

343047

P - 35.456

Case 66:191 C

343047

14 J



Memoria descriptiva

343047

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KOPPERS COMPANY INC.

entidad / ~~corporacion~~ ~~corporacion~~ norteamericana

con domicilio en 440 College Park Drive, Monroeville, Pennsylvania, Estados Unidos de América.

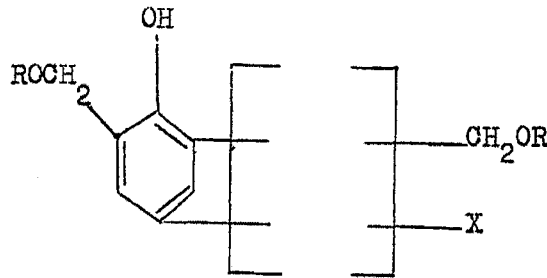
por: "METODO PARA COMUNICAR PROPIEDADES DE ADHERENCIA AUMENTADAS A UN CAUCHO" (Clase Internacional G08d)

11-7-67

- 1 -



Se ha encontrado que cuando compuestos de la fórmula



en que R es hidrógeno o alcoholo inferior, y X es alcoholo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, alcoholo inferior-fenilo o ciclohexilo se añaden a composiciones cauchoi  
5 des que contienen resorcina, una resina de resorcina u otro aditivo de refuerzo polimerizable, para curar a dicho aditivo de refuerzo, estos compuestos aumentan en gran manera la adherencia de las composiciones cauchoides resultantes a  
10 cordoncillos textiles para cubiertas de neumáticos. Además, las composiciones cauchoides resultantes tienen un valor de módulo menor que el del caucho que no ha sido modificado, valor del módulo que es una medida de la rigidez o falta de flexibilidad de los compuestos cauchoides. Una disminu-  
15 ción del valor del módulo proporciona mayor duración a los cordoncillos textiles para neumáticos; R. Patterson y R. Anderson admiten en su artículo "Fatigue Failure in Nylon Reinforced Tires", Rubber Chemistry and Technology, volumen 38, número 4, Noviembre de 1965, que la rigidez de la re-  
20 gión que rodea al cordoncillo influye significativamente sobre el grado de fatiga del cordoncillo. El porcentaje de alargamiento de estas nuevas composiciones resulta también aumentado por la utilización de estos agentes de curado.



Los compuestos empleados en este invento son los que tienen la fórmula anteriormente descrita. Ejemplos de dichos compuestos son los siguientes dialcoholes: 2-metil-4,6-dihidroximetil fenol; 4-metil-2,6-dihidroximetilfenol  
5 2-etil-4,6-dihidroximetilfenol; 2-propil-4,6-dihidroximetilfenol; 2-ter-butil-4,6-dihidroximetilfenol; 2-fenil-4,6-dihidroximetilfenol; 2-tolil-4,6-dihidroximetilfenol; 2-ciclohexil-4,6-dihidroximetilfenol; 4-fenil-2,6-dihidroximetilfenol; 4-ter-butil-2,6-dihidroximetilfenol; 2-etil-  
10 fenil-4,6-dihidroximetilfenol y similares, además de los derivados de alcoxi inferior de estos dialcoholes, tales como: 2-metil-4,6-dimetoximetil-fenol; 4-metil-2,6-dimetoxi-metil-fenol; 2-fenil-4,6-dimetoximetilfenol; 2-metil-4,6-dipropoximetilfenol y similares.

15 Estos compuestos pueden prepararse por procedimientos apropiados descritos en la bibliografía. Véase, por ejemplo: "Experimental Plastics and Synthetic Resins" G. F. D'Alelio, Experimento 19, pag. 32; y "Die Kondensation von o-Kresol mitFormaldehyde in Alkalischer Lösung" por F. Hanus, Journal für Praktischer Chemie, vol. 155,  
20 1940, pag. 317, que enseña la producción de 2-metil-4,6-dihidroximetil-fenol (o-cresol dialcohol).

De acuerdo con este invento, el agente de curado antes descrito es añadido a una composición cauchoide que  
25 ha sido modificada por la adición de resorcina, de una resina de resorcina, o de otro agente de refuerzo polimerizable.

