



ESPAÑA

(19) ES	(11) NOMBRE 457100	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 22-3-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 669.434	(32) FECHA 22-3-76	(33) PAIS Estados Unidos
---	-----------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE P-ALQUILFENOL.

(71) SOLICITANTE (S)
ASHLAND OIL, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 391, Ashland, Kentucky 41101 Estados Unidos

(72) INVENTOR (ES)
Elsworth J. Weaver y James N. Mitchell, ambos de nacionalidad estadounidense los cuales han cedido sus derechos a la compañía solicitante.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se comunica pegajosidad a los elastómeros no vulcanizados
mediante la inclusión del producto de reacción entre un pro-
ducto de condensación de alquilfenol-formaldehido con una
5 N-metilolamina terciaria. Además de comunicar pegajosidad al
elastómero, el dotador de pegajosidad de esta invención no
interfiere con el desarrollo de la adhesión del elastómero a
las fibras reforzantes sino que suele potenciarlo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Durante la fabricación de artículos de caucho, es
común que las láminas calandradas no vulcanizadas sean estra-
tificadas para obtener la configuración estructural deseada.
Esta técnica de construcción de capas de elastómero no vul-
canizado se utiliza ampliamente en la industria de la cons-
15 trucción de neumáticos pero también encuentra aplicación en
la manufactura de otros artículos de caucho tales como artícu-
los mecánicos y mangueras. Para que los compuestos no vulcani-
zados posean la necesaria estabilidad mecánica durante la ma-
nipulación y el almacenamiento, los materiales elastoméricos
20 deben tener una pegajosidad suficiente para que se conserve
la configuración deseada durante la operación de vulcaniza-
ción. Esta pegajosidad es la capacidad de un elastómero no
vulcanizado de adherirse a sí mismo o a otro elastómero que
también posea pegajosidad. Esta propiedad adhesiva, conoci-
25 da como "pegajosidad de construcción" desempeña un papel impor-
tante en la producción de artículos de caucho. En la manufac-
tura de neumáticos, "la pegajosidad de construcción" mantiene
unidos el forro interno, las pestañas, las capas, los flan-
cos y la banda de rodamiento antes de la vulcanización.

30 El caucho natural tiene la ventaja de poseer sufi-

1 ciente pegajosidad sin necesidad de añadir resinas dotadoras
de pegajosidad. Sin embargo, los cauchos sintéticos carecen
de esta pegajosidad de construcción y es necesario utilizar
5 modificadores resinosos para obtener la pegajosidad requeri-
da para la fabricación. Sin embargo, no es desusado añadir
dotadores de pegajosidad al caucho natural o a las mezclas
de caucho natural y sintético para favorecer la retención de
la pegajosidad durante el almacenamiento y calandrado del ma-
terial no vulcanizado. Los dotadores de pegajosidad también
10 proporcionan beneficios secundarios reduciendo la viscosidad
de la mezcla y también funcionando como plastificantes.

 Como dotadores de pegajosidad al caucho se utilizan
varios tipos diferentes de materiales. Entre estos se encuen-
tran las resinas hidrocarburadas preparadas a partir de mate-
15 riales de alimentación derivados principalmente del craqueo
del petróleo y de las operaciones del alquitrán de hulla. Las
resinas hidrocarburadas del tipo alifático y aromáticos se pro-
ducen fundamentalmente a partir de corrientes derivadas del
petróleo. Mientras que las resinas de cumarona-indeno derivan
20 del alquitrán de hulla, también se preparan resinas similares
de fuentes de petróleo. También se utilizan como dotadores de
pegajosidad al caucho los politerpenos, los terpenofenólicos,
la resina de madera y los derivados de resina de madera, las
resinas de alquilfenol-aldehído, las resinas de alquilfenol-
25 acetileno, el caucho natural y el caucho regenerado.

