claro, que después se trituro en polvo blanco o amarillo tenue. El rendimiento del Ejemplo 9 fue de 332,5 gramos.

5 El Ejemplo 9 se caracterizó por FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 9 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN (como soluciones en DMSO-d<sub>6</sub>).

Tabla 9

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	40
Total de Caprolactama que ha reaccionado	35
Caprolactama sin reaccionar	4
Resorcinol sin reaccionar	<1
Total de Monouretanos y Diuretanos resorcinólicos	10
Estructuras MDI no asignadas	10

10 El Ejemplo 9 exhibió absorciones de infrarrojos (FT-IR) indicativas de uretanos aromáticos como las mayores entidades estructurales. Además, el Ejemplo 9 exhibió tres absorciones de carbonilo situadas cerca de 1750 números de onda (menor; asignadas a grupos carbonilo de "anillo tensado", por ejemplo estructuras de "uret-diona" a partir de la reacción de dimerización de dos grupos NCO), 1710 números de onda (mayor, asignado a grupo uretano carbonilo aromático), y 1650 números de onda (menor, asignados a grupos caprolactama libres y que han reaccionado).

15 Basándose en la caracterización estructural FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN, la reacción entre resorcinol, caprolactama y MONDUR® ML en presencia de dilaurato de dibutilestaño proporcionó el Ejemplo 9 que puede comprender una mezcla de al menos los Compuestos (7) a (9) de acuerdo con el Esquema D anterior.

20 Se llevó a cabo un análisis Calorimétrico de Barrido Diferencial (DSC) del Ejemplo 9 en un analizador Perkin Elmer DSC 7 en presencia de atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. La curva de termograma DSC mostró un pico endotérmico amplio en el rango de 70 a 130 °C, con un pico mayor a 82 °C y dos picos menores a 96 °C y 109 °C.

#### Ejemplos 10-12

25 Los Ejemplos 10-12 se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 9 excepto que las relaciones molares de MONDUR® ML, resorcinol y caprolactama en la reacción fueron diferentes como se muestra en la Tabla 10 a continuación. Los Ejemplos 10-12 se caracterizaron por <sup>1</sup>H-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 10 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN

Tabla 10.

Muestra	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Relación molar de MONDUR® ML/Resorcinol/Caprolactama	1/0,5/1	1/0,75/0,5	1/0,25/1,5
Análisis de RMN, Estructura (Relación molar)			
Total de estructuras MDI	44	47	42
Total de Caprolactama que ha reaccionado	33	17	47
Caprolactama sin reaccionar	4	3	6
Resorcinol sin reaccionar	<1	<1	<1
Total de Monouretanos y Diuretanos resorcinólicos	19	33	5
Estructuras MDI no asignadas	2,6	1,6	3,3
Resorcinol libre (Análisis LC/GC, % en peso)	0,28	0,3	0,5

**Ejemplo 13**

Se cargó una mezcla de resorcinol (0,6 mol, 66 gramos), caprolactama (1,2 mol, 135,8 gramos) y dilaurato de dibutilestano (catalizador, 0,066 gramos) en un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un embudo de adición y un condensador de reflujo conectado a un tubo protector de CaCl<sub>2</sub>. El reactor se purgó luego con nitrógeno. Después de calentar la mezcla de reacción hasta aproximadamente 120 a 125 °C para fundir el resorcinol, se añadieron 300 gramos (1,2 moles) de MONDUR® ML lentamente al resorcinol fundido con buena agitación durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 horas a 130 hasta 160 °C. Al final de la adición, la mezcla de reacción apareció como una solución viscosa de color amarillo claro. Se continuó agitando y calentando durante un periodo adicional de aproximadamente 1 a 3 horas hasta completar la reacción entre resorcinol y MONDUR® ML. Finalmente, el material se vertió sobre una bandeja y se enfrió. El producto final (es decir, el Ejemplo 13) apareció como una resina frágil de color amarillo claro, que a continuación se trituró en un polvo blanco o amarillo tenue.

El Ejemplo 13 se caracterizó por FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. Se identificaron las siguientes estructuras listadas en la Tabla 11 y se midieron sus cantidades relativas semicuantitativamente por <sup>1</sup>H-RMN (como soluciones en DMSO-d<sub>6</sub>).

**Tabla 11**

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	44
Total de Caprolactama que ha reaccionado	34
Caprolactama sin reaccionar	3
Resorcinol sin reaccionar	< 1
Total de Monouretanos y Diuretanos resorcinólicos	9
Estructuras MDI no asignadas	10

**Ejemplo 14**

El Ejemplo 14 se preparó usando un erosionador de acuerdo con el procedimiento de preparación del Ejemplo 8 excepto que el Ejemplo 5 se reemplazó con el Ejemplo 13. La mezcla de dispersión en el erosionador contenía 200 gramos del Ejemplo 13, 371,4 gramos de agua destilada, 22,8 gramos de AEROSOL® OT tensioactivo, y 3 gotas de antiespumante de silicona AF 9000. El erosionador funcionó durante 5 horas a 700 rpm. El análisis de tamaño de partícula final fue como sigue: MV = 3,724 µm, 90% <6,587 µm, 50% <3,307 µm. El material final (es decir, el Ejemplo 14) era una pasta rígida que fluiría después de cierta agitación.

El Ejemplo 14 se usó en la preparación de formulaciones de inmersión de RFL de un solo paso y de doble paso y evaluación de su rendimiento frente a GRILBOND® IL-6 (4,4'-MDI bloqueado con caprolactama) para mejorar la adhesión de los cordones de neumáticos de PET a compuestos de caucho.

**Ejemplo 15 (para comparación y/o referencia)**

La formulación de la composición de caucho usada en la prueba y evaluación de diisocianatos bloqueados con resorcinol contra el GRILBOND® IL-6 comercialmente disponible y sus propiedades de curado se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12. Composición de caucho y propiedades de curado.**

Composición de caucho, phr	
Caucho Natural CV60	70
Caucho de Estireno-Butadieno 1502	30
Negro de carbono N660	50
Óxido de Zinc	4
Ácido Esteárico	2
Aceite nafténico	5
TMQ	1,8
Azufre (80%)	3,13

MBTS	0,8
<b>Propiedades de curado (Curado MDR @160°C)</b>	
M <sub>H</sub> , dN-m	12,43
M <sub>L</sub> , dN-m	1,30
t <sub>s2</sub> , min	2,08
t' 50, min	4,02
t' 90, min	9,22
Tasa de curado, dN-m/min	1,12
<b>Viscosidad Mooney 100°C</b>	
Pico inicial	58,1
ML (1+4)	41,5
<b>Quemado Mooney, 125°C</b>	
Pico inicial	42,4
ML	30,3
t <sub>5</sub>	17,4
t <sub>35</sub>	22,1

**Ejemplo 16**

Las formulaciones de inmersión adhesiva RFL de un solo paso preparadas a partir de GRILBOND® IL-6 y dos compuestos de diisocianato MONDUR® ML bloqueados con resorcinol (mezcla 2,4'- y 4,4'-MDI) y sus composiciones se muestran en la Tabla 13.

