

172672

P. 4.620 :

OL. 38.867-Case 10-M.

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



B. 1946

172672

23 FEB. 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1200 Firestone Parkway, Akron, Ohio, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE AUMENTAR LA PEGAJOSIDAD DEL  
"CAUCHO O MATERIAL ANALOGO".

Este invento, debido a los Sres. George Edson Philip Smith, Jr. y Joseph Carlyle Ambelang, se refiere a un caucho e composición del mismo, y especialmente a cauchos sintéticos de pegajosidad mejorada.

Los cauchos sintéticos, especialmente del tipo buta S (copolímeros a modo de caucho de butadieno y estireno) se diferencian del caucho natural por carecer de la cualidad de "pega-



172672

5      josidad" o sea la capacidad del caucho no vulcanizado de adherirse a sí mismo, a distinción de la adhesividad ordinaria, término que significa la capacidad para adherirse a un objeto extraño. Se ha descubierto que las propiedades de pegajosidad y adhesividad pueden o no darse simultáneamente en la misma composición de caucho sintético no vulcanizado. La pegajosidad del caucho no vulcanizado es una propiedad valiosa, siendo necesaria para la fabricación con buen éxito de neumáticos y otros productos laminares, tales como correas, mangueras de 10      goma reforzadas, pelotas y otros artículos que implican la unión de piezas de caucho o tela cauchutada. La pegajosidad es también una propiedad necesaria de un caucho que se ha de usar en muchos aglutinantes adhesivos, cintas, etc.

15      Por esta falta de pegajosidad se ha considerado necesario en la industria de neumáticos barnizar las capas para neumáticos de buna S con un cemento de caucho natural para dar la pegajosidad necesaria a las superficies de las capas con el fin de adherirlas con buen resultado para fabricar neumáticos. Además, se ha deducido hasta ahora que los cemen- 20      tos de buna S no eran lo bastante adhesivos para ser empleados como sustitutivos de los cementos de caucho natural en la mayoría de los usos. Aunque se sabía antes que la adición de algunos "ablandadores" tales como brea de pino, resina, pez y similares, al caucho natural o al caucho natural regenerado, aumenta la pegajosidad de estos cauchos, dichos 25      blandadores son solo de ligera eficacia en el buna S y no le comunican bastante pegajosidad para realizar con éxito la construcción de neumáticos.

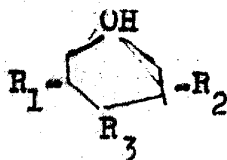


172672

Los objetos del presente invento son crear un nuevo ingrediente de combinación para comunicar importante pegajosidad a un caucho; crear una composición de caucho que tiene mayor pegajosidad y otras propiedades físicas deseables; crear un caucho de buna S con suficiente pegajosidad inherente para su utilización directa en un neumático sin el empleo de ningún caucho natural; y proporcionar un procedimiento de hacer estas composiciones mejoradas de caucho. Otros objetos del invento se pondrán de manifiesto en la descripción siguiente del mismo.

El invento implica el descubrimiento de que la combinación de dos sustancias en sí mismas no muy eficaces, da un ingrediente de combinación que mejora considerablemente la pegajosidad de un caucho. Este nuevo ingrediente de combinación que da esta pegajosidad se compone esencialmente de un sulfuro fenólico alcoil-sustituido y de una sustancia acida orgánica o una sal metálica de la misma. Los alcoil-fenol-sulfuros de uso en el presente invento son productos obtenidos por la reacción de un alcoil-fenol con cloruro de azufre.