 Las resinas hidrocarburadas son en general más ba-
ratas que las fenólicas pero requieren el uso de hasta una can-
30 tidad triple para conseguir una pegajosidad equivalente, sien-
do adversamente afectada la retención de la pegajosidad. Como
los dotadores de pegajosidad que permanecen en el artículo de

1 caucho fabricado pueden presentar tendencia a estropear las
propiedades del caucho, se utilizan ventajosamente las re-
sinas fenólicas debido a la menor proporción requerida. Sin
5 embargo, los dotadores de pegajosidad fenólicos tienen ten-
dencia a reducir la adhesión del caucho a los alambres o a
otras fibras reforzantes. Por esta razón, algunas veces se
utilizan resinas hidrocarbурadas incluso aunque se necesitan
porcentajes más altos, cuando la adhesión del caucho a los
10 materiales reforzantes constituye un factor crítico. Esta
invención proporciona dotadores de pegajosidad fenólicos de
eficacia conveniente y sin ningún efecto adverso sobre la
adhesión caucho-fibra.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a un dotador de pegajo-
sidad para elastómeros no vulcanizados, constituido por un
producto de condensación de alquilfenol-formaldehído con gru-
pos aminometileno en el anillo fenólico. Estos compuestos se
preparan por reacción de la correspondiente resina de alquil-
fenol-formaldehído con una N-metilolamina terciaria seleccio-
20 nada entre el grupo formado por N-metilolmorfolina y N-me-
tanol-dialcanolaminas.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 Las resinas de fenol-formaldehído normalmente uti-
lizadas para comunicar pegajosidad a los elastómeros son del
tipo soluble en aceite, no termo-reactivo, preparadas por
reacción catalizada por ácidos de un alquilfenol para-susti-
tuido con un formaldehído. La estructura de un polímero de
este tipo se cree que es aproximadamente la indicada en la
30 Figura I:

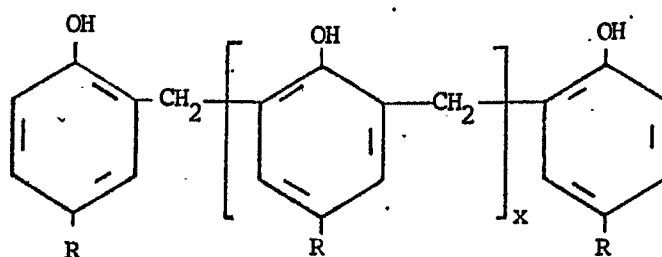


figura I

La compatibilidad de la resina es espectacularmente afectada por el peso molecular (valor de x) y por el grupo R en la posición para. Estos polímeros no reactivos permanecen relativamente inalterados a las temperaturas de vulcanización.

10

Por otra parte, las resinas de alquifenol-formaldehído termo-reactivas presentan tendencia a polimerizarse más y pueden conducir a aglomeraciones de polímeros termo-endurecibles frágiles, que dan lugar a un enrigdecimiento del caucho, con el consiguiente efecto perjudicial sobre el módulo y la resistencia a la tracción. Estos polímeros termo-reactivos presentan estructuras aproximadamente como las mostradas en la Figura II:

15

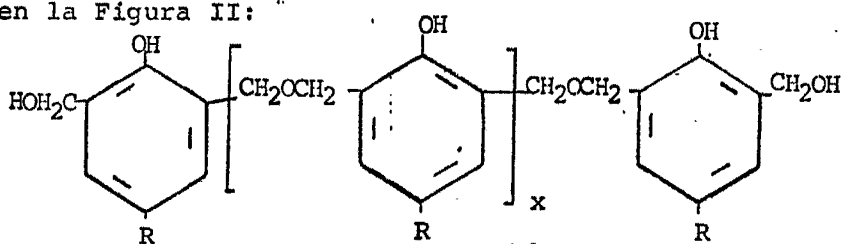


Figura II

La reacción de aminas primarias y secundarias con formaldehído y compuestos que contienen hidrógeno activo (reacción de Mannich) ha sido ampliamente estudiada (Organic Reactions, Wiley, vol. 1, Cap. 10, pág. 303). Esta invención está relacionada con la reacción de Mannich solamente en cuanto que se aplica a los fenoles (específicamente a los p-alquifenoles) y morfolina o di-2-hidroxialquilaminas. En las pa-

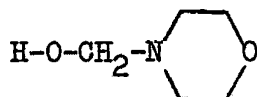
25
30

1 tentes estadounidenses 2.040.039 y 2.040.040 se describe la
 facilidad de la condensación del fenol alquilado, formaldehí
 do y morfolina para formar los correspondientes morfolinome-
 tilenfenoles. En la patente estadounidense 3.001.999 se des-
 5 cribe la reacción de p-alkilfenol con formaldehido y amins,
 incluida la morfolina. Las patentes estadounidenses 3.173.951
 y 2.997.445 describen la aminoalquilación de dialquilfenoles;
 la patente alemana 2.320.536 describe la aminoalquilación
 empleando dietanolamina.