El componente cauchoide, al que se añaden el aditivo de refuerzo y el agente de curado del presente invento, puede ser uno cualquiera de los diversos tipos de com-  
30



puestos cauchoides, incluyendo caucho natural y cauchos  
sintéticos tales como cauchos de butadieno y estireno,  
caucho de polibutadieno, terpolímeros de caucho butílico,  
etileno y propileno, y los cauchos de poliisopreno sinté-  
5 ticos y naturales. También se pueden utilizar productos  
regenerados de las composiciones cauchoides antes menciona-  
das.

Además de resorcina y de resinas de resorcina y  
aldehído se pueden utilizar como aditivos de refuerzo poli-  
10 merizables otros compuestos bencénicos disustituídos en po-  
sición meta que contienen radicales hidroxilo o amino, tal  
como pueden ser polihidroxidifenilos, polihidroxinaftalenos  
tales como 1,5-naftalenodiol, y fenoles alcoholados polime-  
rizables apropiados, tales como, por ejemplo, 3,5-xilenol.

15 Para producir las composiciones cauchoides mejora-  
das de este invento, la resina de resorcina, u otro agente  
de refuerzo, es mezclada íntimamente con los constituyentes  
hidrocarbonados del caucho en cualquier mezclador intenso  
tal como un mezclador Banbury, o por medio de rodillos ama-  
20 sadores o similares. Aunque estos compuestos, tales como  
2-metil-4,6-dihidroximetil-fenol, pueden ser mezclados en  
esta etapa del tratamiento, se obtienen generalmente mejo-  
res resultados cuando estos derivados se añaden durante el  
mezclado final con los agentes normales de curado del caucho  
25 (azufre y aceleradores) sobre los rodillos amasadores, y a  
temperaturas más bajas. El mezclado durante periodos de  
tiempo más largos o a temperaturas más altas no es general-  
mente ni ventajoso ni perjudicial para el producto. El hecho  
de que estos agentes de curado pueden ser añadidos a tempera-  
30 turas más altas da como resultado un tratamiento más fácil



de las composiciones cauchoides modificadas, y proporciona ventajas con relación a los agentes de curado que tienden a curarse prematuramente y a carbonizarse.

5 La cantidad preferida de resorcina, resina de resorcina y formaldehído u otro aditivo de refuerzo polimerizable, añadido al material cauchoide, es del orden de 2 partes en peso por cada 100 partes de los componentes del caucho de tipo hidrocarbonado (es decir el total del caucho natural y caucho sintético del material bruto) en la composición final. La utilización del doble o de la mitad de la cantidad del aditivo de refuerzo polimerizable tiene también un efecto beneficioso sobre la composición cauchoide, pero las propiedades no llegan a ser las óptimas.

15 El agente de curado, por ejemplo 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol, es añadido en una cantidad de aproximadamente 10 partes por 100 partes de resorcina, resinas de resorcina u otros aditivos de refuerzo polimerizables. Un aumento de la cantidad hasta aproximadamente 50 partes por cada 100 partes de resorcina u otra resina no da como resultado ninguna mejora sustancial en las propiedades de las composiciones resultantes.

25 Las composiciones cauchoides modificadas de este invento muestran una adherencia acrecentada a cordoncillos textiles para cubiertas de neumáticos tales como de rayón, o de otras fibras sintéticas tales como fibras de nylon y poliéster. Se proporciona también una adherencia acrecentada con otros cordoncillos para cubiertas de neumáticos, tales como fibras de vidrio o cordoncillos metálicos. El material textil puede estar también en cualquier forma conveniente, por ejemplo en forma de tela de cordoncillo o tela tejida o de cordoncillos monofilamentosos o polifilamentosos.



El ensayo-H es considerado por la industria del caucho como el método para determinar la adherencia estática al caucho de cordoncillos textiles para cubiertas de neumático. Este ensayo está especificado en la norma ASTM D-2138-62-T, y se empleó para ensayar la adherencia de las composiciones cauchoides de este invento. Los datos están evaluados, desde luego, con relación al tamaño de la muestra y a la temperatura a la que se realiza el ensayo. Cuanto mas alto es el valor de ensayo, tanto mayor es la adherencia del recubrimiento de caucho al cordoncillo.

