

26



PATENTE DE INVENCION
=====

Cas 230

364133

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-09</u>
SUBCLASE <u>J</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ENCOLADO"

=====

Solicitante MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin), entidad francesa, residente en:
Clermont-Ferrand, (Puy-de-Dôme), Francia.

=====

Este invento se refiere al acoplamiento de fibras textiles, especialmente fibras en forma de hilos o cables de materia artificial o sintética tal como rayón, poliamidas -en especial poliamidas aromáticas- poliésteres, a los polímeros insaturados

5.



- y en particular a los elastómeros insaturados, por ejemplo caucho natural, polímeros o copolímeros de un dieno conjugado. Se relaciona más particularmente con el encolado de cables de poliamidas y, sobre todo, de poliésteres destinados a fabricar napas o telas de refuerzo de artículos de caucho, por ejemplo neumáticos. Se refiere por una parte y a título de productos industriales nuevos, con los encolados convenientes para el acoplamiento de fibras textiles a polímeros insaturados, así como, a compuestos intermedios nuevos que sirven para preparar estos encolados y, por otra parte, a un procedimiento que permita preparar dichos encolados y compuestos intermedios y, finalmente, a un procedimiento de aplicación de estos encolados, adaptado a la naturaleza particular de los mismos.

- El problema del acoplamiento a los elastómeros usuales, de ciertas fibras, en especial de las de poliéster, no ha recibido todavía solución industrial satisfactoria, como es el caso del acoplamiento del rayón por medio de resinas resorcina-formaldehído. Las distintas soluciones hasta ahora propuestas, presentan todas deficiencias que limitan su empleo. Para ser industrialmente aceptable, una solución de este problema debe satisfacer las condiciones siguientes, que están lejos de satisfacer las soluciones conocidas.

- En primer lugar, conviene obtener una adherencia a la vez elevada y regular, y ello sin encerrar la fibra en una película rígida que le robe una parte



de su flexibilidad; la fuerza que provoca el arranque de la fibra, a ser posible, debe ser igual o superior a la fuerza que provoca el desgarre del elastómero.

5. En segundo lugar, conviene que el encolado permita utilizar el material existente empleado en las fabricas de fabricación de neumáticos para tratar el rayón y no exija en especial tratamiento térmico a temperaturas muy elevadas, por ejemplo iguales o superiores a 240°C difíciles de obtener con el vapor bajo presión generalmente disponible en la industria del neumático.

10. Conviene en tercer lugar que el acoplamiento se obtenga de modo económico, que por tanto comprenda un tratamiento de las fibras que no comprenda mas que un mínimo de operaciones y, en especial, un solo baño de impregnación y un mínimo de productos poco corrientes y/o costosos, tales como latex de copolímeros de vinilpiridina, derivados epoxidados, o isocianatados, etc.

15. La presente invención propone una solución que satisface estas distintas condiciones y que permite realizar, de modo económico e industrialmente admisible, encolados que proporcionen una fuerza de adherencia entre fibras sintéticas de poliéster o de poliamida, y elastómeros usuales, que alcanza la fuerza de rotura del elastómero.

20. La presente invención se basa en el descubrimiento de que era posible, en determinadas condiciones, obtener una adherencia notable por medio de un sistema fenoplástico dispersable en agua en presencia

25. 30.



5. de latex de elastómeros usuales, obteniéndose este sistema por injerto de determinados fenoplastos sobre una resina fenoplástica resorcina-formaldehido, eligiéndose los fenoplastos a injertar, de tal modo que aseguren una buena trabazón con la fibra en curso de tratamiento y una buena estructuración de la película depositada sobre la fibra durante la vulcanización del elastómero, la resina soporte provoca una reticulación progresiva del sistema fenoplático durante el tratamiento térmico y asegura finalmente una sólida trabazón con el elastómero.
- 10.

15. De modo más preciso, el procedimiento según la invención, para preparar encolados para el acoplamiento a polímeros insaturados, de fibras, hilos, o cables de materia artificial o sintética, especialmente poliamida aromática o poliéster, consiste:

20. a) - en una primera etapa, en hacer condensar con la resorcina, con preferencia en medio hidrocarbonado y en presencia de un catalizador ácido pero con eliminación del agua -o del hidruro- formado, a medida de su formación, uno o varios fenoles o derivados fenólicos ^{con preferencia} sustituidos en para, y que contengan en orto y orto' dos grupos metilénicos activos, por ejemplo metilólicos, o incluso un condensado soluble o dispersable en medio hidrocarbonado de dichos fenoles o derivados fenólicos, hallándose la resorcina con preferencia en exceso con relación a los grupos metilénicos activos, la condensación así realizada permite obtener una solución homogénea de com-
- 25.
- 30.

26 FEB



puestos, que comprenden dos núcleos resorcílicos terminales condensados en uno o varios núcleos fenólicos para-sustituídos, ortometilénicos;

5. b) - en una segunda etapa, en hacer condensar con formaldehído, en medio alcalino, acuoso y con preferencia hidroalcohólico, los compuestos obtenidos durante la primera etapa, con una proporción de formaldehído comprendida entre 1 y 2 moles por mol de resorcina utilizada en la preparación de dichos compuestos; permitiendo la condensación así realizada obtener un pre-condensado con grupos terminales resorcilmetilólicos, soluble o dispersable en el agua, fusible a temperaturas relativamente bajas y reactivo en caliente;

10. c) - en una tercera etapa, en disolver en el agua o en dispersar en emulsión acuosa dicho pre-condensado en presencia de una parte de otro precondensado de resorcina y formaldehído preparado con preferencia en presencia de alcohol, partiendo de medio a un mol del formaldehído por mol de resorcina, y por otra parte uno o varios latex de polímeros insaturados.

15. Según una variante preferida, se hace condensar con resorcina durante la primera etapa, al mismo tiempo que un fenol o derivado fenólico para-sustituído bis ortometilénico, un fenol o derivado fenólico para-sustituído monometilénico, cuyo grupo metilénico único se halle en orto o en para, con preferencia en orto. En este caso la condensación permite

20.

25.

30.