Los alcoil-fenoles adecuados para la preparación de los sulfuros resinosos pueden seleccionarse de fenoles que tienen la siguiente fórmula:

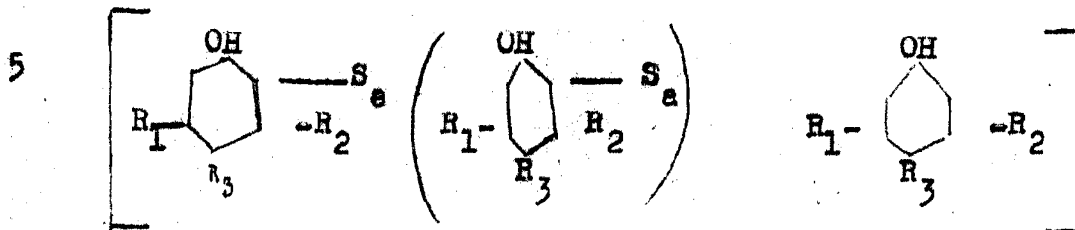


donde  $R_1$  y  $R_2$  son radicales de hidrógeno o alcoilo y  $R_3$  es un radical de hidrocarburo que contiene tres o más átomos de car-



172672

bono. Un producto de reacción preferido de este fenol con cloruro de azufre o monocloruro de azufre es un producto resinoso que puede representarse como sigue:



donde -a- y -b- son enteros simples y  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son como arriba se indica.

10 Ejemplos de fenoles adecuados son los siguientes:

p-tert-amil-fenol	p-(4-tert-butil-fenil)-fenol
p-propil-fenol	3,5-dimetil-4-tert-butil-fenol
p-tert-butil-fenol	3-rtil-4-heptil-fenol
p-sec-hexil-fenol	4-lauril-fenol
15 p-octil-fenol	4-decil-fenol
p-fenil-fenol	4-sec-butil-fenol
p-ciclohexil-fenol	4-n-butil-fenol
p-(4-tolil)-fenol	4-n-amil-fenol
4-tert-butil-m-cresol	3-metil-4-tert-amil-fenol
20 p-oumil-fenol	4-diisobutil-fenol

La sustancia ácida orgánica componente de la combinación que da pegajosidad puede elegirse del grupo de los ácidos carboxílicos orgánicos cada uno de los cuales contiene entre 10 y 25 átomos de carbono. Este grupo incluye ácidos resínicos, ácidos grasos de peso molecular mas elevado y mezclas de los mismos, tales como los ácidos de tall-oil (subproducto de la industria de la pulpa de madera). Los ácidos de tall-oil



172672

consisten esencialmente en un 45-55% de ácidos grasos y 40-45 % de ácidos resínicos. Los ácidos grasos son casi totalmente el oleico (15-23%), linoleico (71-79%) y linolénico (6%).

También puede haber presente una pequeña cantidad de ácido

5 palmítico. Los ácidos resínicos consisten principalmente en ácido abiético (60-90 %), también llamado "resina". El ácido esteárico puede separarse comercialmente del tall-oil hidro-

10 genado (véanse G. Papps y D.F.Othmer, Ind, Eng, Chem. 36, 430, 1944). Los ácidos derivables de tall-oil y ácidos grasos su-

periores relacionados con el mismo como el abiético, el laurico y esteárico son adecuados para el uso en el invento.

Aunque el ácido o sustancia ácida en sí mismos (por ejemplo "resina") pueden usarse en combinación con el sulfuro, ordinariamente se prefiere emplear un producto del ácido a mo-

15 do de sal metálica. Las sales de metales alcalinos, tales como sodio o potasio, son lo bastante eficaces en los llamados materiales de goma (composiciones de caucho que no contienen virtualmente negro de humo y solo contienen cargas bajas de cualquier otro tipo de carga de pigmento). Las sales de otros

20 metales, especialmente cinc, hierro y calcio, son de ordinario más deseables en composiciones de caucho con negro de humo y otros materiales con mucha carga; y estas sales son también muy eficaces en los materiales de goma.