La resistencia a la tracción, el módulo con un alargamiento de 300%, el alargamiento de rotura, y la deformación permanente en la rotura se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D-412-62-T. La dureza de las composiciones se determinó utilizando un medidor de ensayo SHORE-A, de acuerdo con la norma ASTM D-675-59-T.

El presente invento está ilustrado adicionalmente por los siguientes ejemplos.

Ejemplo I.- En un caldero o reactor de 66 litros, equipado de agitador y dispositivos de caldeo y refrigeración, se cargaron, con agitación, 9,8 kg de agua, 4,95 kg de solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio y 6,6 kg de orto-cresol (de 98% de pureza, Koppers Company Inc.). La mezcla fue calentada hasta 45°C con agitación, y se añadieron 11,5 kg de formaldehído con agitación (en solución acuosa al 37%) en un periodo de 2 horas, manteniéndose la temperatura en 45-50°C. Se continuó la reacción a 45-50°C durante 2,5 horas adicionales. Se agitó la mezcla y se enfrió hasta 15°C, y se acidificó por adición de 12,3 kg de ácido acético acuoso (solución al 28%) durante un periodo de 2 horas.



Se dejó reposar la mezcla durante la noche para precipitar el producto. El producto fue separado por filtración, fué secado con aire a la temperatura ambiente para eliminar la mayor parte del agua, y después fué secado a 105°C. El producto era cristalino, de p. de f. 92-94°C, y tenia un pH de 6,30. El rendimiento de 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol era de 75,8%, basado en el orto-cresol de partida.

Ejemplo II.- Se formó una composición de caucho, como control o testigo sin modificar, que contenia los siguientes ingredientes:

	<u>Partes (en peso)</u>
Caucho de butadieno-estireno, Synpol 1551 (tipo extendido en aceite)	60
15 Hoja ahumada número IRSS (caucho natural de calidad normal)	60
Caucho regenerado (todo de cubiertas, primera calidad)	36
Negro de humo, Continex SRE/HM	48
Octamine (Naugatuck)	1,2
20 Oxido de zinc	6
Acido esteárico	1,8
Alquitrán de pino (Tarene número 40)	4,8
Aceite tratado ligero (Sunoco Circo ligero)	4,8

Los ingredientes anteriores fueron mezclados durante 10 minutos en un mezclador Banbury, elevandose la temperatura hasta aproximadamente 160°C durante este periodo. Se añadieron los siguientes ingredientes cuando la tanda patrón de caucho estaba siendo amasada en rodillos Farrell-Birmingham a una temperatura de 82°C.

343047



Partes (en peso)

Azufre (para fabricantes de caucho)	4,5
Granulos Delac S Prills (Naugatuck)	1,32

Esta composición fué denominada "testigo".

5            Ejemplo III.- Se formó una composición que se correspondía con la composición del ejemplo II antes de mezclar. A esta composición se añadieron 2,4 partes en peso de una resina convencional de resorcina y formaldehído, preparada generalmente de acuerdo con el procedimiento descrito por P. H. Rhodes, en la patente USA 2.385.372. Esta composición fué mezclada como en el Ejemplo II y, además de los ingredientes añadidos en el Ejemplo II durante el mezclado, se añadieron 0,24 partes en peso de 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol (Ejemplo I). Esta composición fué denominada composición A.

15            Ejemplo IV.- Se formó una composición empleando los ingredientes y el tratamiento de la composición A (Ejemplo III), excepto que como agente de curado se utilizó metileno aminoacetoniitrilo trímero (patente USA 3.018.207) en lugar de 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol. Esta composición fué denominada composición B.