5. obtener una solución homogénea que contenga, además de los compuestos que llevan dos núcleos resorcílicos terminales condensados en uno o varios núcleos fenólicos para-sustituídos ortometilénicos, compuestos que contienen un núcleo resorcílico terminal condensado sobre uno o varios núcleos fenólicos para u orto sustituido.

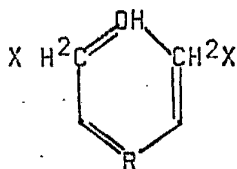
10. Por otra parte es posible y de acuerdo con este invento, el sustituir totalmente y no de modo parcial, un fenol o derivado fenólico monometilénico en lugar del fenol o derivado fenólico para-sustituido bis ortometilénico antes mencionado.

15. Según otra variante, es posible agrupar en una sola etapa las segunda y tercera etapas anteriormente definidas, poniendo en presencia en medio alcalino hidroalcohólico el precondensado obtenido durante la primera etapa, con las cantidades totales de resorcina y de formaldehido utilizadas en las segunda y tercera etapas como antes se indicó, disolviéndose o dispersándose a continuación los sistemas resinosos obtenidos, en medio acuoso, en presencia de los látex.

20.

25. Los distintos fenoles y derivados fenólicos sustituidos mono o dimetilénicos de posible utilización, comprende:

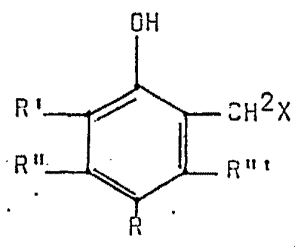
1 - Los fenoles de fórmula general:



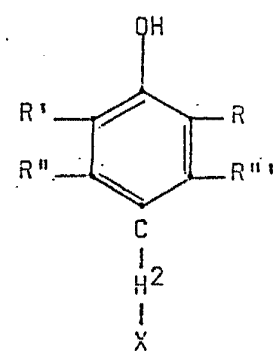


o sus mezclas. En esta fórmula, R es un radical arilo o alquilo, que tenga preferentemente por lo menos 4 y como máximo 18 átomos de carbono, o un átomo de halógeno; X es -OH, un halógeno, un grupo alcoxi o ariloxi, $-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}'}{\text{N}}}$ (R y R' alquilo y/o arilo), un éter tiobenzotiazol, o cualquier otro grupo que permita con los fenoles una condensación "C" nuclear bajo efecto catalítico o térmico.

2 - Los fenoles de fórmula general,



II

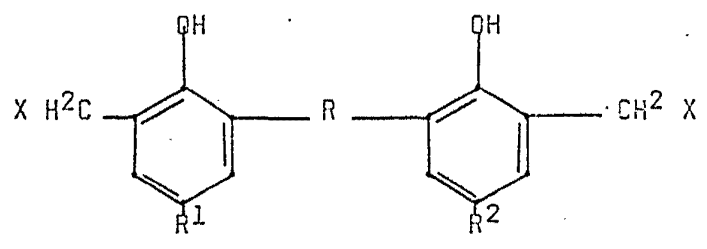


III

10. o sus mezclas. En estas fórmulas, X tiene el mismo significado que anteriormente; R, R', R'', R''' pueden ser hidrógeno, un halógeno o un radical alquilo; siendo R'' y R''' generalmente hidrógeno.

3 - Los compuestos polifenólicos parasustituidos de fórmula general,

15.



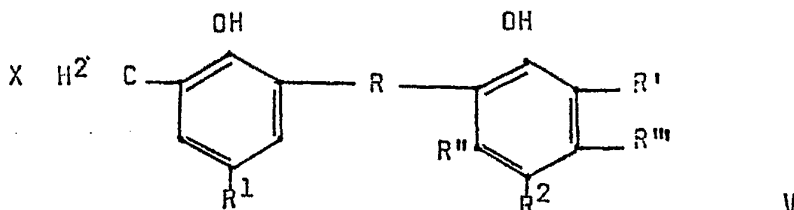
IV

o sus mezclas. En esta fórmula, X tiene el mismo significado anterior; R¹ y R² son radicales arilo o alquilo, o átomos de halógenos, y R es oxígeno, azufre,



un radical alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, cicloalquilo o cicloalcoxi.

4 - Los compuestos polifenólicos parasustituídos corresponden a la fórmula general,



5. o sus mezclas. En esta fórmula X tiene el mismo significado que anteriormente; R₁, R₂ y R tienen el mismo significado que en 3 de arriba; R', R'' y R''', significan lo mismo que en 2 de arriba.

10. 5 - Todo condensado u oligómero de los fenoles y derivados fenólicos anteriores, con preferencia de bajo peso molecular y con no más de 4 grupos fenólicos, obtenidos por ejemplo de modo bien conocido por condensación en medio alcalino con formaldehído. Estos oligómeros se han descrito, por ejemplo, por Carlswell en "Phenoplasts" publicado por Inter Science Publishers, N.-Y. 1950. Estos condensados y fenoles policíclicos existen en el comercio con distintas denominaciones, como se indicará más adelante. En general, estos condensados son de obtención más fácil que los fenoles monocíclicos correspondientes.

20. Como se ha dicho, pueden utilizarse bien fenoles y derivados fenólicos para sustituidos di-orto-metilénicos, o bien añadirles una cierta proporción de fenoles y derivados fenólicos para-sustituidos mo-

25.



nometilénicos, que tienen por efecto reducir el peso molecular medio del precondensado y mejorar las propiedades de solubilidad y de fusibilidad. La proporción preferible es, en general, inferior al 50%. Ventajosamente se elegirá, por una parte, un fenol del tipo I con un sustituyente en para que comprenda por lo menos 4 átomos de carbono y, por otra parte, un fenol del tipo II con un sustituyente en para constituido por un átomo de halógeno o un radical metilo y otro sustituyente que comprenda, ventajosamente átomos de carbono, o un fenol de tipo III con sustituyentes en orto y orto' formados por un radical metilo o un halógeno.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- A título de ejemplos de fenoles para-sustituídos de uno o dos grupos metilénicos activos, pueden citarse, sin limitación, los compuestos siguientes:
- 2-6 dimetilol, 4 terciobutil fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 amil, fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 octil, fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 nonil, fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 bencil, fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 (-2-2 dimetilbencil) fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 dodecil, fenol
 - 2-6 dimetilol, 4 ciclohexil, fenol
 - 2-6 bis clorometil, 4 terciobutil, fenol
 - 2-6 bis dimetilaminometil, 4 terciobutil, fenol
 - 2-6 bis metoximetil, 4 terciobutil, fenol
 - 2-6 bis isopropoximetil, 4 terciobutil, fenol
 - 2-6 bis fenoximetil, 4 terciobutil, fenol
 - 2-6 bis benzotiazol tiometil, 4 octil, fenol