25 El ingrediente de combinación que da pegajosidad puede también contener un ablandador o extendedor del caucho sin apartarse del invento. De hecho a menudo mejoran los resultados añadiendo un ablandador adicional. Se cree que el efecto de estos ablandadores es hinchar ligeramente y ablandar el cau-



172672

cho haciendo así algo más eficaz la pegajosidad comunicada por la combinación del sulfuro y del material ácido orgánico. Los ablandadores más deseables parecen pertenecer al grupo de los productos de alquitrán de hulla, aceites de petróleo y gomas y aceites derivados de la madera.

Las sustancias que dan pegajosidad pueden añadirse al polímero en el molino o en un mezclador interno o los dos ingredientes pueden dispersarse en el látex de elastómero, siendo igualmente pegajoso en todo caso el polímero seco.

La pegajosidad mejora un tanto en un envejecimiento de un día o más después de la mezcla. Esta mejora de la pegajosidad va acompañada de una superficie lustrosa que recuerda la esponja de hierro. La pegajosidad se mejora también en algunos casos lavando la superficie con gasolina y dejándola secar unos minutos. La pegajosidad comunicada por esta combinación aumenta por la adición de ciertos plastificantes y plastificando al calor el polímero antes de mezclarlo en el ingrediente que comunica la pegajosidad. Esta pegajosidad mejorada en combinaciones más plásticas puede aparecer por causa de sus superficies más lisas, que permiten una área de contacto mayor cuando se ponen juntas las dos capas de material.

Con las anteriores explicaciones a la vista, se presentan los siguientes ejemplos con el fin de ilustrar aspectos específicos del invento:

#### EJEMPLO 1

Un preparado resinoso comercial conocido por p-tert-amil-fenol-sulfuro se mezcló con un caucho comercial buna S,

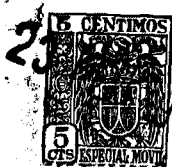


172672

(un copolimero de 10-50 partes de estireno y 90-50 partes de butadieno) en la proporción de 9 partes del sulfuro por 100 partes del caucho. Resultó solo un ligero aumento en la pegajosidad del caucho, y el producto no fué lo bastante pegajoso para fabricar neumáticos o preparar cementos adhesivos de valor. Análogamente, 9 partes de un preparado comercial de resinato de cinc (un abietato de cinc comercial que contenía 8,75 % de cinc) se mezclaron con 100 partes de buna S y resultó que no comunicaban pegajosidad adicional apreciable al caucho. Sin embargo, cuando una mezcla de tres partes del sulfuro y tres partes del resinato de cinc se mezcló con 100 partes del mismo caucho buna S, resultó un producto que tenía pegajosidad aumentada, y poseía la suficiente para los fines de construcción de neumáticos.

15 EJEMPLO II

De la manera empleada en el ejemplo I, 9 partes de un ablandador de caucho a base de alquitrán de hulla ("Bardol" y una fracción líquida de alquitrán de hulla que vende la Barrett Company) se mezclaron con 100 partes de un caucho buna S y se observó que no se comunicaba pegajosidad adicional al caucho. 3 partes de este ablandador de alquitrán de hulla se añadieron luego al ingrediente del ejemplo I de la composición que comunica la pegajosidad (usándose partes iguales de cada uno de los tres componentes), y 9 partes de la mezcla resultante se añadieron a 100 partes del mismo tipo de buna S. El caucho resultante tenía excelente pegajosidad, que lo hacía adecuado para su uso directo en composiciones para cuerpos de neumáticos y para cementos adhesivos. El producto de este ejemplo



172672

tenía un grado de pegajosidad ligeramente más alto que el producto del ejemplo I. También se observó que prácticamente no resultaba una mejora en la pegajosidad del caucho normal buna S al mezclarlo con una combinación de tres partes del sulfuro y tres partes del ablandador de alquitrán de hulla, o con una combinación de tres partes del resinato de oino y tres partes del ablandador del alquitrán de hulla.