20            Ejemplo V.- Las composiciones de los Ejemplos II, III y IV fueron configuradas a la forma de laminas de un espesor de 1,1 mm para los ensayos físicos y para la evaluación de la adherencia. Se efectuó una comparación de las propiedades físicas de las dos composiciones cauchoides modificadas y de la composición testigo. Se determinaron la resistencia a la tracción, el módulo con alargamiento de 300%, el alargamiento de rotura y la deformación permanente en la rotura, de acuerdo con la norma ASTM D-412-62-T. La



dureza se determino utilizando un medidor de ensayo Shore-A, de acuerdo con la norma ASTM D-676-59-T. Los resultados fueron:

Propiedades fisicas

5	Curado a 145°C	Composicion	Composicion	Composición
		testigo	A	B
	Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup>			
	30 min.	148,82	155,96	143,57
	45 min.	150,5	171,5	138,18
10	Modulo de 300% kg/cm <sup>2</sup>			
	30 min.	60,2	38,99	75,39
	45 min.	77,0	56,0	83,65
	Alargamiento, %			
	30 min.	426	708	475
15	45 min.	480	600	435
	Deformación permanente en la rotura, %			
	30 min.	22	33	21
	45 min.	21	27	19
20	Dureza Shore A			
	30 min.	59	52	63
	45 min.	57	57	63

Tal como se observa a partir de los resultados, la utilización de 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol como agente de curado en composiciones cauchoides modificadas con resina de resorcina, no solo hace aumentar la resistencia a la tracción y la elasticidad del caucho, sino que da como resultado una disminución sustancial del valor del



módulo del caucho.

Ejemplo VI.- Las composiciones cauchoides de los ejemplos II, III y IV fueron también comparadas en lo que respecta a la adherencia estática de acuerdo con la norma ASTM D-2138-62-T. Un cordoncillo para cubiertas de neumático, de Nylon DuPont tipo 714 de 840 deniers, de los hilos, con una torsión de 12/12, fue tratado con un baño de latex normal de laboratorio, con la siguiente fórmula:

	<u>Peso en gramos</u>
10 Resina de resorcina y formaldehído (75% de sólidos, solución acuosa)	26,7
Agua	407,7
Formaldehído, exento de metanol (al 37%)	20,3
Solución acuosa de NaOH (Al 10%)	8,0
15 Látex de vinilpiridina (42% de sólidos)(Gen-Tac)	250,0

El cordoncillo de nylon fue tratado con baja tensión a través del baño (40-80 gramos), y después fué secado a 221°C a una velocidad de 35,7 m por minuto y un tiempo de exposición de 19,8 segundos.

20 Muestras de este cordoncillo fueron vulcanizadas a 145°C durante 45 minutos para proporcionar muestras para el ensayo-H de 6 mm. Los resultados de los ensayos de adherencia estática fueron:

	<u>Composicion testigo</u>	<u>Composicion A</u>	<u>Composicion B</u>
25 Ensayo-H (a 100°C)	18,3	23,3	20,8

Por lo tanto, la composicion cauchoide modifica-

343047



da con resina de resorcina, curada con 2-metil-4,6 dihidroximetilfenol, mostró una adherencia estática aumentada.

Ejemplo VII.- En un matraz equipado con un condensador de reflujo, se disolvieron 5,04 g de 2-metil-4,6 dihidroximetilfenol (0,30 moles, preparado como en el Ejemplo I) en 150 ml de metanol. A la solución resultante se añadieron 4 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El pH de esta solución era de aproximadamente 2,0. La solución fue calentada a reflujo durante 15 horas sobre un baño de vapor de agua, fue hecha alcalina con  $\text{NaHCO}_3$  sólido y fue filtrada. El filtrado fue concentrado en un evaporador rotatorio a 50-60°C, en vacío de trompa de agua.

El residuo fue extraído con 2 porciones de 20 ml de éter, y los extractos en éter fueron secados sobre sulfato de magnesio. El éter fue eliminado por destilación para producir 5,43 g (92,5%) de líquido prácticamente incoloro. Los análisis de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear establecieron que el producto era 2-metil-4,6-dimetoximetil-fenol.