- 2-6 bis metil tiometil, 4 amil, fenol
2 metilol, 4-6 diterciobutil, fenol
2 metilol, 4 metil, 6 terciobutil, fenol
2 metilol, 4 terciobutil, 6 metil, fenol
5. 2 metilol, 4-6 dioctil, fenol
2 metilol, 4-6 dicloro, fenol
2 metilol, 4 cloro, 6 terciobutil, fenol
2 metilol, 3-5 dimetil, 4-6 dicloro, fenol
4 metilol, 2-6 diterciobutil, fenol
10. 4 metilo, 2 metil, 6 terciobutil, fenol
4 metilol, 2-6 dicloro, fenol
4 metilol, 2 cloro, 6 metil, fenol
metileno bis (ortohidroximetil paraclorofenol)
oxi bis (ortohidroximetil para octil fenol)
15. tio bis (ortohidroximetil paraoctil fenol)
hexametileno bis (ortohidroximetil paraclorofenol)
2-2' dihidroxi, 3-5 dimetil, 3' hidroximetil, 5' clo-
rodifenilmetano
2-2' dihidroxi, 3-5-5' tricloro, 4-6 dimetil, 3' hidro-
ximetil, difenil-metano
20. A título de ejemplos de condensados fenóli-
cos comerciales utilizables, pueden mencionarse:
a) 0-0' dimetilol, p-alkil, fenoles:
con, como sustituyente alquílico en para, el radical
terciobutilo:
25. - Superbeckacite 1001, de la Société Reichhol
Chemicals
- Resinas SP 126, SP 134, SP 144 de la Socié-
té Schéneclady
30. con, como sustituyente alquilo en para, el radical



octilo

- Resinas SP 1045 y 1059 de la Société

Schenectady

- Resina Amberol ST 137 de la Société Rohm

5. & Haas.

b) O-O' p.octilo, fenoles: dibromo metilénicos,

- Resinas SP 1055 y SP 1056 de la Société

Schenectady

10. Pueden también citarse: los productos comerciales Durez 22.193 de la Société Hooker Chemicals, Catalin 9273 y 9750 de la Société Catalin Corporation, Ionox 100 (4 metilol, 2-6 diterciobutil fenol) e Ionox 201 (3-5 diterciobutil 4 hidroxibencil éter) de la Société Shell; Ethyl 703 (2-6 diterciobutil, 4 dimetilaminoetil fenol) de la Société Ethyl Corporation.
- 15.

Las enumeraciones anteriores no son limitativas y solamente se han dado como ejemplos de compuestos conocidos utilizables.

20. Puede realizarse la condensación de la primera etapa en masa, sin disolvente. Sin embargo, el empleo de un disolvente homogeneiza facilmente el medio y regulariza la reacción. Puede utilizarse como disolvente un medio hidrocarbonado, disolventes tales como el tolueno, el benceno, etc. Los mejores resultados se obtienen con el tolueno. Debe observarse que los fenoles para-sustituídos no son solubles en el agua cuando el sustituyente es un radical arilo o alquilo que contiene más de 4 átomos de carbono, mientras que son solubles en general en medio hidrocarbo-
- 25.
- 30.



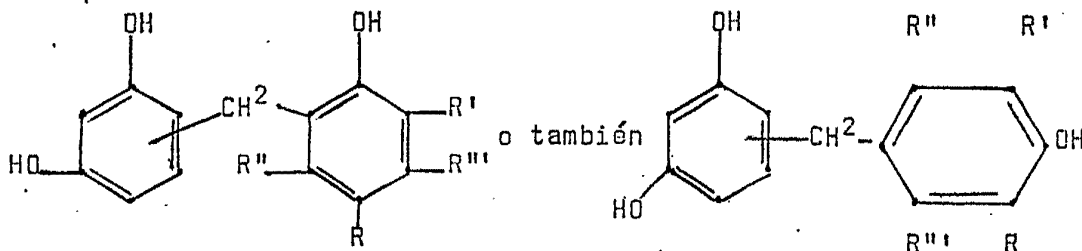
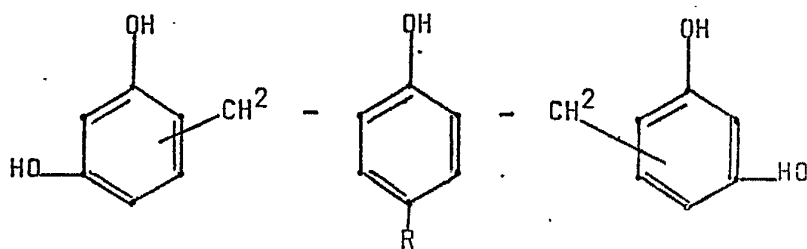
nado, así como sus condensados de bajo peso molecular.

5. Como catalizador ácido puede utilizarse cualquier ácido de Brönstedt o de Lewis. Se utiliza ventajosamente el ácido para tolueno sulfónico, pero podrían usarse también, a título indicativo y no limitativo, los ácidos fenol sulfónicos, los ácidos alquil fosfóricos, BF_3 o sus complejos, el cloruro de aluminio o sus derivados libres o complejos,
10. así como los ácidos minerales tales como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico.

15. La eliminación del agua durante la primera fase es un elemento esencial, y la elección de un medio hidrocarbonado y de un catalizador ácido la facilita. Esta eliminación puede hacerse por arrastre a reflujo, azeotrópico o no, del agua formada.