5

**Tabla 13. formulaciones de inmersión adhesiva de un solo paso para cordones de PET.**

<b>Composición (Formulación), gramos</b>	
Agua	85,16
Hidróxido de sodio (50%, acuoso)	1,16
Resina de PENACOLITE® R-50 (50%, acuoso)	15,66
Formaldehído (37%, acuoso)	3,22
<b>Solución de Resina Total</b>	<b>105,19</b>
GENTAC® 118 (42.5%, acuoso)	97,08
Agua	6,48
GRILBOND® IL-6 o Isocianato bloqueado (diluido al 10% con agua)	41,26
<b>Total</b>	<b>250,00</b>
Sólidos de Solución de Resina, %	9,1
Relación molar F/R	1,21
Sólidos totales, %	21,99
Relación de GRILBOND® (o) Isocianato bloqueado:Látex	1:10
pH medido	9,3 - 9,4

R=Resorcinol, F=Formaldehído
Isocianato bloqueado:
(1) Resorcinol - MONDUR® ML (Ejemplo 8)
(2) Resorcinol - Caprolactama - MONDUR® ML (Ejemplo 11)
(3) GRILBOND® IL-6 (4,4'-MDI bloqueado con caprolactama)

5 Los cordones de PET activados no adhesivos de INVISTA, Wichita, KS (Cordón Type 792, 1500/2, 10x10) se sumergieron en las formulaciones de inmersión de un solo paso preparadas de acuerdo con la formulación listada en la Tabla 13 y luego se secaron y curaron conjunto de horno de aire bajo en las condiciones mostradas en la Tabla 14. Estos cordones fueron entonces embebidos en el compuesto de caucho no curada que tiene la composición mostrada en la Tabla 12, vulcanizada y probada para para adherencia de tracción en H no envejecida según ASTM D 4776. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 14.

**Tabla 14. Rendimiento de adherencia de inmersión en un solo paso con isocianatos bloqueados.**

<b>Resultados de las pruebas H - Adhesión no envejecida (Cordón T792: Cordón de PET activado sin adhesivo de INVISTA, 1500/2, 10x10)</b>			
Isocianato bloqueado Usado:	GRILBOND® IL-6	Ejemplo 8	Ejemplo 11
Tipo de Isocianato bloqueado:	MDI bloqueado con Caprolactama	MONDUR® ML bloqueado con Resorcinol	MONDUR® ML bloqueado con Resorcinol/Caprolactama
1er Horno: Temperatura (°C)/seg	170/120	170/120	170/120
Isocianato bloqueado Usado:	GRILBOND® IL-6	Ejemplo 8	Ejemplo 11
Tipo de Isocianato bloqueado:	MDI bloqueado con Caprolactama	MONDUR® ML bloqueado con Resorcinol	MONDUR® ML bloqueado con Resorcinol/Caprolactama
2do Horno: Temperatura (°C)/seg	230/60	230/60	230/60
Relación de Isocianato/Látex	1:10	1:10	1:10
<b>Cordón no desecado</b>			
Número de tirones	15	15	15
Cobertura de Caucho, %	85	80	80
Carga Pico, N	126,9	127,6	115,4
Energía, N-m	0,91	0,94	0,86
Cordones rotos, %	0	0	0
<b>Cordones desecados (Cordones tomados desde el principio de la carrera)</b>			
Número de tirones	10	10	10
Cobertura de Caucho, %	90	80*	70*
Carga Pico, N	150,4	166,0	157,7
Energía, N-m	1,12	1,25	1,15
Cordones rotos, %	0	0	0
<b>Cordones desecados (Cordones tomados del final de la carrera)</b>			
Número de tirones	15	15	15
Cobertura de Caucho, %	90	60**	80*
Carga Pico, N	166,2	174,7	162,2

Energía, N-m	1,26	1,36	1,26
Cordones rotos, %	0	0	0
* Alguna rotura de filamentos; ** Mucha rotura de filamentos			
Condiciones de la prueba H: molde de 3/8"; curado - 160°C/15 min; muestras ensambladas en molde en frío y curadas al día siguiente			

- 5 Los resultados en la Tabla 14 indican que los compuestos bloqueados con resorcinol obtenidos a partir de los isómeros MDI pueden proveer un rendimiento igual o mejor que cualquier metilen-bis-(4-fenilisocianato) bloqueado con caprolactama tal como GRILBOND® IL-6 cuando se usa como un aditivo en la formulación RFL en lugar del metilenobis-(4-fenilisocianato) bloqueado con caprolactama. Con compuestos bloqueados con resorcinol, se ha observado rotura de filamento en las pruebas de adherencia de tracción en H. Esto sugiere fuertemente que las resistencias adhesivas entre la fibra de PET y los adhesivos RFL que contienen isocianato bloqueado con resorcinol pueden ser mucho más fuertes.

#### Ejemplo 17

- 10 Los detalles sobre las formulaciones de adhesivo RFL de dos pasos que contienen los compuestos de diisocianato bloqueado con resorcinol y GRILBOND® IL-6 (control) se presentan en la Tabla 15.

**Tabla 15. formulaciones de inmersión adhesiva en dos pasos para cordones PET.**

Isocianato bloqueado Usado:	GRILBOND® IL-6	Isocianato bloqueado Experimental*
<b>Formulación de subrecubrimiento, g</b>		
Agua	86,17	82,75
Isocianato bloqueado Usado:	GRILBOND® IL-6	Isocianato bloqueado Experimental*
GRILBOND® IL-6 (50%, acuoso)	7,02	0,00
Isocianato bloqueado Experimental*	0,00	10,46
DENACOL® EX313	1,37	1,37
AEROSOL® OT (2.2%)	5,44	5,42
<b>Subrecubrimiento Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
<b>Formulación de recubrimiento superior</b>		
Agua		78,51
Hidróxido de sodio (50%, acuoso)		0,42
Resina de PENACOLITE® R-50 (50%, acuoso)		11,79
Formaldehído (37%, acuoso)		5,71
<b>Solución de Resina Total</b>		<b>96,43</b>
GENTAC® 118 (41%, acuoso)		114,17
Agua		33,78
Hidróxido de amonio (28%, acuoso)		5,61
<b>Recubrimiento superior Total</b>		<b>250,00</b>
<b>Sólidos de Solución de Resina, %</b>		
		8,5
<b>Relación molar F/R</b>		
		2,03
<b>Sólidos totales, %</b>		
		22,01

pH medido	10,1
* Ejemplo 8 u 11, 33.6%, acuoso R=Resorcinol, F=Formaldehído	

5 En las formulaciones de RFL de dos pasos, las formulaciones de subrecubrimiento contenían los compuestos de isocianato bloqueados y la capa protectora contenía la composición de RFL estándar. Se utilizó el cordón T792 en la evaluación del rendimiento del adhesivo. Los cordones se recubrieron primero con el subrecubrimiento, se secaron y luego se recubrieron con la capa protectora de RFL. Las condiciones de secado y curado del horno se dan en la Tabla 16. Los cordones se embebieron entonces en el compuesto de caucho no curado que tiene la composición mostrada en la Tabla 12, vulcanizada y probada para adherencia de tracción en H no envejecida. Los resultados se presentan en la Tabla 16.

