



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 508**

51 Int. Cl.:

C08G 8/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 61/00 (2006.01)

C08L 61/04 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07837671 .2**

96 Fecha de presentación : **04.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2061822**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54

Título: **Resinas de hidrocarbifenol-aldehído modificadas para usar como agentes de adherencia y composiciones de caucho que las contienen.**

30

Prioridad: **05.09.2006 US 842160 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2010

73

Titular/es: **SI Group, Inc.**
2750 Balltown Road
Schenectady, New York 12309, US

72

Inventor/es: **Banach, Timothy, E.;**
Howard, L., Scott;
Makenzie, Todd, Scott y
Smith, Ronald, K.

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 339 508 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resinas de hidrocarbifenol-aldehído modificadas para usar como agentes de adherencia y composiciones de caucho que las contienen.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a resinas de hidrocarbifenol-aldehído modificadas útiles como agentes de adherencia en caucho y a un procedimiento para la preparación de dichas resinas. En particular, la invención se refiere a resinas de hidrocarbifenol-aldehído modificadas con aminas primarias o secundarias y a continuación modificadas además con un epóxido.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Los productos de caucho se preparan hoy en día a partir de caucho natural y caucho sintético o de mezclas de los mismos. El caucho natural (NR) se diferencia del caucho sintético. El caucho natural se prepara a partir de la leche del árbol del caucho. Esta leche de caucho, llamada látex, es una dispersión coloidal en un medio acuoso. Solo un pequeño porcentaje del látex se usa directamente y la mayor parte se transforma en caucho duro. Entre los muchos tipos diferentes de cauchos sintéticos, los cauchos sintéticos más comunes son el SBR (caucho de estireno y butadieno), 20 BR (caucho de butadieno), EPDM (caucho de etileno, propileno y un dieno), IR (caucho de isopreno), IIR (caucho de isopreno e isobutileno), NBR (caucho de acrilonitrilo y butadieno), SIS (caucho de estireno, isopreno y estireno), SBS (caucho de estireno, butadieno y estireno) y CR (caucho de poli(2-clorobutadieno). Los ejemplos de productos de caucho incluyen, pero no se limitan a, cintas transportadoras, correas de transmisión lisas y trapezoidales, material para suelas, material laminar y productos de troquelar.

25 Los productos de caucho están constituidos frecuentemente de varias capas de caucho cada una con la misma o una composición química diferente. Durante esta “acumulación”, las capas de caucho se deben adherir unas con otras de manera adecuada en su estado pre-vulcanizado. Por ejemplo, se requiere una pieza en bruto de neumático ensamblada para mantenerlas juntas durante un período de tiempo bastante prolongado con anterioridad a la vulcanización. Es por 30 lo tanto importante que las mezclas de cauchos usadas tengan una “adherencia” adecuada. La propiedad denominada “adherencia” se define como la fuerza requerida para separar dos mezclas de caucho pre-vulcanizadas que han sido prensadas juntas bajo ciertas condiciones definidas. Mientras que las mezclas de caucho natural generalmente tienen una buena adherencia, las mezclas de cauchos sintéticos son mucho menos adherentes y, en casos extremos, no poseen ninguna adherencia. Por lo tanto, ha sido una práctica común añadir un agente de adherencia a los cauchos o mezclas de cauchos menos adherentes para incrementar su adherencia. En los productos de caucho sintético, se emplean 35 composiciones adhesivas de caucho sintético para mejorar la adherencia y proporcionar una buena adhesión de los vulcanizados.

Las composiciones de caucho que contienen un agente de adherencia se formulan generalmente en mezcladores 40 internos o sobre conjuntos de rodillos a partir de un caucho natural o sintético (por ejemplo copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno) o mezclas de los mismos. Las composiciones de caucho contienen también típicamente aditivos conocidos en la técnica tales como cargas, agentes de tratamiento, y agentes de vulcanización. Después de su formulación, la composición de caucho se usa a continuación para la fabricación de un producto de caucho deseado. Como se mencionó anteriormente, la composición de caucho debe permanecer suficientemente adherente durante el 45 procedimiento de fabricación, incluso cuando el procedimiento se interrumpe durante periodos de tiempo bastante prolongados, lo cual no es inusual particularmente cuando la fabricación implica procedimientos en diferentes localizaciones o requiere el almacenamiento y/o el transporte de los productos pre-acabados.