20. La temperatura a la cual conviene trabajar, se sitúa entre 70 y 200°C y en la práctica, entre 100 y 150°C, según el punto de ebullición del disolvente. En el caso del tolueno, puede operarse a una temperatura de unos 110°C. Se deje continuar la reacción durante un periodo que depende de la temperatura, que está comprendida entre 1h y 24h y que es del orden de 4h a 100-110°C.

25. Tal como se ha dicho, conviene operar con un exceso de resorcina con respecto a los grupos metilénicos activos introducidos, a fin de obtener una reacción cuantitativa que permita llegar en un tiempo del orden de 4 horas aproximadamente, a una solución homogénea de compuestos de fórmulas tales como,
- 30.



Estos compuestos, durante el transcurso de la segunda fase, se disuelven o dispersan en un alcohol, por ejemplo el alcohol isopropílico, o cualquier otro alcohol tal como el alcohol etílico, el alcohol alílico, etc.

5.

La metilolación de los núcleos resorcílicos así sustituidos, se efectúa a una temperatura comprendida entre 30 y 40°C, durante más de 30 minutos, y de preferencia durante 45 a 60 minutos por medio de formaldehído, por ejemplo bajo la forma comercial de una solución acuosa al 30% en peso. La alcalinidad del medio se asegura por medio de una base conveniente, con preferencia sosa o potasa, con exclusión del amoníaco o de compuestos aminados susceptibles de reaccionar con los grupos metilolicos.

10.

15.

Un exceso de formaldehído, empleado a razón de más de un mol, pero de menos de dos moles por mol de resorcina utilizada, mejora la reactividad del precondensado obtenido. Una relación molar próxima a 1,25, proporciona resultados especialmente favorables.

20.



La metilolación de los núcleos resorcílicos en presencia de un alcohol, tiene por efecto mejorar la estabilidad en frío del precondensado, reemplazando una parte de los grupos metilólicos libres por grupos alcoximetilólicos de actividad reducida a la temperatura ambiente pero equivalente en caliente.

5. La segunda fase permite así la fijación de grupos metilólicos o de grupos metilénicos equivalentes sobre los núcleos resorcílicos terminales. El precondensado así obtenido se hace soluble o dispersable en el agua, es fusible a una temperatura inferior a 200°C, y reactivo en caliente. Su peso molecular inferior a 1000 está comprendido, en general, entre 500 y 800. Como antes se indicó, esta segunda fase puede agruparse con la preparación de un precondensado resorcina formaldehído clásico. Sin embargo, es preferible operar, separadamente, la preparación de los dos precondensados.

10. La tercera fase de preparación del encolado, consiste en reunir los distintos constituyentes en solución acuosa, a saber:

15. a) - el precondensado de núcleos resorcílicos metilolados sostenidos por uno o más núcleos fenólicos sustituidos en para,
20. b) - un segundo precondensado resorcina-formaldehído de reactividad reducida,
25. c) - látex

30. El segundo precondensado se obtiene ventajosamente dejando reaccionar la resorcina y el formaldehído durante más de 30 minutos, con preferencia en-



tre 45 y 60 minutos, a una temperatura comprendida entre 30 y 40°C. Se deja que los dos precondensados maduren por lo menos de 15 a 30 minutos a 25°C aproximadamente, antes de reunirlos. Estas disposiciones permiten evitar la presencia de formaldehído libre que no haya tenido tiempo de reaccionar o, por lo menos reduciendo la proporción a trazas.

5.

El segundo precondensado, a causa de un exceso de resorcina con respecto al formaldehído, tiene su reactividad voluntariamente reducida, y ello para acercarse a la del primer precondensado y favorecer la cocondensación ulterior de los dos precondensados y no su condensación separada que resultaría desfavorable y conduciría a fuerzas de adherencia menores del encolado. Una proporción de formaldehído próxima a unos 2/3 de mol por mol de resorcina, proporciona, en general, buenos resultados.

10.

15.

Por lo que se refiere a los látex, se utiliza, con preferencia, una mezcla de látex de terpolímero butadieno, estiroleno, vinil-piridina, de látex de copolímero butadieno-estiroleno, o de látex de polibutadieno o de poliisopreno y, finalmente látex de caucho natural. El terpolímero de butadieno, estiroleno y vinil-piridina, podrá constituir, ventajosamente, del 50 al 100% de los elastómeros presentes, prefiriéndose una proporción próxima al 60% que aporta las ventajas de una mejor compatibilidad de este tipo de elastómero con las resinas, sin el inconveniente de un precio de coste demasiado elevado. La mitad de los otros elastómeros usados podrán

20.

25.

30.



ser latex de caucho natural que ofrece la ventaja de dar al encolado un pegado en crudo.

- Pueden adoptarse diversas precauciones o disposiciones ventajosas. Conviene también desamoni-
zar el látex natural, que podrá estabilizarse, con
5. preferencia, mediante sosa o potasa. El amoniaco po-
dría provocar una condensación prematura de los pre-
condensados fenoplásticos a un estado tridimensional,
por puentes N-trimetileno aminados, durante el seca-
10. do de la fibra encolada. Resulta por el contrario ven-
tajoso el añadir a los precondensados una pequeña can-
tidad de mercaptobenzotiazol, acelerador de vulcaniza-
ción, que favorecerá la covulcanización de los elastó-
meros introducidos en forma de látex en el encolado,
15. por una parte entre sí, y, por otra, con el elástome-
ro al que debe pegarse la fibra. Finalmente, una pe-
queña cantidad de ácido oléico o de oleato de sosa
favorece la dispersión del precondensado de núcleos
fenólicos sustituidos hidrófobos.

20. El empleo de un látex natural estabiliza-
do con potasa o con sosa eventualmente en presencia
de un conservador (pentaclorofenol, por ejemplo),
puede ser ventajoso y evita el estado de la desamo-
nización. Tal es el caso del Revertex Standard con
25. 73% de extracto seco estabilizado con potasa, de la
Société Revertex Ltd.