Ejemplo VIII.- En lugar de 2-metil-4,6-dihidroximetil fenol se utilizó el producto del Ejemplo VII, en la composición cauchoide modificada del Ejemplo III. Las propiedades físicas de la composición cauchoide resultante (determinadas como en el Ejemplo V) fueron las siguientes:

	<u>Propiedades físicas</u>	<u>Curado a 145°C</u>	
		<u>30 minutos</u>	<u>45 minutos</u>
	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	147	155,96
	Módulo de 300%, kg/cm <sup>2</sup>	49	63,77
	Alargamiento, %	628	558
	Deformación permanente en la rotura, %	27	25
	Dureza Shore A	52	56

**343047**



Tambien se ensayó la composición en cuanto a la adherencia estática, empleando el baño de adhesivo y las condiciones del Ejemplo VI. El valor resultante del ensayo H utilizando una muestra de 6 mm a 100°C (curado a 145°C durante 45 minutos), fue de 22,9.

Estos resultados muestran las propiedades comparables que se logran cuando se utiliza un derivado de alcohol inferior de 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol.

Ejemplo IX.- Se formó la composición del Ejemplo III, utilizando resorcina en lugar de la resina de resorcina y aldehído, empleando los mismos porcentajes relativos de los ingredientes. Los resultados de los ensayos de resistencia a la tracción, alargamiento y valor del módulo fueron comparables a los logrados utilizando la resina de resorcina y aldehído en la composición A de los ejemplos V y VI.

Ejemplo X.- Se formaron una serie de composiciones de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo II. Se añadió una resina de resorcina, fenol y formaldehído a una composición de caucho natural, y se formaron una serie de composiciones, generalmente de acuerdo con el Ejemplo III, añadiendo diversos agentes de curado del invento. Los agentes de curado utilizados y el efecto resultante sobre la adherencia de los cordoncillos de nylon para cubiertas de neumático a las nuevas composiciones cauchoides, son los siguientes:

343047



Adherencia estática  
al cordoncillo.  
Ensayo-H de 66 mm a  
100°C -kg.

Agente de curado

	2-fenil-4,6-dihidroximetil-fenol	9,77
5	4-fenil-2,6-dihidroximetil-fenol	9,54
	4-metil-2,6-dihidroximetil-fenol	9,54
	4-ter-butil-2,6-dihidroximetil-fenol	8,95

Ejemplo XI.- Se formó una composición cauchoide de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo II en calidad de composición testigo sin modificar, que contenía los siguientes ingredientes:

		<u>Partes (en peso)</u>
	Caucho de butadieno y estireno (ASRC-1000)	75,0
15	Hoja ahumada número 1 (Caucho natural de calidad normal)	75,0
	Acido esteárico	1,5
	Oxido de zinc	4,5
	Agerite Stalite (antioxidante)	1,5
	Reogen (ablandador plastificante)	3,0
20	Paraflux (ablandador)	7,5
	Continex FEF (Negro de humo)	45,0
	Micronex W-6 (Negro de humo)	15,0
	Amox (acelerador)	1,9
	Altax (acelerador)	0,4
25	Azufre	3,7

Esta composición fue denominada "testigo A".

Se preparó entonces una serie de composiciones utilizando los ingredientes de la composición "testigo A", pero añadiéndole 3,0 partes de una resina de resorcina, butiraldehído y formaldehído, preparada generalmente de acuer



do con el procedimiento descrito en la patente USA 3.242.118, u 0,3 partes de diversos fenol dialcoholes sustituidos del presente invento.

Las composiciones fueron configuradas a la forma de laminas y ensayadas como en el Ejemplo V. El dialcohol utilizado y el efecto resultante sobre las propiedades físicas de las composiciones cauchoides están enumerados en la Tabla I.