10 Hemos encontrado que los alquilfenoles terminados en
 aminometileno y sus polímeros, cuando el grupo amina es mor-
 folina o una dietanolamina, comunican buenas propiedades de
 pegajosidad al caucho no vulcanizado y, lo que es más impor-
 tante, proporcionan buena retención de la pegajosidad y tam-
 15 poco disminuyen, y habitualmente aumentan, la adhesión del
 caucho a las fibras reforzantes.

Los compuestos dotadores de pegajosidad de esta inven-
 ción pueden ser preparados por reacción de un producto de con-
 densación de p-alkilfenol-aldehído que tiene las posiciones
 20 orto sin sustituir con una N-metilol-amina seleccionada del
 grupo que consiste en N-metilolmorfolina y N-metilol-dialca-
 nolamina.

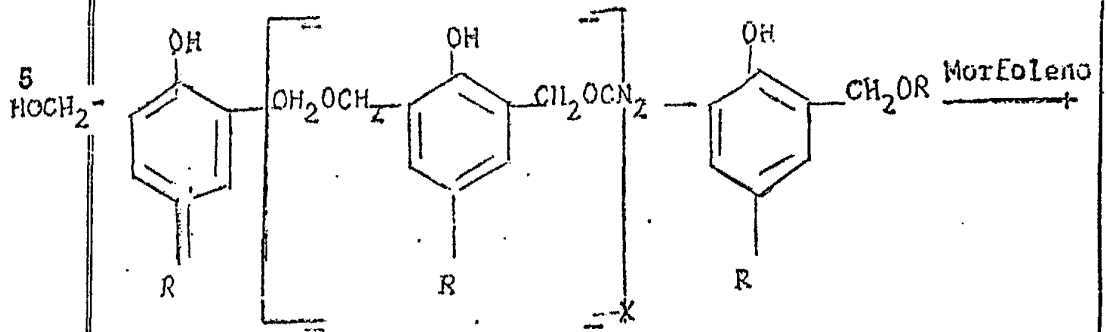
Alternativamente, el dotador de pegajosidad puede pre-
 pararse por condensación de N-metilolmorofilina:



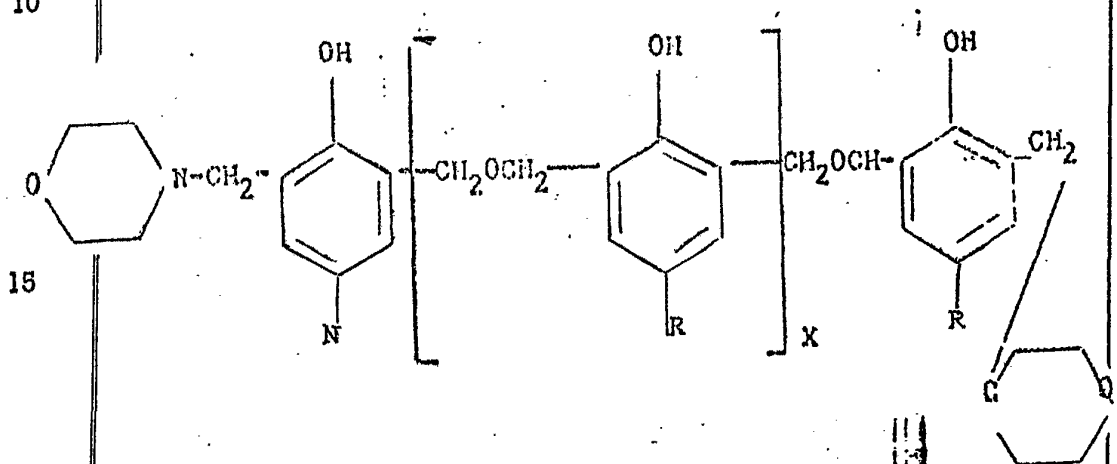
(que puede prepararse, a su vez, por reacción entre formalde-
 hído y morfolina) y un compuesto fenólico que tiene libres
 las posiciones orto respecto a los grupos hidroxilo fenólicos.
 30 Resultan compuestos similares a los productos mostrados en la

1 figura III o en la figura IV:

FIGURA III



10



15

FIGURA IV

20

y estos compuestos muestran las propiedades de pegajosidad mejoradas de esta invención.