30. Por lo que se refiere a las proporciones
de los distintos componentes del encolado, éste con-
tiene alrededor de 15 a 20% de extractos secos cons-
tituidos a razón del 25 ± 10% aproximadamente de



los dos precondensados, y de alrededor del 75 \pm 10% de elastómeros (extractos secos de los distintos látex utilizados). En general se emplean proporciones sensiblemente iguales de los dos precondensados: para 100 partes en peso del primer precondensado, se usan, con preferencia, de 50 a 100 partes en peso del segundo, es decir, del precondensado de tipo clásico resorcina formaldehído.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

El procedimiento de acoplamiento de fibras, especialmente de fibras de poliésteres o de poliamidas aromáticas, de acuerdo con este invento, consiste en hacer pasar la fibra por un baño de acoplamiento formado por el encolado y preparado según las indicaciones anteriores, en hacer secar la fibra bajo una corriente de aire caliente, y en someterla a un tratamiento térmico llevándola a una temperatura comprendida entre 210 y 240°C durante un periodo de 10 a 30 segundos, bajo una tensión de 0,5 a 1,5 kg.

El paso de la fibra por un baño de acoplamiento, tiene por objeto el depósito de una película de cola sobre toda su superficie. El secado, tiene por finalidad la eliminación del agua sobrante y el producir un principio de cocondensación de los dos precondensados fenoplásticos. Conviene sin embargo evitar que esta condensación se prolongue demasiado. Para ello, el resultado es tanto mejor cuanto mas reducida sea la temperatura de trabajo, incluso si se precisa una ventilación más enérgica y de mayor duración. En cualquier caso, es preferible no rebasar una temperatura de 100°C ni eliminar más del 95% del



agua contenida en el encolado.

5. El tratamiento térmico tiene por objeto facilitar la migración de los núcleos fenólicos sustituidos en la fibra y producir la reticulación parcial de los distintos elementos resinosos del encolado. La fibra así tratada presenta una película adherente susceptible de covulcanizar con un polímero o un elastómero insaturado. Se obtiene en ensayo U, después de la vulcanización del elastómero de recubrimiento, fuerzas de adherencia del orden de 30 a 40 kg o más con respecto al centímetro cuadrado de superficie lateral del hilo asimilado a un cilindro.

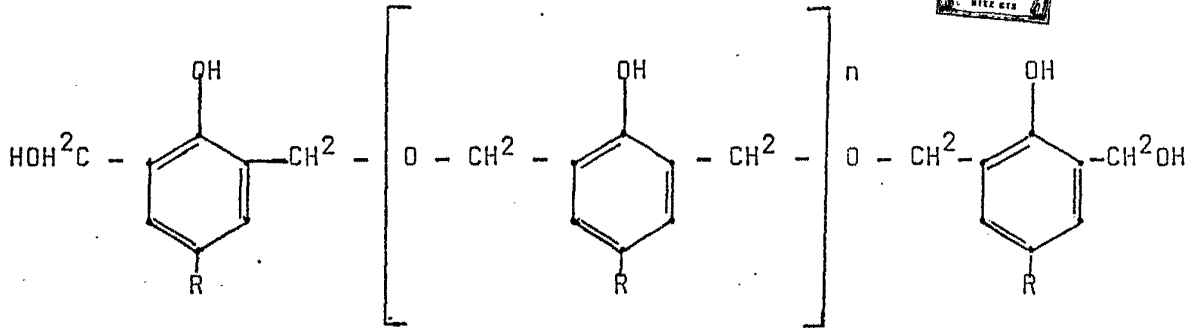
10. Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, dados a título de casos particulares de utilización de la invención, pero que no son limitativos.

Ejemplo 1

20. a) - Se ponen en reacción en un matraz coronado por una columna de destilación, que comprende un evaporador, un refrigerante condensador y un separador, y en el que se han introducido 150 cc de tolueno:

- 15 g de resina Amberol ST 137
- 30 g de resorcina
- 25. - 0,2 g de ácido paratolueno-sulfónico,

La resina Amberol ST 137 es p-octi fenol dimetilolado parcialmente condensado, de fórmula media



5.

siendo R el radical octilo y n un número igual a 1 ó 2 y, por término medio a 1,5 aproximadamente.

Esta resina, bajo el efecto de un catalizador ácido se comporta como p.octil fenol dimetilolado.

10.

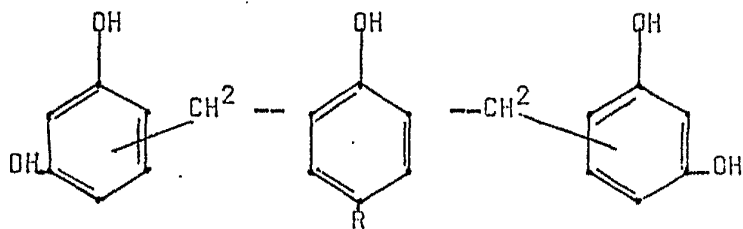
La cantidad de resorcina es sensiblemente superior a la cantidad correspondiente a 2 moléculas, por núcleo fenólico contenido en la resina.

15.

La reacción se realiza a la temperatura de ebullición del tolueno (110°C aproximadamente). Los vapores de tolueno y de agua de condensación se arrastran, luego se condensan en un refrigerante y se reúnen en un recipiente en el que el tolueno y el agua se separan por decantación. La reacción se continua hasta que deja de recogerse agua. La reacción está entonces terminada y el matraz contiene, entonces,

20.

además de la resorcina libre y del tolueno, un compuesto de fórmula,



(R= radical octilo)



5. b) - Se destila el tolueno y se disuelven el derivado fenólico de núcleos resorcílicos terminales y el exceso de resorcina en 45 cm³ de alcohol isopropílico. Se añaden 45 cm³ de una solución normal de sosa en agua, y 25 cm³ de una solución acuosa de formaldehído al 30% en peso (o sea aproximadamente 8 g de formaldehído). Se deja condensar durante 45 minutos a 30°C.

10. c) - Simultáneamente, se hacen condensar por separado, 30 g de resorcina en 45 cm³ de alcohol isopropílico y en presencia de 20 cm³ de la misma solución de sosa y de 21 cm³ de la misma solución de formaldehído (o sea, aproximadamente 6,7 g de formaldehído), esto durante 45 minutos a una temperatura mantenida entre 35 y 30°C.