Incluso aunque se usan actualmente un cierto número de materiales diferentes como agentes de adherencia, permanece la necesidad de desarrollar agentes de adherencia que proporcionen composiciones de caucho con una adherencia incrementada. Existe una necesidad en particular en la industria del neumático debido a la mala adherencia de las composiciones de caucho sintético, tales como las composiciones de neumáticos a base de SBR comerciales.

Esta invención responde a esa necesidad. Las resinas adherentes de la invención, resinas de hidrocarbifenol-aldehído modificadas, tienen un comportamiento de adherencia mejorado tan bueno como o mejor que los agentes de adherencia actuales. La invención proporciona también un procedimiento para la preparación de resinas de hidrocarbifenol-aldehído modificadas y una composición de caucho mejorada que contiene dicha resina.

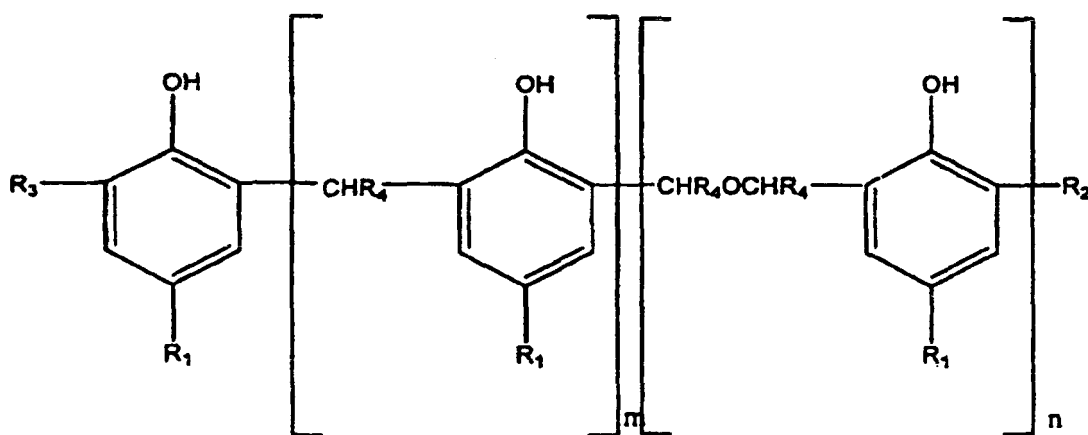
60 **Sumario de la invención**

La invención se refiere a una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada preparada mediante hacer reaccionar una resina de hidrocarbifenol-aldehído con una amina primaria o secundaria y además con un epóxido. Más particularmente, la amina primaria o secundaria es una adecuada para su uso en una reacción de condensación de Mannich con una resina de hidrocarbifenol-aldehído. Un procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada es otra realización de la invención. En otro aspecto, la invención se refiere a una composición 65 de caucho que tiene una adherencia mejorada que comprende un caucho o mezcla de cauchos con una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de la invención.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada preparada mediante hacer reaccionar una resina de hidrocarbifenol-aldehído con una amina primaria o secundaria y además con un epóxido, y preferiblemente un epóxido de olefina C₄-C₆₀. Una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada con una amina primaria o secundaria, Fórmula (I) a continuación, se hace reaccionar con un epóxido, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, en la presencia de un catalizador básico y a un pH básico.