25

El componente fenólico de los compuestos de esta invención es un hidroxibenceno difuncional, con un sustituyente alquilo en la posición para que contienen de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono.

30

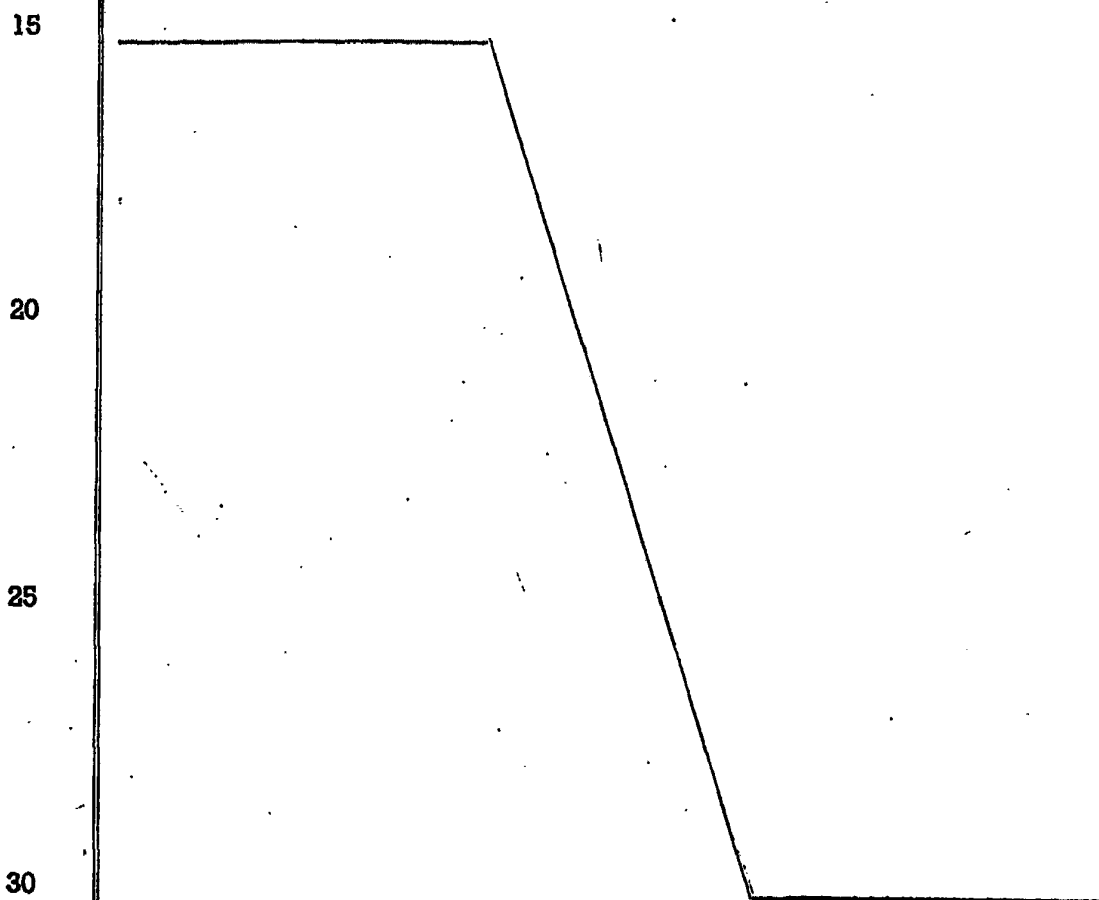
Los fenoles con sustituyentes adicionales en la posición meta pueden funcionar pero no son los preferidos. El procedimiento de alquilación utilizado para preparar los alquilfenoles se lleva a cabo habitualmente con catalizadores ácidos, empleando cantidades equimoleculares de fenol y de agente