**Tabla 16. Rendimiento de adherencia en inmersión en dos pasos con isocianatos bloqueados.**

<b>Resultados de las pruebas H - Adhesión no envejecida (Cordón T792: Cordón de PET activado sin adhesivo de INVISTA, 1500/2, 10x10)</b>			
<b>Subrecubrimiento:</b>	GRILBOND® IL-6/Epoxi	Resorcinol- MONDUR® ML/Epoxi	Resorcinol-Caprolactama-MONDUR® ML/Epoxi
Tipo de Isocianato bloqueado:	Caprolactama-MDI	Resorcinol- MONDUR® ML	Resorcinol-Caprolactama-MONDUR® ML
1er Horno: Temperatura (°C)/seg	170/120	170/120	170/120
2do Horno: Temperatura (°C)/seg	230/60	230/60	230/60
Sólidos de subrecubrimiento, %	5	5	5
<b>Subrecubrimiento:</b>	GRILBOND® IL-6/Epoxi	Resorcinol- MONDUR® ML/Epoxi	Resorcinol-Caprolactama-MONDUR® ML/Epoxi
<b>Cordón de prueba no desecado</b>			
Número de tirones	10	10	10
Cobertura de Caucho, %	30	90	80
Carga Pico, N	81,5	140,1	118,1
Energía, N-m	0,51	1,15	0,87
Cordones rotos, %	0	0	0
<b>Cordón de prueba desecado (Cordones tomados del final de la carrera)</b>			
Número de tirones	12	13	14
Cobertura de Caucho, %	70	90	80
Carga Pico, N	143,1	171,7	153,3
Energía, N-m	1,00	1,31	1,11
Cordones rotos, %	0	0	0
Condiciones de prueba de H: Molde de 3/8 "; Curado: 160°C/15 min.; muestras ensambladas en molde en frío y curadas al día siguiente			

10

Los resultados en la Tabla 16 indican que los isómeros de MDI bloqueados con resorcinol produjeron excelentes propiedades de adhesión cuando se compararon con el 4,4'-MDI bloqueado con caprolactama (GRILBOND® IL-6) bien conocido y ampliamente usado.

**Ejemplo 18**

Se cargó una mezcla de resorcinol (4,0 moles, 440,4 gramos) y dilaurato de dibutilestaño (catalizador, 0,44 gramos) en un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 1 litro equipado con un agitador mecánico, termómetro, embudo de adición y condensador de reflujo conectado a un tubo de protección de CaCl<sub>2</sub>. El reactor se purgó luego con nitrógeno. Después de que la mezcla de reacción se calentó hasta aproximadamente 120 a 125 °C para fundir el resorcinol, se añadió MONDUR® ML (500 gramos, 2,0 moles; una mezcla de 2,4'- y 4,4'- diisocianato de difenilmetano obtenido de Bayer Corporation; Mol de 4,4'- y 2,4'-MDI en el MONDUR® ML es 48:52) lentamente al resorcinol fundido con buena agitación durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 horas a 130 a 160 °C. Al final de la adición de MONDUR® ML, la mezcla de reacción apareció como una solución viscosa de color naranja clara. Se continuó agitando y calentando durante un periodo adicional de aproximadamente 1 a 3 horas hasta completar la reacción. A continuación, el producto se vertió sobre una bandeja y se enfrió. El producto apareció como una resina frágil de color amarillo, que a continuación se trituró en un polvo amarillo (Ejemplo 18).

El Ejemplo 18 obtenido a partir de la reacción de resorcinol con MONDUR® ML usando dilaurato de dibutilestaño como catalizador se caracterizó por FT-IR y <sup>1</sup>H RMN. El análisis de FT-IR indicó que no había estructura de NCO sin reaccionar. Las estructuras del Ejemplo 18, como se muestra en la Tabla 17 a continuación, se identificaron y midieron semicuantitativamente por <sup>1</sup>H NMR.

**Tabla 17.**

Estructura	Relación molar
Total de estructuras MDI	34
Resorcinol sin reaccionar	14
Monouretanos resorcinólicos	37
Diuretanos resorcinólicos	15

Se llevó a cabo el análisis Calorimétrico de Barrido Diferencial (DSC) del Ejemplo 18 con un analizador Perkin Elmer DSC 7 en atmósfera de nitrógeno y a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. El termograma DSC mostró picos endotérmicos a 75 °C y 99 °C. El pico que aparece a 75 °C puede deberse a la presencia de resorcinol no reaccionado en el compuesto de isocianato bloqueado con resorcinol.

**Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22**

Las composiciones de caucho vulcanizables, es decir, el Ejemplo Comparativo A y los Ejemplos 19-22, se prepararon de acuerdo con la formulación de compuesto de caucho general divulgada en la Tabla 18 con diferencias en el aceptor de metileno, relación de aceptor de metileno/donante de metileno y cantidad de sal de cobalto listada en la Tabla 19.

Tabla 18. formulación de la composición de caucho vulcanizable general usada para preparar el Ejemplo Comparativo A y los Ejemplos 19-22.

Lote madre	Partes en peso
<b>Primera etapa</b>	
1. Caucho natural	100
2. Negro de carbono	55
3. Óxido de Zinc	8
4. Ácido Esteárico	1
5. N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-Fenil-p-Fenilen Diamina	2
6. Inhibidor de Pre-Vulcanización [N-(Ciclohexiltio) Ftalimida]	0,2
7. 1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetil Quinolina Polimerizada	1
<b>Segunda etapa</b>	
8. Aceptor de metileno (Véase Tabla 19)	Véase Tabla 19
9. Sal de Cobalto (MANOBOND® 680C, 22.6% Co)	0,44

<b>Tercera etapa (Final)</b>	
10. Azufre Insoluble (80% de Azufre)	5
11. N,N-Dicilohexil-2-Bencenotiazol Sulfenamida	1
12. Donante de metileno (HMMM, 72% Activo)	Véase Tabla 19

**Tabla 19. Condiciones específicas usadas para preparar el Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22.**

	<b>Ejemplo Comparativo A</b>	<b>Ejemplo 19</b>	<b>Ejemplo 20</b>	<b>Ejemplo 21</b>	<b>Ejemplo 22</b>
Aceptor de metileno	PENACOLITE® B-20-S	Ejemplo 18	Ejemplo 18	Ejemplo 18	Ejemplo 18
Donante de metileno	HMMM	HMMM	HMMM	None	HMMM
Aceptor/Donante, phr (Peso)	3/2,78	3/2,78	3/4,17	3,0/None	3/4,17
Cobalto (MANOBOND® 680C, 22.6% Co)	0,44	0,44	0,44	0,44	Ninguno

5 Las composiciones de caucho vulcanizable se prepararon usando el siguiente procedimiento. En la primera etapa, se mezclaron todos los ingredientes de la primera etapa listados en la Tabla 18 a aproximadamente 150 °C en un mezclador Banbury para producir un lote madre. En la segunda etapa, se añadió un aceptor de metileno (es decir, Ejemplo 18 o PENACOLITE®-B-20-S) y una sal de cobalto al lote madre en un molino de dos rodillos a aproximadamente 121 °C. En la tercera etapa, se mezclaron azufre insoluble, un acelerador (es decir, sulfenamida de N, N-ditilohexil-2-bencenotiazol) y un donante de metileno (es decir, HMMM) con la mezcla de la segunda etapa a 10 95 °C. Las composiciones de caucho se acondicionaron durante la noche en una habitación a temperatura constante a aproximadamente 23 °C y 50% de humedad relativa. Las composiciones de caucho se probaron entonces como se describe a continuación.