(I)



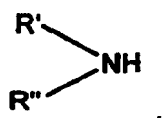
en la que

R₁ es un alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado;

R₂ es -CHR₅,

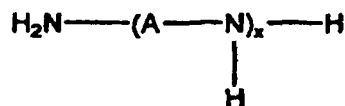
en la que R₅ es una amina que contiene un grupo amino que tiene al menos un átomo de hidrógeno activo de la fórmula (i)

(i)



en la que R' y R'' son independientemente H, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, o en la que R' y R'', junto con el N que les soportan, forman un anillo heterocíclico de 5-7 elementos; o una poli (alquilen amina) de la fórmula (ii)

(ii)



en la que A es un radical de alquilenno divalente que tiene 2 a 6 átomos y x es un número entero desde 1 a 10;

R₃ es R₂ o una mezcla de R₂ y H y/o -CHR₅OH;

R₄ es H ó alquilo C₁-C₄; y

m + n es al menos 1.

ES 2 339 508 T3

La expresión “resina de hidrocarbifenol-aldehído” se refiere generalmente a una resina preparada como el producto de reacción de un hidrocarbifenol con un aldehído.

El término “hidrocarbifenol” se refiere a un compuesto que incluye al menos un grupo funcional hidroxilo unido a un átomo de carbono de un anillo aromático que tiene al menos un sustituyente de hidrocarbilo. Los hidrocarbifenoles ilustrativos incluyen, pero no se limitan a fenoles sustituidos con alquilo y fenoles multi-hidroxilados, y compuestos aromáticos de anillos múltiples sustituidos con hidroxilo. Los fenoles sustituidos con alquilo ilustrativos incluyen metilfenol (conocido también como cresol), dimetilfenol (conocido también como xilenol), 2-etilfenol, pentilfenol y terc-butilfenol. La expresión “compuesto fenólico multi-hidroxilado” significa un compuesto que incluye más de un grupo hidroxilo sobre cada anillo aromático. Los fenoles multi-hidroxilados ilustrativos incluyen 1,3-bencenodiol (conocido también como resorcinol), 1,2-bencenodiol (conocido también como pirocatecol), 1,4-bencenodiol (conocido también como hidroquinona), 1,2,3-bencenotriol (conocido también como pirogalol), 1,3,5-bencenotriol y 4-terc-butil-1,2-bencenodiol (conocido también como terc-butil catecol). Los compuestos aromáticos de anillo múltiple sustituidos con hidroxilo ilustrativos incluyen 4,4'-isopropilideno-bisfenol (conocido también como bisfenol A), 4,4'-netilideno-bisfenol (conocido también como bisfenol F) y el naftol.

El término “hidrocarbilo” significa un sustituyente hidrocarbonado que incluye alifáticos (de cadena lineal y de cadena ramificada), y un sustituyente cíclico tal como alicíclico, aromáticos, y terpenos cíclicos. Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo de la resina de hidrocarbifenol-aldehído es un grupo alquilo C_1-C_{30} de cadena lineal o ramificada. Más preferiblemente, el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo C_1-C_{15} de cadena lineal o ramificada. Lo más preferiblemente el grupo hidrocarbilo es butilo u octilo. El grupo hidrocarbilo puede estar sustituido con grupos funcionales comunes tales como grupos hidroxilo, grupos amino, grupos carboxílicos, halógenos, grupos de tiol, grupos de disulfuro, etc. Los grupos funcionales no deben perjudicar las propiedades de adherencia de la resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de la invención o de una composición de caucho a la que se añade la resina. Preferiblemente, cualquier grupo funcional se elige para añadir propiedades beneficiosas a la resina para propósitos de fabricación, para una adherencia incrementada, o para mejorar las propiedades de la composición de caucho a la que él se añade.

Un “aldehído” es un compuesto que tiene la fórmula general RCHO. Los compuestos de aldehído ilustrativos incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, n-valeraldehído, caproaldehído, heptaldehído, y otros aldehídos de cadena lineal que tiene hasta 8 átomos de carbono, así como también compuestos que se descomponen en formaldehído tales como el paraformaldehído, trioxano, furfural, hexametilentriamina, benzaldehído, aldol (β -hidroxibutiraldehído), y acetales que liberan formaldehído al ser calentados.

Las resinas de hidrocarbifenol-aldehído se conocen en la técnica. Se puede usar cualquier resina de hidrocarbifenol-aldehído para formar las resinas modificadas de la invención. Las resinas de hidrocarbifenol-aldehído preferidas útiles en esta invención son los productos de condensación de la interacción entre el fenol, los fenoles sustituidos con alquilo en C (incluyendo cresoles, xilenoles, p-terc-butil-fenol, p-fenil-fenol y nonil fenoles), difenoles, por ejemplo bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), y aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, cloral y furfuraldehído.