1 alquilante pero normalmente una parte (2-5 %) de la alquila
ción tiene lugar en la posición orto sin afectar perjudicial
mente al comportamiento del dotador de pegajosidad. La pre-
sencia de una pequeña cantidad de dialquilfenol, obtenido
5 empleando una cantidad superior a la estequiométrica de agen-
te alquilante, en algunos casos conduce a una adhesión y a
unos valores de la pegajosidad superiores a los esperados.
Los agentes alquilantes típicos son di-isobutileno (octilfe-
nol), tripropileno (nonilfenol) y tetrapropileno (dodecilfe-
10 nol). Las aminas utilizadas para preparar la resina dotado-
ra de pegajosidad de esta invención son la morfolina y las
aminas que pueden ser deshidratadas a morfolina, tales como
dietanolamina y di-2-hidroxi-propilamina.

15 La relación molar de alquilfenol/formaldehído/ami-
na puede variar entre amplios límites. En un extremo del es-
pectro estaría el 2,6-diaminometilen-4-alquilfenol con una
relación molar de 1/2/2. En el otro extremo sería una rela-
ción de alquilfenol/formaldehído/amina de 100/140/2. La re-
lación seleccionada depende, entre otros factores, de: (1)
20 las propiedades físicas de la resina que se desean para una
manipulación sencilla de la resina y del caucho dotado de
pegajosidad, (2) el punto de fusión deseado y (3) las limi-
taciones de precio de coste. Así, aunque las composiciones
líquidas son eficaces, hemos encontrado que los dotadores
25 de pegajosidad preferidos tienen unos puntos de ablandamien-
to comprendidos entre 85 y 135°C y todavía mejor entre 95 y
120°C. Las condiciones de reacción para la condensación de
fenol-formaldehído también afectan a la relación, ya que las
condiciones básicas suelen aumentar la cantidad de ligandos
30 éter bencílico, aumentando así el formaldehído requerido.

1 Esta invención comprende todos estos productos de condensa-
ción de p-alquilfenol-formaldehído con grupos morfolino-me-
tileno terminales, cuando estos materiales se utilizan para
mejorar la pegajosidad del caucho no vulcanizado y para man-
5 tener la resistencia de adhesión de la unión de caucho a fi-
bra reforzante.

La Tabla I contiene las diversas resinas prepara-
das y evaluadas. Los Ejemplos 1 a 4 son tipos normales de
resinas dotadoras de pegajosidad comerciales. Los Ejemplos
10 5 a 7 han sido modificados con poliaminas, dando resinas que
no producen una mejora significativa de la adhesión y son
perjudiciales para la retención de la pegajosidad. Los Ejem-
plos 8 a 14 indican la preparación de los compuestos de es-
ta invención, a base de morfolina y dietanolamina.



1 La receta para el material de caucho utilizado en estas evaluaciones es la siguiente:

5 Hoja ahumada n° 1 - 40 partes.- Hojas ahumadas nervadas n°1 , una calidad de caucho natural (descrita en Vanderbilt Rubber Handbook, edición 1968) que deben estar secas, limpias, exentas de manchas, de material resinoso, de arena, de embalaje sucio o de cualquier otra materia extraña. Las hojas ahumadas nervadas están constituidas por hojas de caucho coagulado, apropiadamente secadas y ahumadas y no pueden contener cortaduras, desperdicios, hojas espumosas, hojas débiles, calentadas o quemadas. No son permisibles las hojas secadas al aire o lisas.

10 SBR 1502 - 40 partes.- Caucho de estireno-butadieno normal que contiene 23,5 % de estireno combinado y una viscosidad Mooney nominal (ML 1 + 4) a 212°F (100°C) de 52. Es no manchadizo y se prepara empleando un emulgente del tipo de ácido graso-ácido resínico y es un SBR no pigmentado, polimerizado en frío, normal.

15 Cis-1,4-polibutadieno - 20 partes.- Homopolímero de butadieno de alto contenido en forma cis-1,4. El Budene 501 (Goodyear) es una goma polimerizada en solución, no manchadiza, con una viscosidad Mooney (ML 1 + 4) a 212°F (100°C) de 45-55. El contenido en forma cis es aproximadamente del 93 %.