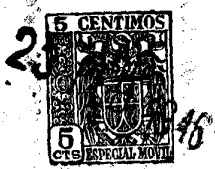
### E J E M P L O III

Se produjeron sulfuros de varios fenoles haciendo reaccionar 1 mol del fenol con 0.5-1.0 moles de bicloruro de azufre. Se obtuvieron excelentes resultados cuando los sulfuros sustituyeron al sulfuro comercial de los ejemplos I y II, en casos que implicaban el uso de los siguientes fenoles;

p-tert-amil-fenol  
p-tert-butil-fenol  
p-ciclohexil-fenol  
p-octil-fenol  
p-fenil-fenol  
4-tert-butil-m-cresol

La cantidad de pegajosidad producida no fué tan satisfactoria cuando se usó monocloruro de azufre en vez de bicloruro de azufre. También resultaron sulfuros con poco efecto sobre la pegajosidad del caucho cuando se formaron de:

o-amil-fenol  
p-cloro-fenol  
p-cresol-  
3,5-dimetil-fenol  
2,4-di-tert-butil-m-cresol



172672

E J E M P L O IV

Se elaboró una serie de preparados que comunicaban pegajosidad a base de partes iguales de la resina de sulfuro comercial del ejemplo I, el ablandador de alquitrán de hulla del ejemplo II y varios preparados de sales de cinc. 15 partes de cada uno de los ingredientes de combinación resultantes se mezclaron con 100 partes de un caucho buna S, y se anotó la pegajosidad resultante. Se obtuvo excelente pegajosidad con el uso de dos preparados de resinato de cinc (uno que contenía 4.8 % de cinc, y otro que contenía 8.75 % de cinc), Laurato de cinc y la sal de cinc de ácidos de tall-oil. También partes iguales del sulfuro y de gomorresina mejoraron la pegajosidad del buna S en medida similar cuando se añadieron en la proporción de 10 partes por ciento del caucho. Cuando se mezclaren 20 partes de negro de humo en las composiciones de goma hecha pegajosa resultantes, la pegajosidad quedó virtualmente inafectada en los casos en que se usaron los resinatos de cinc y la sal de cinc de ácidos de tall-oil; cuando se emplearon laurato de cinc y gomorresina, la adición de 30-40 partes de negro de humo disminuyó apreciablemente la pegajosidad de la composición de caucho, pero el material de caucho resultante tenía más pegajosidad que el buna S originario antes de añadirse el ingrediente de combinación.

E J E M P L O V

También se han empleado con éxito otros ablandadores o plastificadores que el ablandador de alquitrán de hulla. Se obtuvieron excelentes mejoras en la pegajosidad del buna S cuando cualquiera de los siguientes plastificadores, o exten-



172672

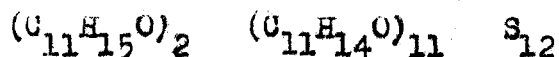
dedores sustituyó al ablandador de alquitrán de hulla del ejemplo II:

1. Mercaptanes de pineno.
2. "Plastac" (plastificador para caucho sintético vendido por la Advance Solvents Chemical Corporation).
3. Brea de pino.
4. "Naftoleno" (plastificante para caucho sintético vendido por la Wilmington Chemical Corporation y que se dice ser una mezcla de hidrocarburos insaturados obtenidos del lodo ácido de la refinación del petróleo).

E J E M P L O VI

Otro resيناتos metálicos sustituyeron con éxito al resinato de cinc del ejemplo I. El resinato de calcio y el resinato de hierro parecieron ser plenamente el equivalente del resinato de cinc. El resinato sódico fué satisfactorio en materiales de "goma" pero no fué tan eficaz con composiciones de caucho que contenían negro de humo.