15. d) - Los dos condensados obtenidos durante las operaciones descritas en los párrafos b) y c) anteriores, se mezclan después de haber experimentado una post-condensación de 15 minutos a 25°C. A continuación se añaden 1,6 g de ácido oléico y 0,78 g de mercaptobenzotiazol diluidos en 450 cc de agua. Se añaden también los látex siguientes:

20. - 315 cm³ de látex de terpolímero butadieno, estiroleno, vinil-piridina, designada con la denominación GEN-TAC y fabricado por la Societé General Tire, con un contenido del 40% en peso de elastómero seco.

25. - 150 cm³ de una mezcla de látex con 30% en peso de elastómeros secos, mitad de látex SDR 2108 y mitad de látex de caucho natural previamente desamoniado, estos látex se llevan a un contenido del 30%

30.



por adición de agua y, por litro de látex, de 37 cm³ de sosa al 4%

- 30 cm³ de un látex de polibutadieno tipo 2004 al 59% en peso de elastómero seco, (por ejemplo, el látex FRS 2004 de la Sociéte Firestone).

5.

Se completa con agua hasta 1425 cm³ y así se obtiene una solución que contiene, disueltos en unos 1150 g de agua, alrededor de 275 g de productos secos de los cuales 190 g, elastómeros y 80 g de derivados fenólicos. Esta solución forma un encolado que se somete a ensayos del modo siguiente:

10.

Se toman cables de 1680 x 2 de poliéster del tipo "Dacron 68" suministrados por la Sociéte Du Pont de Nemours. Se sumergen en el encolado durante algunos segundos. Se secan enseguida durante 0,5 a 1 minuto, por medio de una corriente de aire a 100°C. Finalmente los cables se tratan bajo una tensión de 1 kg durante 20 segundos, bien a una temperatura de 217°C en tunel ventilado, o bien a una temperatura de 230°C en lecho fluidizado. Los cables

15.

así tratados, se someten luego al ensayo U: los dos extremos de un bucle de cable se aprisionan en un elastómero que se vulcaniza a presión (por ejemplo durante 20 minutos a 170°C). Se mide a continuación

20.

la fuerza necesaria para arrancar el cable tirando del bucle y relacionando esta fuerza a 1 cm², dividiéndola por la superficie del cable en contacto con elastómero (suponiendo esta superficie perfectamente cilíndrica), lo cual da la fuerza de adherencia.

25.

30.



cia.

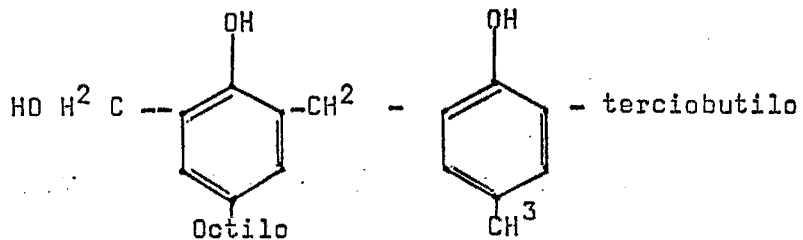
Las mediciones realizadas han proporcionado los resultados siguientes:

	Tratamiento térmico a	217°C	230°C
5.	Acoplamiento sobre polibutadieno	25 kg	30 kg
	Acoplamiento sobre caucho natural	31 kg	32 kg

Ejemplo 2

Se reproduce el ejemplo 1 con la sola diferencia de que utiliza en la primera fase, con 15 g de resina Amberol ST 137, 2 g de terciobutil-paracresol y 28 g de resorcina. El terciobutil paracresol, bajo la acción del catalizador ácido, reacciona con una fracción de la resina Amberol ST 137 dando un derivado del tipo difenil-metano monoetilalado de fórmula:

15.



20.

La resorcina se condensa sobre este compuesto y el resto de p.octil fenol dimetilado. Las fases descritas en los párrafos b, c, d anteriores se realizan a continuación como en el ejemplo 1.

Las fuerzas de adherencia encontradas, son:

25.	Tratamiento térmico a	217°C	230°C
	Acoplamiento sobre polibutadieno	29 kg	32 kg
	Acoplamiento sobre caucho natural	34 kg	39 kg

El empleo simultáneo de derivados fenólicos mono y dimetilénicos, proporciona por tanto un aumento apreciable de adherencia.

30.



Si en lugar de terciobutil paracresol, se utiliza el terciobutil metacresol, las adherencias se reducen de 1 a 4 kg.

Ejemplo 3

5. Se reproduce el ejemplo 1, trabajando en benceno en lugar de hacerlo en tolueno. La reacción es más lenta.

10. La fuerza de adherencia, después de tratamiento de la fibra a 230°C, es de 28 kg sobre el polibutadieno y de 35 kg sobre el caucho natural.

Ejemplo 4

15. Se reproduce el ejemplo 1 pero utilizando, en lugar de una resina de condensación del p.octil-fenol, una resina de condensación del p.terciobutil-fenol. Para ello se emplean 15 g de resina Schenectady SP 134, en lugar de la misma cantidad de Amberol ST 137, todas las demás condiciones permanecen inalteradas. Las fuerzas de adherencia obtenidas son:

	Tratamiento térmico a	217°C	230°C
20.	Acoplamiento sobre polibutadieno	21 kg	28 kg
	Acoplamiento sobre caucho natural	33 kg	41 kg

La sustitución por el radical terciobutilo del radical octilo, como parasustituyente, lleva a resultados análogos.

Ejemplo 5

25. Se reproduce el ejemplo 2 pero modificando la proporción de formaldehido. Para ello se utiliza en la fase descrita en el párrafo c) del ejemplo 1, 12 cm³ de solución de sosa, en lugar 20, y 18 cm³ de solución de formaldehido en lugar de 21.

30.