20 N 660 - 45 partes por 100 de resina (PCR) - GPF (horno de aplicación general).- Un negro de humo de calidad para carcasa con un diámetro de partícula de unos 62 nanómetros, una absorción DPB de 0,91 cm³/g, un índice de yodo ASTM igual a 36 y una densidad aparente de 26 libras/pie³

25

30

1 (0,70 g/cm³).

5 Circo Light 9 PCR - RPO (Rubber Process Oil - Aceite de transformación del caucho).- Similar al aceite ASTM #3, un aceite de tipo nafténico con una viscosidad SUS de 156 a 100°F (37,8°C), un peso específico de 0,922 a 60°F (15,5°C), un peso molecular de 330 aproximadamente y un punto de anilina de 157°F (69°C). Índice de viscosidad intermedio entre el de los aceites parafínicos y aromáticos, manufacturado por Sun Oil Co.

10 Santoflex 13 -1,9 PCR.- Antiozonizante manufacturado por Monsanto.

Azufre insoluble 60 - 2,75 PCR.- Agente vulcanizante manufacturado por Monsanto.

15 Santocure - 0,9 PCR.- Acelerante de acción retardada, Monsanto.

Santogard PVI - 0,25 PCR.- Inhibidor de prevulcanización, Monsanto.

20 Dotador de pegajosidad - 3 PCR - El control de las Tablas II y III no contiene ninguna resina dotadora de pegajosidad.

25 Formulación del caucho.- La mezcla de caucho se prepara en dos etapas. La primera etapa implica la mezcla de todos los ingredientes excepto los agentes vulcanizantes (azufre, Santocure y Santogard PVI) en un mezclador Banbury durante un total de 5-6 minutos a 330°F (166°C). Los agentes vulcanizantes se agregan en la etapa 2 y la masa se mezcla durante 2-3 minutos más a 220°F (104°C).

30 Ensayo de pegajosidad.- La mezcla de caucho se lamina hasta un espesor de 60 mils (1,524 mm) y se coloca sobre un paño de Holanda. La cara expuesta se cubre con tejido de

1 poliéster. El combinado se prensa a 200°F (93°C) y 75 psi
(5,2 kg/cm²) durante 2 minutos para eliminar las irregula-
ridades superficiales y forzar al reforzamiento de poliéster
en el interior del material de caucho. Se cortan del paño
5 de Holanda dos tiras de 0,75 x 2,0 pulgadas (19,0 x 50,8 mm)
y se comprimen entre sí. La pegajosidad se determina utilizan-
do un instrumento Tel-tak Monsanto con un tiempo muerto de
30 segundos y un peso de 16 onzas (453,6 g) sobre la muestra.
Otras muestras se mantienen durante 72 horas en un ambiente
10 de gran humedad y se determina la pegajosidad de esas mues-
tras envejecidas en húmedo. Los valores de la pegajosidad in-
dicados en la Tabla II incluyen la pegajosidad y también el
porcentaje de retención de la pegajosidad después del enve-
jecimiento en húmedo (es decir, el Ejemplo 1 da 37,5 ±1,6 libras
15 a la separación con una retención de la pegajosidad del 120 %
después del envejecimiento en húmedo). Las series I-V indepen-
diente son programas de ensayo individuales y los valores
deben compararse con el valor para el control (mezcla de cau-
cho sin dotador de pegajosidad) en cada serie.