T A B L A I

<u>Compuesto de dialcohol</u>	<u>Resistencia a la tracción (20 minutos de curado)</u>	<u>Módulo de Alargamiento 300%</u>	<u>Dureza Shore A</u>
Ninguno (testigo A)	151,9	132,6	380 58
4-fenil-2,6-dihidroximetil fenol	170,1	122,08	500 58
15 2-fenil-4,6-dihidroximetil fenol	164,5	113,4	485 57
2-metil-4,6-dihidroximetil fenol	171,5	117,25	535 59
4-metil-2,6-dihidroximetil fenol	172,34	114,8	500 61
20 4-ter-butil-4,6-dihidroximetil fenol	168	112,0	485 60

Ejemplo XII.- Las diversas composiciones del Ejemplo XI fueron tambien ensayadas con respecto a la adherencia estática, utilizando el cordoncillo de nylon y el procedimiento y el baño del Ejemplo VI. Los resultados de los ensayos de adherencia fueron:

343047



<u>Compuesto de dialcohol</u>	<u>Ensayo-H (6 mm, 100°C) kg</u>
Ninguno (testigo A)	7,43
4-fenil-2,6-dihidroximetilfenol	9,45
2-fenil-4,6-dihidroximetilfenol	9,18
5 2-metil-4,6-dihidroximetilfenol	8,95
4-metil-2,6-dihidroximetilfenol	8,77
4-ter-butil-4,6-dihidroximetilfenol	7,97

Ejemplo XIII.- Los siguientes agentes de curado también dieron buena adherencia y propiedades físicas comparables a las descritas en los ejemplos XI y XII, cuando se utilizaron de acuerdo con el presente invento: 2-ciclohexil-4,6-dihidroximetil-fenol, 4-ciclohexil-2,6-dihidroximetil-fenol; 2-etil-4,6-dihidroximetil-fenol; 4-etil-2,6-dihidroximetil-fenol; 2-propil-4,6-dihidroximetil-fenol; 15 4-propil-2,6-dihidroximetil-fenol; 2-ter-butil-4,6-dihidroximetil-fenol; 4-ter-butil-2,6-dihidroximetil-fenol; 2-tolil-4,6-dihidroximetil-fenol; 4-tolil-2,6-dihidroximetil-fenol, además de los derivados de alcoxi inferior de estos compuestos dihidroxilados.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 15 de Julio de 1966 bajo el núm. 565.395 y 20 de Marzo de 1967, número 624.166, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

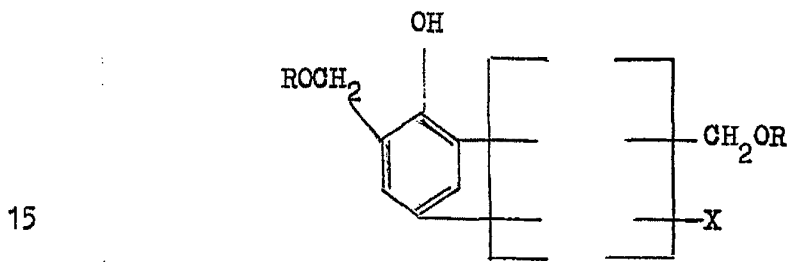
Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

**343047**

11-7-67



1.- Método para comunicar propiedades de adherencia aumentadas a un caucho, que comprende: a) añadir a 100 partes de dicho caucho aproximadamente 0,5 a 3,0 partes de un aditivo de refuerzo polimerizable seleccionado del grupo  
5 que consiste en resorcina, resinas de resorcina y aldehído, polihidroxi-naftalenos, polihidroxidifenilos, fenoles alcohilados, meta-fenilnodi-amina y meta-aminofenol para formar una mezcla de los mismos; y b) añadir a dicha mezcla, en una cantidad de 5 a 50 partes por cada 100 partes de dicho  
10 aditivo de refuerzo polimerizable, un compuesto de la fórmula



en que R está seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno y alcoholo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, y X está seleccionado entre el grupo que consiste en alcoholo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, alcoholo inferior-fenilo y ciclohexilo.  
20

2.- El método de la reivindicación 1, en que R es hidrógeno.

3.- El método de la reivindicación 1, en que X es metilo.  
25

4.- El método de la reivindicación 1, en que X es fenilo.

5.- El método de la reivindicación 1, en que R es metilo.

6.- Método para comunicar propiedades de adherencia aumentadas a un caucho (Clase Internacional C08d).  
30



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

Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A. 14 JUL 1967

Alberto de Elizalde  
For Extra

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name "Alberto de Elizalde". The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke extending to the right.

343047