Las fuerzas de adherencia obtenidas, son:

Tratamiento térmico a	217°C	230°C
Acoplamiento sobre polibutadieno	27 kg	32 kg
Acoplamiento sobre caucho natural	32 kg	46 kg

5. La proporción de formaldehído puede hacerse variar entre límites bastante grandes.

Ejemplo 6

10. Se reproduce el ejemplo 2 pero se realiza la condensación de las dos resinas descritas en los párrafos b) y c) del ejemplo 1, durante 45 minutos a una temperatura de 40°C en lugar de 30°C. Además, se prolonga la post-condensación (párrafo d) a 25°C durante 45 minutos en lugar de 15. Así se asegura que no exista formaldehído libre.

15. Se obtiene una sensible mejora de la adherencia:

Tratamiento térmico a	217°C	230°C
Acoplamiento sobre polibutadieno	30-31 kg	39-42 kg
Acoplamiento sobre caucho natural	32-34 kg	42-44 kg

20. Por el contrario, si en lugar de dejar que el formaldehído reaccione por completo, se difiere la adición de una fracción del formaldehído, por ejemplo 10% de la cantidad total, hasta el momento de añadir los látex, se comprueba una sensible disminución de la adherencia, que en este caso no rebasa los 25-27 kg en el polibutadieno, ni aún tratando la fibra a 230°C.

25.

Ejemplo 7

30. Se reproduce el ejemplo 6, pero sustituyendo la resina Amberol ST 137 resultante de una con-



densación de p-octil fenol, por una cantidad equivalente de p-metil fenol dimetilolado.

Se comprueba una disminución apreciable de la adherencia:

5.	Tratamiento térmico a	217°C	230°C
	Acoplamiento sobre polibutadieno	14	16
	Acoplamiento sobre caucho natural	27	31

Este ejemplo ha de cotejarse con los ejemplos 1, 2 y 4. Se observa que en general no es ventajoso utilizar para los fenoles con dos grupos metilénicos activos, un sustituyente en para que contenga un número muy reducido de átomos de carbono. Es preferible que el sustituyente contenga como mínimo 4 átomos de carbono y sea un radical terciobutili u octilo, y no un radical metilo.

Ejemplo 8

Se reproduce el ejemplo 6, pero sustituyendo el terciobutili para-cresol por xilenol 2,4 o 2,6.

La adherencia obtenida, es la siguiente:

20.	Tratamiento térmico a	217°C	230°C
	Acoplamiento sobre polibutadieno	23-27 kg	34-38 kg
	Acoplamiento sobre caucho natural	27-29 kg	37-40 kg

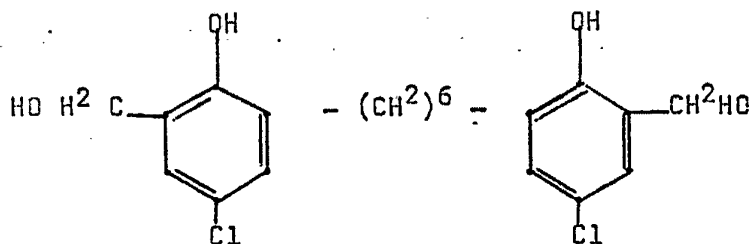
Se observa que las fuerzas de adherencia son de 10 a 15% menores que en el caso del ejemplo 6: entre los fenoles que presentan dos sustituyentes alquilo y una sola posición reactiva, los más ventajosos son aquellos en los que por lo menos uno de los sustituyentes es un radical que comprende más átomos de carbono que el radical metilo.

Ejemplo 9

30.



5. En el mismo aparato del Ejemplo 1, se disuelven, en 150 cm³ de tolueno, 0,1 mole de hexanodiol (11,8 g) y 0,2 mole de paraclorofenol (25,7 g) en presencia de 1 g de ácido paratolueno sulfónico. Se eleva a la temperatura de ebullición del tolueno y se deja reaccionar hasta la eliminación del agua de condensación (3,6 g). Se destila entonces el tolueno y se obtienen 33,9 g aproximadamente de un derivado fenólico, el 1-1' dihidroxi 2-2' hexametileno-4-4' diclorobisfenilo. Se metilola este derivado fenólico haciéndole reaccionar durante 48 horas aproximadamente, en medio acuoso y alcalino, con 0,2 moles de formaldehído (6 g) a una temperatura de 35° aproximadamente. Se precipita a continuación con ácido acético y se obtiene 1-1' dihidroxi 2-2' hexametileno, 4-4' dicloro, 6-6' dimetilol, bisfenilo, de fórmula
- 10.
- 15.



25. Siempre en el mismo matraz del ejemplo 1, en el que se han colocado 150 cm³ de tolueno, se disuelvan:

- 17 g del derivado fenólico anterior
- 2 g de terciobutil-paracresol
- 28 g de resorcina
- 0,2 g de ácido paratolueno sulfónico.

30. Después de la condensación con eliminación

26 FEB



5. del agua de condensación y después de la destilación del tolueno, se obtiene un derivado fenólico con núcleos resorcílicos terminales mezclado con resorcina libre, que se disuelve en 45 cm³ de alcohol isopropílico. Se añaden 45 cm³ de una solución normal de sosa en el agua y 25 cm³ de una solución acuosa de formaldehído al 30% en peso. Se deja condensar durante 45 minutos a 40°C.

10. Por otra parte, se hacen condensar separadamente 30 g de resorcina en 45 cm³ de alcohol isopropílico y 21 cm³ de la misma solución de formaldehído, en presencia de 20 cm³ de solución normal de sosa, durante 45 minutos a 40°C.

15. Los dos condensados obtenidos se mezclan y se someten a una post-condensación de 45 minutos a 25°C para reducir el formaldehído al estado de trazas. Se añaden entonces 1,6 g de ácido oléico y 0,78 g de mercaptobenzotiazol diluidos en 450 cm³ de agua. Finalmente se agregan los mismos látex que en el ejemplo 1.