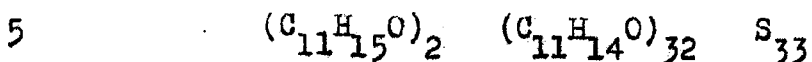
Por los ejemplos anteriores es también evidente que se obtienen ordinariamente mejores resultados con sulfuros resinosos hechos a base de bicloruro de azufre mejor que de monocloruro de azufre. Con preferencia, se emplea por mol del fenol 0.9-1.0 mol de bicloruro de azufre. Por ejemplo, cuando se emplearon 0.92 mol de bicloruro de azufre por mol de p-tert-amilfenol, la resina resultante contenía 15.4 % de azufre, comparado con un valor calculado de 15.4 % de azufre para la siguiente fórmula:





172672

Similarmente, cuando se empleó 0.97 mol de bicloruro de azufre por mol del mismo fenol, se encontró 16.9 % de azufre en el producto, en comparación con un valor calculado de 16.1 % de azufre para la siguiente fórmula:



Los dos productos resinosos mencionados de elevado peso molecular fueron muy eficaces en la práctica del invento. Estos y otros experimentos han demostrado que los sulfuros resinosos de elevado peso molecular son deseables, al paso que los sulfuros cristalinicos de bajo peso molecular no son tan eficaces para mejorar la pegajosidad de un caucho sintético o elastómero.

Aunque la generalidad de las explicaciones anteriores se ha referido a mejorar la pegajosidad del buna S, el invento es también aplicable a algunos otros elastómeros, tal como el caucho de polibutadieno, el caucho natural regenerado, el buna S regenerado, y las mezclas regeneradas de buna S y caucho natural.

Pueden hacerse modificaciones en las proporciones y otros detalles de los ejemplos anteriores sin apartarse del espíritu del invento o de la finalidad del mismo según se define en las reivindicaciones anexas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 30 de diciembre de 1944, bajo el número 570.758, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



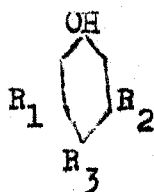
172672

-o- N O T A -o-

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

5           1º - Un procedimiento de aumentar la pegajosidad del caucho o material análogo, que comprende mezclarlo con un sulfuro fenólico alcoil-sustituido y una sal metálica de un ácido orgánico.

10           2º - Un procedimiento de aumentar la pegajosidad del caucho o material análogo que comprende mezclarlo con el producto de reacción de un cloruro de azufre y un fenol de la fórmula



donde  $R_1$  y  $R_2$  son radicales hidrógeno o alcoilo y  $R_3$  es un radical hidrocarburado que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, y una sal metálica de un ácido orgánico.

20           3º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º., en el cual la sal metálica es una sal de ácido carboxílico que contiene entre unos 10 y unos 25 átomos de carbono.



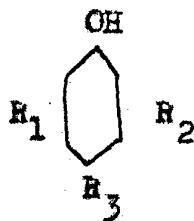
4º.-Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores en el cual la mezcla incluye un extendedor o ablandador de caucho.

5 5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores en el cual dichas substancias se añaden al caucho o material análogo en el molino o en el mezclador o se añaden al latex.

10 6º.- Un procedimiento de aumentar la pegajosidad del caucho o material análogo, virtualmente como arriba se describe con referencia a los ejemplos.

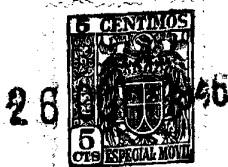
7º.- Un procedimiento de preparar un ingrediente que comunica pegajosidad al caucho o material análogo, que comprende mezclar un sulfuro fonólico alcoil-sustituido y una sal metálica de un ácido orgánico.

15 8º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 7º, en el cual el sulfuro fonólico alcoil-sustituido se prepara haciendo reaccionar un cloruro de azufre y un fenol de la fórmula



donde  $R_1$  y  $R_2$  son radicales hidrógeno o alcoilo y  $R_3$  es un radical hidrocarburado que contiene por lo menos tres átomos de carbono.

25 9º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 7º u 8º, en el cual la sal metálica es una sal de un ácido



172672

carboxílico que tiene entre unos 10 y unos 25 átomos de carbono.

10º.- Un procedimiento de aumentar la pegajosidad del caucho o material análogo.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 OCT. 1946

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Per Elzaburu