#### **Prueba del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22**

15 La viscosidad Mooney y propiedades de Quemado Mooney del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se midieron usando un viscosímetro Mooney Alpha Technologies MV2000 de acuerdo con ASTM D1646-04. La viscosidad Mooney se define como el par de torsión de cizallamiento que resiste la rotación de un disco (o rotor) de metal cilíndrico incrustado en caucho dentro de una cavidad cilíndrica. Las propiedades de curado del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se midieron con un Reómetro Alpha Technologies MDR2000 a 150 °C, 0,5° de arco y 1,67 Hz de acuerdo con ASTM D 5289. Las muestras se curaron a 100 °C, 125 °C y 150 °C, respectivamente, para 20 la viscosidad Mooney, La medición de las propiedades de quemado y curado de Mooney. La viscosidad Mooney, las propiedades de quemado y curado de Mooney del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se muestran en la Tabla 20 a continuación.

**Tabla 20. Las Propiedades de viscosidad, quemado y curado del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22.**

	<b>Ejemplo Comparativo A</b>	<b>Ejemplo 19</b>	<b>Ejemplo 20</b>	<b>Ejemplo 21</b>	<b>Ejemplo 22</b>
<b><u>Viscosidad Mooney 100°C</u></b>					
Pico inicial	69	76	72	76	69
ML(1+4)	59	56	55	59	53
<b><u>Quemado Mooney, 125°C</u></b>					
Pico inicial	52,3	55,4	53,9	59,5	56,6
ML	43,3	42,7	42,4	42,6	38,4
Tiempo de quemado, t <sub>5</sub> , minutos	24,2	26,4	25,5	25,8	30,9
Tiempo de quemado, t <sub>35</sub> , minutos	33,5	35	35,1	32	41,4



	<b>Ejemplo Comparativo A</b>	<b>Ejemplo 19</b>	<b>Ejemplo 20</b>	<b>Ejemplo 21</b>	<b>Ejemplo 22</b>
<b><u>Muestra de reómetro MDR Curada a 150°C</u></b>					
M <sub>H</sub> , dN-m	35,66	40,15	43,59	26,65	40,01
M <sub>L</sub> , dN-m	2,51	2,62	2,49	2,64	2,35
Tiempo de quemado, t <sub>s2</sub> , Minutos	2,6	2,95	2,68	3,4	3,14
Tiempo de curado, t'90, Minutos	19,61	18,45	19,9	16,35	27,72
Tasa de curado, dN-m/Min	1,64	2,05	2,03	1,51	1,3

5 Las propiedades de adhesión del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 2229-02 usando un cordón de acero chapado en latón (Alambre: Bekaert 3x0,2 + 6x0,35 con 63,72% de recubrimiento de cobre) embebido 19 mm en la almohadilla de caucho. Las muestras se curaron en el Reómetro t' 100 más siete minutos a 150°C y luego se probaron bajo condiciones no envejecidas, condición de envejecimiento al vapor y en condiciones de envejecimiento por humedad. Las propiedades de adherencia del cordón de acero del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se muestran en la Tabla 21 a continuación.

**Tabla 21. Propiedades de adhesión del cordón de acero con curado t' 100 + 7 del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22.**

	<b>Ejemplo Comparativo A</b>	<b>Ejemplo 19</b>	<b>Ejemplo 20</b>	<b>Ejemplo 21</b>	<b>Ejemplo 22</b>
<b><u>Adhesión no envejecida</u></b>					
Fuerza de desprendimiento, N	1408	1304	1354	1334	696
Cobertura de Caucho, %	95	80	95	80 ,	30
Energía, N-m	13,00	11,63	12,23	12,21	4,71
<b><u>Adhesión envejecida al vapor</u></b>					
(25,5 Horas, 120°C)					
Fuerza de desprendimiento, N	1210	824	1211	534	1240
Cobertura de Caucho, %	80	40	90	10	90
Energía, N-m	10,42	5,37	10,52	3,1	11,31
<b><u>Adhesión envejecida por humedad</u></b>					
(21 Días, 85°C/95 de HR)					
Fuerza de desprendimiento, N	1188	994	1213	760	786
Cobertura de Caucho, %	80	70	85	30	60
Energía, N-m	8,76	6,32	9,22	4,51	3,99

10 Las propiedades mecánicas dinámicas del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se midieron usando un instrumento TA ES ARES-RDA tanto a 23 °C como a 60 °C. Las pruebas se realizaron a una frecuencia de 1,0 Hz y una deformación de 0,2%, 2,0%, 5,0% y 9,8%. Se utilizó un espécimen rectangular de 18 mm de largo, 12 mm de ancho y 4 mm de espesor. Las propiedades mecánicas dinámicas del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 a 23 °C y 60 °C se muestran en la Tabla 22 y la Tabla 23, respectivamente.

15

Tabla 22. Propiedades mecánicas dinámicas a 23 °C del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22.

	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Temperatura ambiente (23°C)					
<b><u>A 0,2% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	21,64	27,04	28,81	20,39	25,29
Tangente Delta, $\delta$	0,070	0,065	0,066	0,075	0,069
<b><u>A 2,0% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	13,90	17,20	18,44	12,77	15,94
Tangente Delta, $\delta$	0,184	0,189	0,186	0,211	0,192
<b><u>A 5,0% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	9,98	12,27	13,26	8,94	11,49
Tangente Delta, $\delta$	0,230	0,239	0,235	0,260	0,236
<b><u>A 9,8% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	7,90	9,59	10,40	6,87	9,04
Tangente Delta, $\delta$	0,225	0,236	0,232	0,247	0,231

TABLA 23. Propiedades mecánicas dinámicas a 60 °C del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22.

	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Temperatura elevada (60°C)					
<b><u>A 0,2% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	19,05	24,65	25,99	18,54	23,03
Tangente Delta, $\delta$	0,071	0,65	0,066	0,084	0,069
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	12,28	15,72	16,72	11,62	14,50
Tangente Delta, $\delta$	0,176	0,179	0,176	0,214	0,183
<b><u>A 5,0% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	8,61	10,98	11,83	7,86	10,22
Tangente Delta, $\delta$	0,224	0,232	0,226	0,271	0,231
<b><u>A 9,8% de deformación</u></b>					
Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	6,68	8,41	9,16	5,85	7,89
Tangente Delta, $\delta$	0,225	0,234	0,227	0,263	0,231

- 5 Los datos de DMA en las Tablas 22 y 23 indican que las composiciones de isocianato bloqueado con resorcinol, tales como el Ejemplo 18, pueden mejorar el módulo de almacenamiento y tan  $\delta$  de composiciones de caucho, tales como los Ejemplos 19 y 20, sobre un amplio rango de deformación a 23 °C o 60 °C.

La dureza Shore A del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se midió de acuerdo con ASTM D2240 - 03. Las propiedades de tracción del Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 19-22 se midieron de acuerdo con ASTM D412. Las

propiedades de desgarramiento del Troquel C del ejemplo comparativo A y de los Ejemplos 19-22 se midieron de acuerdo con ASTM D624C. La dureza Shore A, las propiedades de tracción y las propiedades de desgarro de la Matriz C del ejemplo comparativo A y los ejemplos 19 a 22 se muestran en la Tabla 24 a continuación.