20. En los ensayos en U, el encolado así preparado proporciona los resultados siguientes.

Tratamiento térmico a	217°C	230°C
Acoplamiento sobre polibutadieno	25 kg	33 kg
Acoplamiento sobre caucho natural	32 kg	42 kg

25. Ejemplo 10

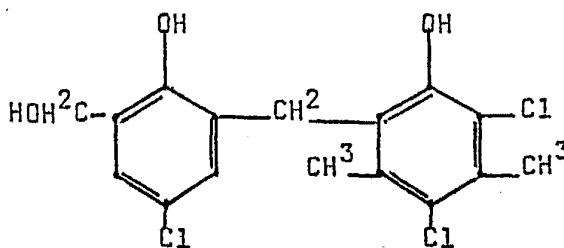
En el mismo tipo de matraz anterior, que contiene 150 cm³ de tolueno, se disuelven:

- 7,5 g de orto'bis metilol paraclorofenol
- 8 g de diclorometaxilenol
- 30. - 0,2 g de ácido paratolueno sulfónico.



Se eleva a la temperatura de ebullición del tolueno y se deja reaccionar hasta la eliminación del agua de condensación. Se obtienen entonces, disueltos en el tolueno, 15 g de 2,2' dihidroxi 3-5-5' triclora 4-6 dimetil 3' hidroximetil difenil metano, de fórmula,

5.



Se añaden entonces 10 g de resorcina y se prosigue la condensación hasta la eliminación total de agua de condensación.

15.

Como en el ejemplo 9, se pasa entonces a medio hidroalcohólico, disolviendo el producto obtenido en 45 cm³ de alcohol isopropílico. Se agregan 45 cm³ de solución normal de sosa y luego 25 cm³ de solución de formaldehído al 30%. Se deja condensar 45 minutos a 40°C.

20.

Por otra parte se condensan 45 g de resorcina y 27 cm³ de la misma solución de formaldehído, durante 45 minutos a 40°C.

25.

Los dos precondensados se mezclan a continuación, y la preparación del producto de acoplamiento se prosigue exactamente como en el ejemplo 9..

Las adherencias obtenidas mediante el encolado así preparado, son por lo menos iguales a las del ejemplo 9.

30.

Ejemplo 11



Se utiliza el encolado del ejemplo 6 con fibras de poliamidas aromáticas. Para ello se utilizan cables de "Nomex" de la Société Du Pont de Nemours.

5. Se obtienen fuerzas de adherencia de 30 a 35 kg sobre polibutadieno, después de tratamiento térmico a 217  C y 35 a 37 kg después de tratamiento térmico a 230  C.

Las mismas fibras se adhieren muy mal con encolado clásico del tipo resorcina/formaldehido.

10. - N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 26 de Febrero de 1968, bajo el número PV.141.324, acogiendo por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ENCOLADO"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1a.- Procedimiento para la preparación de un encolado, para el acoplamiento a polímeros insaturados, de fibras, hilos o cables de materia artificial o sintética y especialmente de poliamida aromática o de poliéster, caracterizado porque comprende

30.



- en una primera etapa, en hacer condensar con resorcina, preferentemente en medio hidrocarbonado y en presencia de un catalizador ácido pero con eliminación del agua -o del hidruro- formada a medida de su formación, uno o varios fenoles o derivados fenólicos sustituidos en para y que contengan en orto y orto' dos grupos metilénicos activos, por ejemplo metilólicos, o también un condensado soluble o dispersable en medio hidrocarbonado de dichos fenoles o derivados fenólicos; la resorcina, con preferencia, está en exceso con respecto a los grupos metilénicos activos, la condensación así realizada permite obtener una solución homogénea de compuestos que comprenden cada uno dos núcleos resorcílicos terminales condensados en uno o varios núcleos fenólicos para-sustituidos orto-metilénicos; en una segunda etapa, en hacer condensar con formaldehído en medio alcalino acuoso y con preferencia hidroalcohólico, los compuestos obtenidos durante la primera etapa, con una proporción de formaldehído comprendida entre una y dos moles por mol de resorcina utilizada en la preparación de dichos compuestos, la condensación así realizada permite obtener un precondensado con grupos terminales resorcil-metilólicos soluble o dispersable en el agua, fusible a temperatura relativamente baja y reactivo en caliente; en una tercera etapa, en disolver en el agua o en dispersar en una emulsión acuosa dicho precondensado en presencia de una parte de otro precondensado de resorcina y de formaldehído preparado con preferencia en medio hidroalcohólico a partir de media a una mol de for-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



maldehido por mol de resorcina, y por otra parte de uno o varios látex de polímeros insaturados.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hacen condensar con resorcina, durante la primera etapa, al mismo tiempo que un fenol o derivado fenólico, parasustituído bis ortometilénico, un fenol o derivado fenólico para sustituido monometilénico cuyo grupo metilénico se encuentra en orto o en para y, con preferencia, en orto.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se sustituye un fenol o derivado fenólico para sustituido monometílico, cuyo grupo metilénico se halla en orto o en parasustituido bis-ortometilénico.

15. 4ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustituyente en para del fenol bis-ortometilénico es un radical que tiene por lo menos 4 átomos de carbono, o en el que uno de los sustituyentes de los fenoles bisustituídos es un radical que contiene como mínimo 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el núcleo del derivado fenólico bi-reactivo, es un para terciófenol o un para octil fenol y el núcleo del derivado fenólico mono-reactivo es un terciobutilcresol o un terciobutil clorofenol.

25. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el formaldehido se condensa a una temperatura comprendida entre
30.



30 y 40°C durante más de 30 minutos, con preferencia entre 45 y 60 minutos y la condensación va seguida por una post-condensación de 15 a 60 minutos a 25°C aproximadamente, antes de añadir los látex.

5. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utilizan cantidades prácticamente iguales de resorcina en los dos precondensados.

10. 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utilizan, para 100 partes en peso del precondensado previsto en las etapas primera y segunda de 50 a 100 partes en peso del precondensado resorcina-formaldehído.

15. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque un terpolímero de butadieno, estirolo y vinil piridina constituye del 50 al 100% de los polímeros insaturados de los látex empleados.

20. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se emplea también un látex de caucho natural desamonizado o no amonizado.

25. 11ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se introduce, al mismo tiempo que los látex, un acelerador de vulcanización, por ejemplo mercaptobenzotiazol.

17 NOV 1970
RECEIVED
MICH
MICH
MICH

12ª.- Procedimiento para la preparación de un encolado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 NOV. 1970

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin)

A. GOMEZ ACEBO Y MOLIN
Firmado: F. Hernández Ruiz