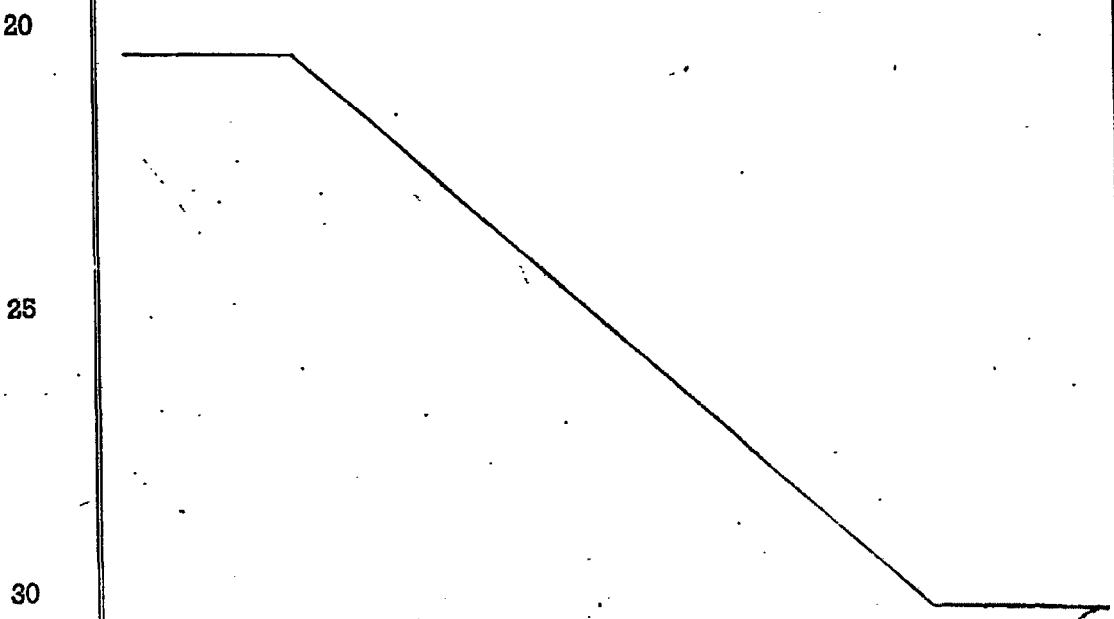


TABLA II

Evaluación de la pegajosidad¹

<u>Ej. n°</u>		<u>Control</u>	<u>Serie</u>
1	37,5+1,6/120 (17,0+0,7/120)	36 [†] +1/63 (16,3+0,4/63)	
5	4	35,2+1,4/114 (16,0+0,6/114)	idem I
	2	36,9+1,8/120 (16,7+0,8/120)	idem
	3	37,5+1/106 (17,0+0,4/120)	idem
	8	39+2,1/47 (17,7+0,9/47)	39,6+2,2/36 (17,9+1,0/36)
10	9	37,6+1,6/48 (17,0+0,7/48)	idem II
	1	40,7+2,3/82 (18,4+1,0/82)	39,1+2,5/73 (17,7+1,1/73)
	10	39+1/89 (17,0+0,4/89)	idem III
	11	36,5+2,1/88 (16,5+0,9/88)	idem
	12	38+1/6,9 (17,2+0,4/69)	idem
15	1	27,4+1,5/105 (12,4+0,7/105)	30,7+1,5/59 (13,9+0,7/59)
	13	27,1+1,2/103 (12,3+0,5/103)	idem IV
	14	23,2+1,5/112 (10,5+0,7/112)	idem
20	1	30,5+1,8/106 (13,6+0,8/106)	28,4+1/25 (12,9+0,4/25)
	10	27+1,8/53 (12,2+0,8/53)	idem V
	11	28,5+1,1/107 (12,9+0,5/107)	idem

Condiciones de envejecimiento en húmedo para determinar la retención de la pegajosidad:

25 Serie I - 72 horas a 80°F (26,7°C) y 70 % HR

Serie II - 72 horas a 80°F (26,7°C) y 70 % HR

Serie III- 72 horas a 70°F (21,1°C) y 50 % HR

Serie IV - 72 horas a 70°F (21,1°C) y 50 % HR

Serie V - 72 horas a 85°F (29,4°C) y 90-95 % HR.

30 Adhesión estática.- La Tabla III muestra los datos obtenidos ensayando el material de caucho sin dotador de pega-

1 j osidad (control) y con las diversas resinas dotadoras de pe-
 5 gajosidad, de acuerdo con la norma ASTM D 2229-73, Adhesión
 del Caucho Vulcanizado a la Tela de Acero. La tela de acero
 utilizada era alambre National Standard 6-3 (acero latonado)
 El tiempo de vulcanización fué T_0 (90) + 6 minutos, tiempo
 factor del molde. La longitud impregnada de alambre en el
 bloque era de 0,75 pulgadas (19,0 mm). La Tabla III da los
 valores, para las series I-VI, de la adhesión y del poder
 cubriente (es decir, Ejemplo 1, 31 ± 7 libras ($14,07 \pm 3,17$)
 10 requeridas para extraer el alambre, con un 10 % de cubrimien-
 to). El cubrimiento se determinó por el examen visual del alam-
 bre arrancado.