**Tabla 24. Propiedades de dureza, tracción y de desgarre del Ejemplo Comparativo y Ejemplos 19-22.**

	<b>Ejemplo Comparativo A</b>	<b>Ejemplo 19</b>	<b>Ejemplo 20</b>	<b>Ejemplo 21</b>	<b>Ejemplo 22</b>
Dureza Shore A	83	85	87	81	86
<u>Propiedades de tracción</u>					
Módulo 100% (MPa)	10,16	10,74	11,03	9,17	10,36
Módulo 300% (MPa)	16,77	17,20	17,65	14,89	16,79
Resistencia a la tracción (MPa)	26,6	26,5	25,8	26,4	26,2
Elongación (%)	467	462	442	504	462
Energía para romper, N-m	24,1	26,5	23,4	25,5	23,3
<u>Propiedades de desgarre (Troquel C)</u>					
Carga Pico/Espesor, N/mm	115,3	116,4	103,7	119,5	117,5
Energía a Carga Pico, N-m	21,1	21,1	16,8	25,9	23,2

5

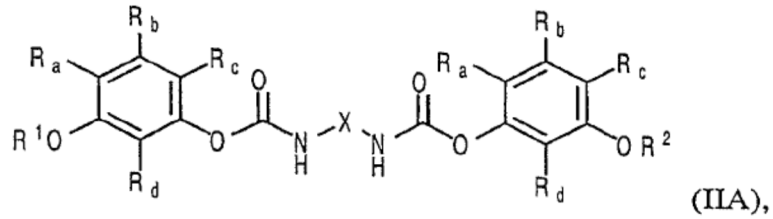
Aunque la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, las características específicas de una realización no deben atribuirse a otras realizaciones de la invención. Ninguna realización única es representativa de todos los aspectos de la invención. En algunas realizaciones, las composiciones o procedimientos pueden incluir numerosos compuestos o pasos no mencionados en la presente memoria. En otras realizaciones, las composiciones o procedimientos no incluyen, o están sustancialmente libres de, cualesquiera compuestos o pasos no enumerados en la presente memoria. El procedimiento de fabricación de las composiciones puede describirse como que comprende una serie de actos o pasos. Estos pasos o actos pueden ser practicados en cualquier secuencia u orden a menos que se indique otra cosa.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de isocianato bloqueado con resorcinol que comprende:

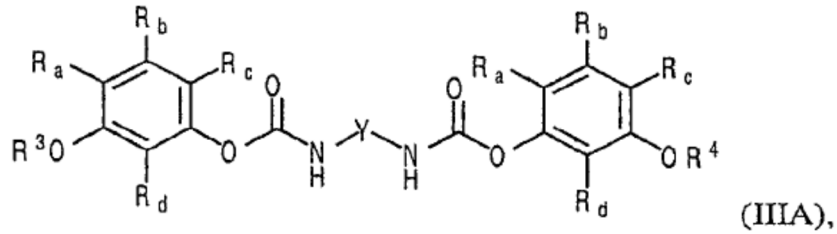
(a) un primer compuesto que tiene la Fórmula (IIA):



5

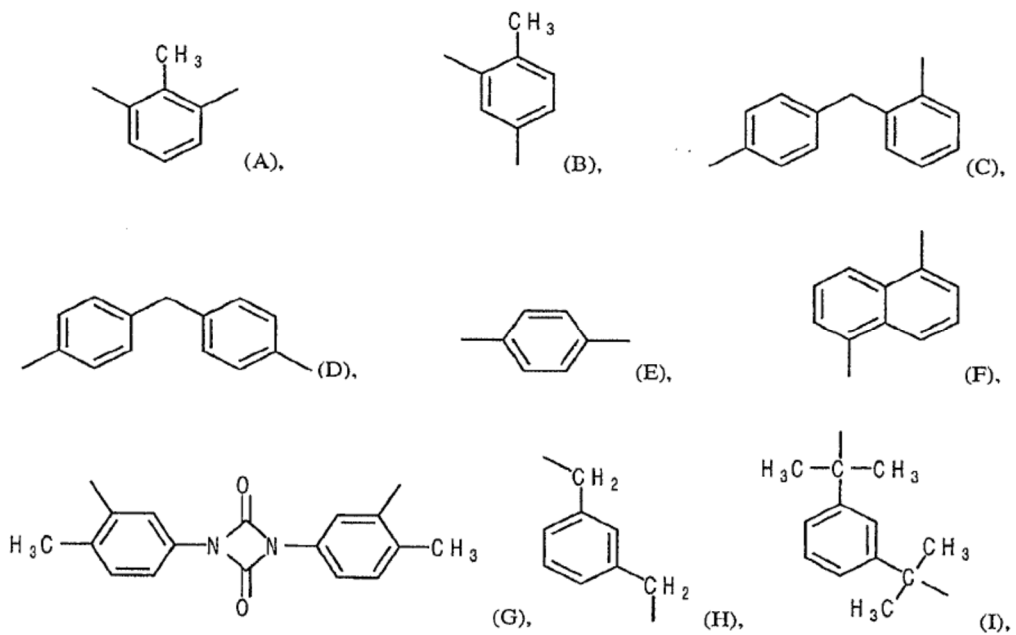
y

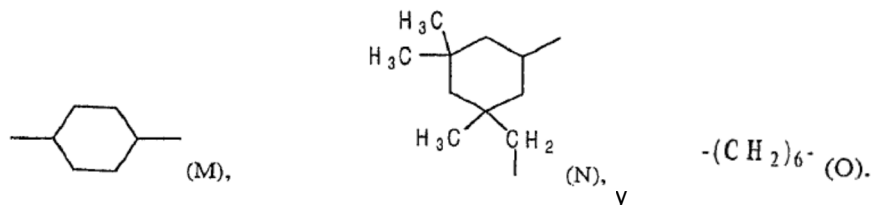
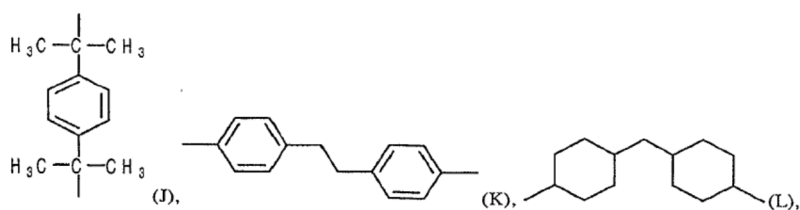
(b) un segundo compuesto que tiene la Fórmula (IIIA):



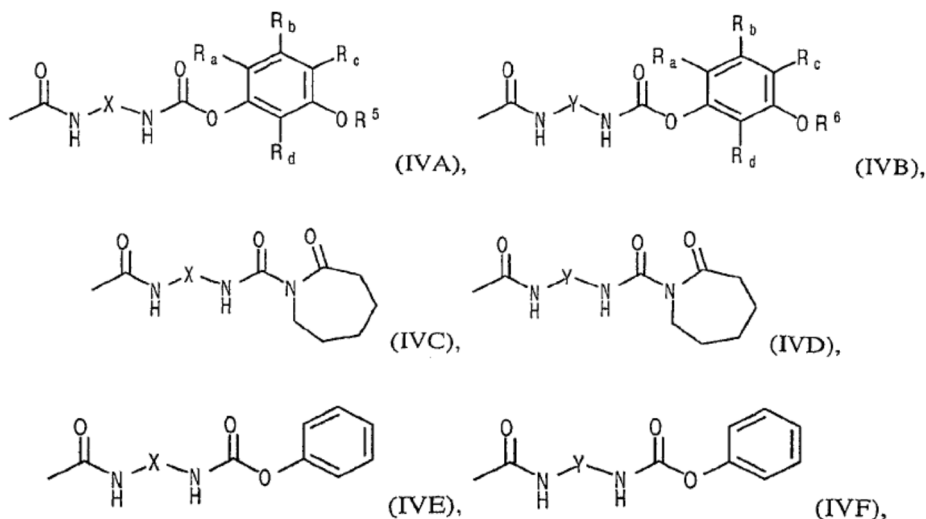
en las que

10 la composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de fusión y X y Y son diferentes y cada uno de X y Y es independientemente un radical divalente que tiene una de las siguientes fórmulas:



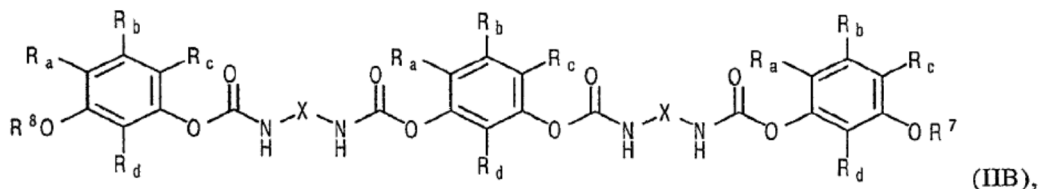


5 cada uno de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA), Fórmula (IVB), Fórmula (IVC), fórmula (IVD), Fórmula (IVE) o Fórmula (IVF):



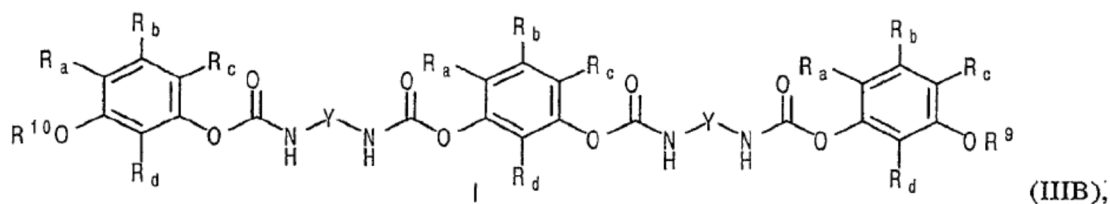
en las que cada uno de R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es independientemente H, arilo, aralquilo o alquilo.

2. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 1, que comprende además un tercer compujesto que tiene la Fórmula (IIB):



10 en la que  
 X es como se define en la reivindicación 1;  
 cada uno de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y  
 15 cada uno de R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA), Fórmula (IVB), Fórmula (IVC), Fórmula (IVD), Fórmula (IVE) o Fórmula (IVF), con la condición de que la Fórmula (IIA), Fórmula (IIB) y Fórmula (IIIA) son diferentes una de otra.

3. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 2, que comprende además un cuarto compuesto que tiene la Fórmula (IIIB):

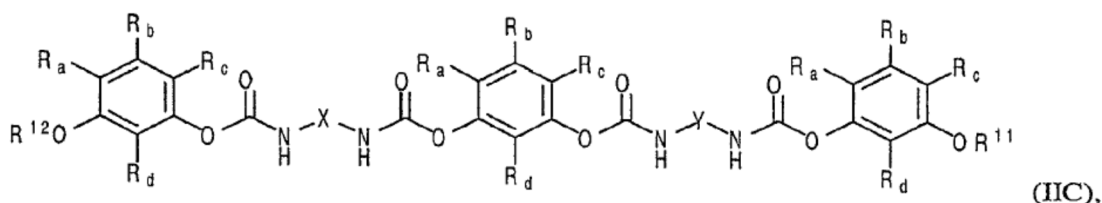


en la que

5 Y es como se define en la reivindicación 1;

cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^9$  y  $R^{10}$  es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA) o Fórmula (IVB), con la condición de que la Fórmula (IIA), Fórmula (IIB), Fórmula (IIIA) y Fórmula (IIIB) son diferentes una de otra.

10 4. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 3, que comprende además un quinto compuesto que tiene la Fórmula (IIC):

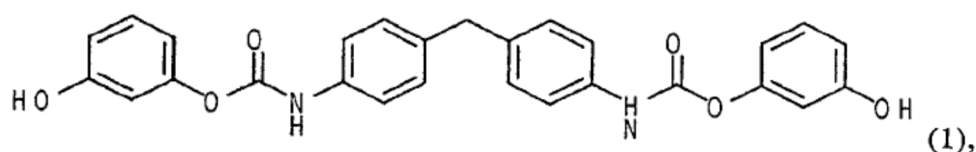


en la que

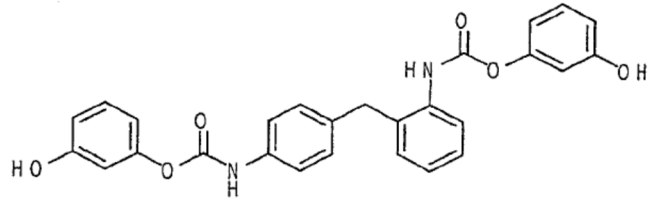
X y Y son como se definen en la reivindicación 1;

15 cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, arilo, alquilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es independientemente H, arilo, aralquilo, alquilo, Fórmula (IVA) o Fórmula (IVB), con la condición de que la Fórmula (IIA), Fórmula (IIB), Fórmula (IIC), Fórmula (IIIA) y Fórmula (IIIB) son diferentes una de otra.

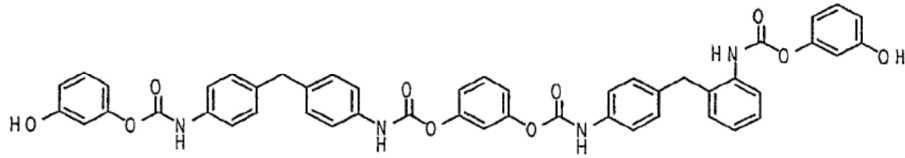
5. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 4, en la que la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende los Compuestos (1)-(5) que tienen la fórmula:



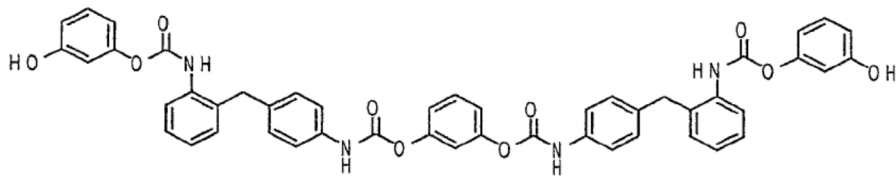
20



(2),

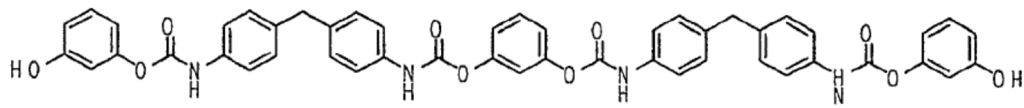


(3),



(4),

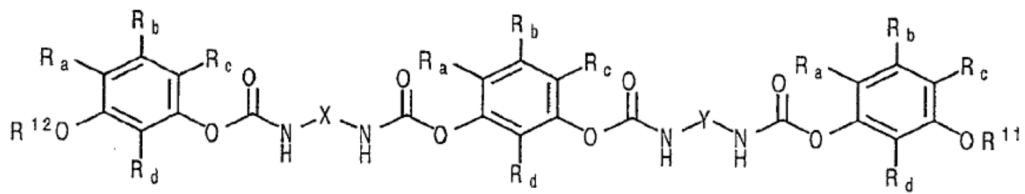
y



(5).

5 6. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 1, en la que la relación molar de fórmula (IIA) a fórmula (IIIA) es de aproximadamente 35:65 a aproximadamente 65:35.