La polimerización de fenoles con formaldehído para preparar las resinas de hidrocarbifenol-aldehído se conoce bien en la técnica. El tipo de catalizador y la relación molar de las sustancias reaccionantes usadas en la preparación de las resinas fenólicas determina su estructura molecular y por lo tanto las propiedades físicas de la resina. Se usa una relación de aldehído:fenol entre 0,5:1 y 1:0,1 usualmente 0,5:1 a 0,8:1, y un catalizador ácido para preparar las resinas fenólicas conocidas generalmente como resinas de novolaca que son de carácter termoplástico. Las relaciones de aldehído:fenol más elevadas de más de 1:1 a 3:1, y un catalizador básico dan lugar a una clase de resinas fenólicas conocidas como resoles, y estas se caracterizan por su capacidad para ser endurecidas por vía térmica a temperaturas elevadas. Ambas de estas clases de resinas de hidrocarbifenol-aldehído, las novolacas y los resoles, son útiles en esta invención.

La reacción de condensación altamente exotérmica, la denominada “condensación novolaca”, se realiza mediante un método en el que los hidrocarbifenoles reaccionan con los aldehídos o las cetonas, especialmente con el formaldehído, en la presencia de un catalizador, como una regla en la presencia de ácidos, para formar las resinas de hidrocarbifenol-aldehído novolacas (Patente de EE.UU. N° 4.167.540; Patente de EE.UU. N° 6.642.345). Preferiblemente, las resinas de hidrocarbifenol-aldehído novolacas constituyen una línea de resinas novolacas fabricadas por SI Group of Schenectady, NY, tales como las resinas SP-1068, HRJ-2765, HRJ-4047, HRJ-10420, CRJ-418, HRJ-2355, SMD 31144, y HRJ-11937.

Las resinas de fenol-formaldehído catalizadas por bases, las resinas resol, se preparan con una relación de aldehído a fenol de más de uno (usualmente alrededor de 1,5). Por ejemplo, fenol, formaldehído, agua y el catalizador se mezclan en la cantidad deseada, dependiendo de la resina a formar, y a continuación se calienta. Aunque se puede usar cualquier base desde la NaOH cáustica a aminas, preferiblemente la base es TEA (trietilamina) o TEOH (trietanolamina). La primera parte de la reacción, a alrededor de 70°C, forma los hidroximetil fenoles. Los hidroximetil fenoles se reticularan al calentar a alrededor de 120°C para formar puentes de metileno y de éter metílico. Es esta naturaleza altamente reticulada de las resinas fenólicas la que proporciona a las mismas su dureza y su excelente estabilidad térmica, termoestables, y que hace a las mismas insensibles al ataque de la mayor parte de los productos químicos y a la solvatación. Preferiblemente, las resinas resol de hidrocarbifenol-aldehído constituyen una línea de resinas resol fabricadas por Schenectady International Inc., tales como las resinas SP-1045, SP-1055 y SP-1056.