TABLA III
Evaluación de la adhesión estática
 (ASTM 2229)

Ej. n°	Control	Serie
1	31 \pm 7/10 (14,1 \pm 3,2/10)	93 \pm 11/80 (42,2 \pm 5,0/80)
5	26 \pm 5/ 5 (11,8 \pm 2,3/5)	idem
6	26 \pm 3/ 5 (11,8 \pm 1,4/5)	idem
1	59,9 \pm 8,6/50 (27,2 \pm 3,9/50)	84,6 \pm 8,2/80 (38,4 \pm 3,7/80)
4	71,5 \pm 8,4/50 (32,4 \pm 3,8/50)	idem
2	50,9 \pm 10/50 (23,1 \pm 4,5/50)	idem
3	50 \pm 7,6/30 (22,7 \pm 3,4/30)	idem
1	34 \pm 3,4/10 (15,4 \pm 1,5/10)	98,9 \pm 5,9/70 (44,9 \pm 2,7/70)
7	51,7 \pm 7,1/30 (23,4 \pm 3,2/30)	idem
8	118,1 \pm 14,8/90 (53,6 \pm 6,7/90)	126,5 \pm 14,1/90 (57,1 \pm 6,4/90)
9	145,9 \pm 15,1/90 (66,2 \pm 6,8/15)	idem

III

1

TABLA III (continuación)

<u>Ej. n°</u>	<u>Control</u>	<u>Serie</u>
10	138,3+15,1/80 (62,7+6,8/80) 127,8+13,8/70 (58,0+6,2/70)	
5	11 103+8,9/80 (46,7+4,0/80) idem	IV
	12 103,2+7,4/80 (46,8+3,3/80) idem	
	13 158,5+16/100 (71,9+7,2/100) idem	
	14 142,3+7,4/100 (64,5+3,3/100) idem	V
10	1 121,2+11,4/80 (55,0+5,2/80) 156,6+12,3/90 (71,0+5,6/90)	
	10 174,9+11,5/95 (79,3+5,2/95) idem	VI
	11 183,6+12,4/100 (83,2+5,6/100) idem	

10

15

20

25

La Tabla II demuestra concluyentemente que los compuestos de esta invención (Ejemplos 8-14) desarrollan el mismo grado de pegajosidad que los dotadores de pegajosidad fenólicos convencionales, comercialmente aceptables (Ejemplos 1-4).

La Tabla III pone de manifiesto espectacularmente el sorprendente aumento de la adhesión estática que se observa utilizando los compuestos de esta invención cuando se compara con los dotadores de pegajosidad fenólicos convencionales. Los Ejemplos 5-7, que son fenólicos aminometilénicos que utilizan como aminos compuestos distintos de las di-2-alcoholaminas o de la morfolina no dan los excelentes resultados que se obtienen utilizando morfolina o di-2-hidroxi alquilaminas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

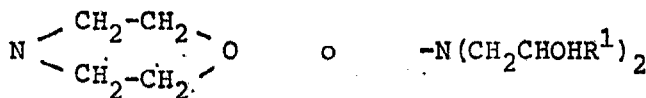
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de derivados de p-alquilfenol, que tienen la propiedad de comunicar retención de la pegajosidad a ciertos elastómeros cuando se disper-

30



1 san en ellos y que son productos de condensación de p-alquil-
fenol-aldehído que contienen, unidos en posición orto con res-
pecto al hidroxí fenólico, grupos de estructura $-CH_2R$, don-
de R es:



10 donde R^1 es alquilo e hidrógeno, cuyo procedimiento se carac-
teriza por hacer reaccionar el producto de condensación de p-
alquilfenol-aldehído, que contiene posiciones orto no susti-
tuídas, con una N-metilolamina terciaria seleccionada entre
el grupo formado por N-metilolmorfolina y N-metilol-dialcanol-
amina.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el p-alquilfenol es p-octilfenol y dicho compuesto dotador de
pegajosidad tiene un punto de ablandamiento comprendido apro-
ximadamente entre 95°C y 120°C .

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

20 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE P-AL-
QUILFENOL.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas
mecanografiadas.

25 Madrid, 22 de Marzo de 1977

BERNARDO INGRÍA

P.P.