7. Una composición de isocianato bloqueado con resorcinol que comprende un compuesto que tiene la Fórmula (IIC):

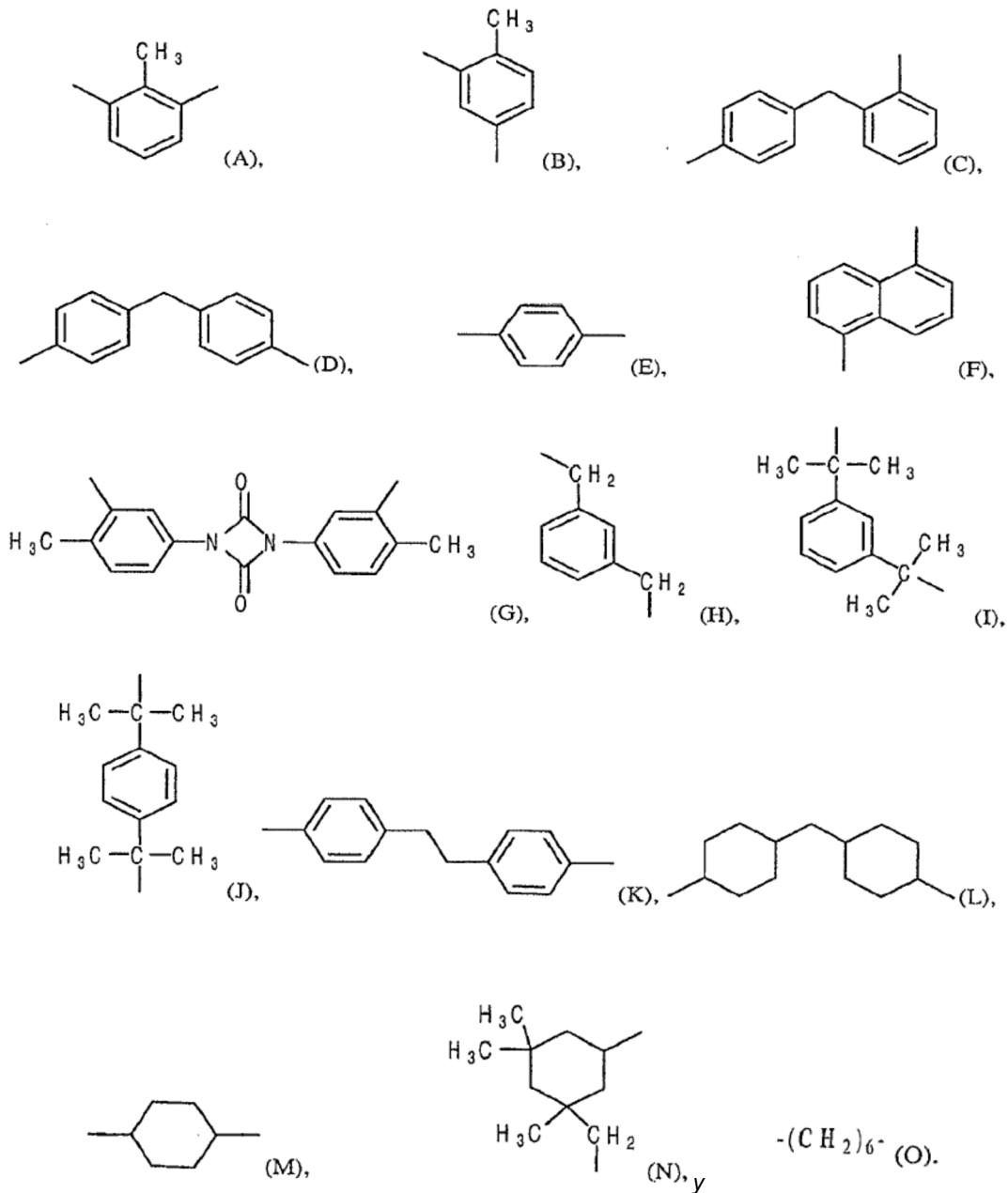


(IIC),

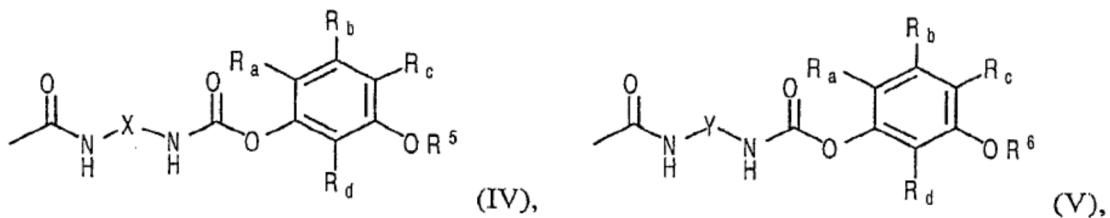
en la que

10 la composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de fusión y

X y Y son diferentes y cada uno de X y Y es independientemente un radical divalente que tiene una de las siguientes Fórmulas:



cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^{11}$  y  $R^{12}$  es independientemente H, alquilo, Fórmula (IV) o Fórmula (V):



5

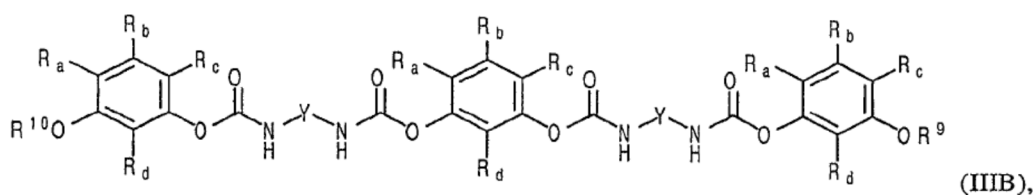
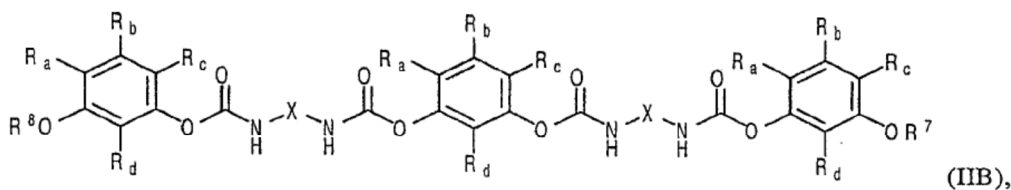
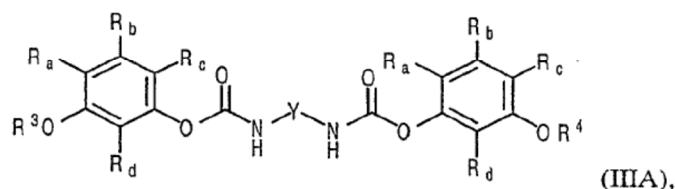
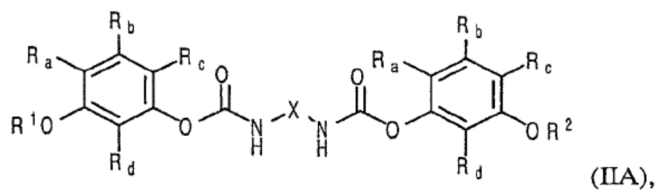
en la que cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente H o alquilo.

8. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 1 ó 7, en la que la composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de desbloqueo.

9. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 7, que comprende además la Fórmula (IIA), la Fórmula (IIIA), la Fórmula (IIB), la Fórmula (IIIB):

10





o una combinación de las mismas; en las que

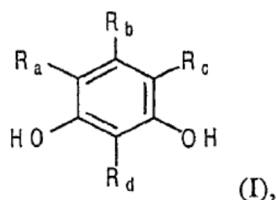
X y Y son como se definen en la reivindicación 7;

- 5 cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo; y cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  es independientemente H, alquilo, Fórmula (IV) o Fórmula (V).

10. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 7, en la que la composición de isocianato bloqueado con resorcinol comprende la Fórmula (IIC), la Fórmula (IIA) y la Fórmula (IIIA).

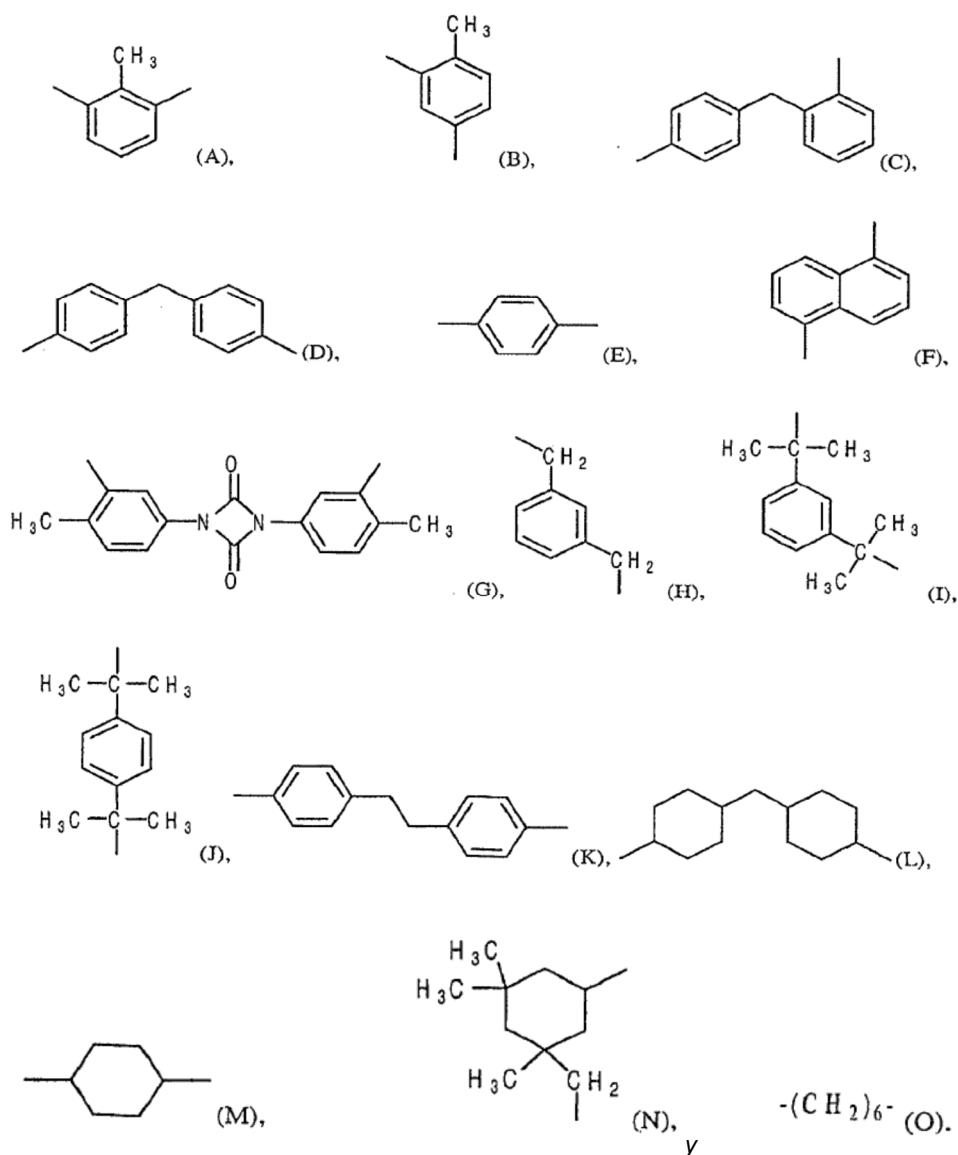
11. La composición de isocianato bloqueado con resorcinol de la reivindicación 10, en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es hidrógeno.

- 10 12. Un procedimiento de preparación de una composición de isocianato bloqueado con resorcinol que comprende hacer reaccionar al menos dos compuestos de isocianato diferentes con un compuesto de resorcinol de Fórmula (I):

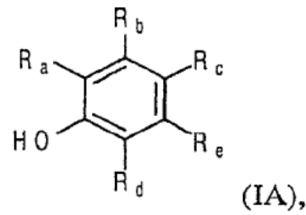


en el que dicha composición de isocianato bloqueado con resorcinol tiene al menos dos temperaturas de fusión y cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  es independientemente hidrógeno, hidroxilo, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo;

- 15 en el que al menos dos compuestos de isocianato tienen las Fórmulas  $O=C=N-X-N=C=O$  y  $O=C=N-Y-N=C=O$  en las que X y Y son diferentes y cada uno de X y Y es un radical divalente que tiene una de los siguientes Fórmulas:



13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la reacción se produce en ausencia de un solvente.
14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la reacción se produce en presencia de un catalizador que es 3-metil-1-fenil-2- fosfoleno-1-óxido o dilaurato de dibutilestaño.
15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto de resorcinol es resorcinol.
16. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la temperatura de reacción es superior al punto de fusión del compuesto de resorcinol.
17. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que al menos una parte del compuesto de resorcinol de Fórmula (I) se reemplaza con un agente de bloqueo diferente.
18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el agente de bloqueo es caprolactama, un compuesto de fenol o una combinación de los mismos.
19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el compuesto de fenol tiene la Fórmula (IA):



en la que cada uno de  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$  y  $R_e$  del compuesto de fenol de fórmula (IA) es independientemente hidrógeno, haluro, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo.

- 5 20. Una composición de caucho vulcanizable que comprende o es obtenible a partir de una mezcla que comprende un material de caucho, un donante de metileno y un aceptor de metileno que comprende la composición de isocianato bloqueado con resorcinol de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
21. Una formulación de inmersión que comprende la composición de isocianato bloqueado con resorcinol de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
22. La formulación de inmersión de la reivindicación 21, que comprende además un solvente.
- 10 23. La formulación de inmersión de la reivindicación 21, que comprende además un látex de poli(vinil piridina/butadieno/estireno).
24. La formulación de inmersión de la reivindicación 21, que comprende además una solución de resina.
25. La formulación de inmersión de la reivindicación 24, en la que la solución de resina es una solución de resorcinol-formaldehído.
- 15 26. Un artículo fabricado que comprende un material de caucho y un material de refuerzo de caucho tratado con la formulación de inmersión de cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25.
- 20 27. El artículo fabricado de la reivindicación 26, en el que el artículo fabricado es un neumático, una correa de transmisión de potencia, una cinta transportadora, correa en V, rodillo de impresión de manguera, tacones de caucho del zapato, suelas de caucho del zapato, alfombrilla para el piso del automóvil, guardabarros para camiones o revestimientos de molino de bolas.

Figura 1