Las sustancias reaccionantes de amina representativas usadas para preparar las resinas de hidrocarbifenol-formaldehído modificadas de la invención son las aminas primarias y secundarias, las cuales son adecuadas para su uso en una reacción de condensación de Mannich. Como se mencionó anteriormente con respecto a la fórmula (I), el resto de amina puede tener sustituyentes de alquilo, alqueniilo, alquinilo, o de arilo. La amina puede ser también una amina cíclica la cual puede ser saturada o insaturada, aromática, o contener otros heteroátomos además del nitrógeno de la amina. La amina puede ser además una poliamina. Los ejemplos de dichas aminas son, pero no se limitan a, mono y di-amino alcanos y sus análogos sustituidos, por ejemplo, etilamina, dimetilamina, dimetilaminopropil amina y dietanol amina; aril aminas y diaminas, por ejemplo, anilina, naftil amina, bencil amina, fenilén diamina, y diamino naftalenos; aminas heterocíclicas, por ejemplo, morfolina, pirrol, pirrolidina, imidazol, imidazolidina, y piperidina; melamina y sus análogos sustituidos. Otras aminas representativas son las poli(alquilen aminas), principalmente las polietilén poliaminas. Las sustancias reaccionantes de poli(alquilen amina) adecuadas incluyen etilén diamina, dietilén triamina, trietilén tetramina, tetraetilén pentamina, pentaetilén hexamina, hexaetilén heptamina, heptaetilén octamina, octaetilén nonamina, nonaetilén decamina, decaetilén undecamina y mezclas de dichas aminas que tienen contenidos en nitrógeno que corresponden a las poli(alquilen aminas). Las poli(propilén aminas) correspondientes tales como la propilén diamina y las di-, tri-, tetra-, penta-propilén tri-, tetra-, penta-, y hexa-aminas son también sustancias reaccionantes adecuadas. La morfolina es una amina particularmente preferida para su uso en esta invención.

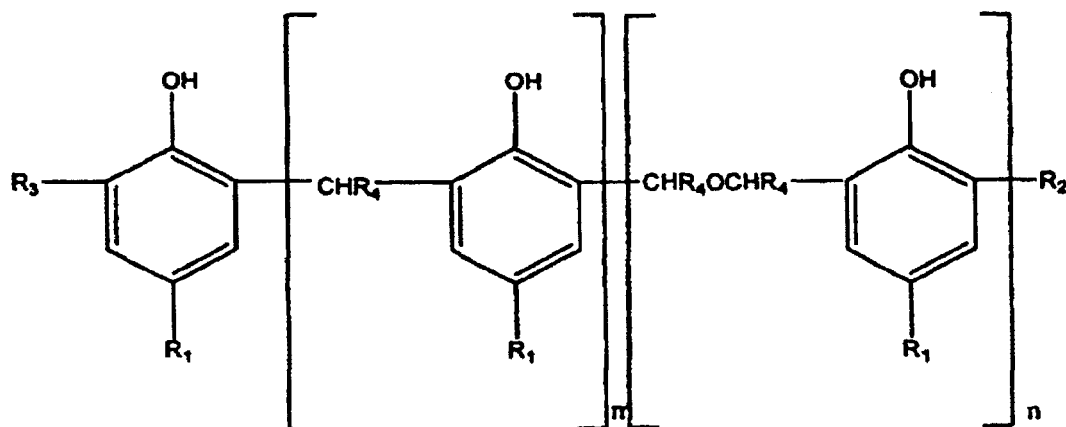
La reacción de las aminas primarias y secundarias, y en particular de la morfolina, con las resinas de hidrocarbifenol-aldehído vía una reacción de Mannich se conoce en la técnica. Las Patentes de EE.UU. N^{os} 2.040.039 y 2.040.040 describen la facilidad de la condensación del fenol sustituido con alquilo, formaldehído y morfolina para formar los correspondientes morfolinometilén-fenoles. La Patente de EE.UU. N^o 3.001.999 describe la reacción de p-alquil-fenol con formaldehído y aminas, que incluyen la morfolina. Las Patentes de EE.UU. N^{os} 3.173952 y 2.997.445 describen la amino-alquilación de dialquil fenoles; La Patente Alemana N^o 2.320.526 describe la amino-alquilación usando dietanol amina. Las Patentes de EE.UU. N^{os} 4.146.512 y 4.146.513 describen que los alquil-fenoles terminados con aminometileno y los polímeros de los mismos, cuando el grupo de amina es la morfolina o aminas las cuales se pueden deshidratar a morfolina tales como la dietanol amina y la di-2-hidroxi propil-amina, imparten buenas propiedades de adherencia al caucho sin vulcanizar y proporcionan una buena retención de la adherencia.

Después de modificadas con la amina primaria o secundaria, la resina de hidrocarbifenol-aldehído se modifica además con un epóxido, y preferiblemente con un epóxido de una α -olefina C₄-C₆₀. La funcionalidad de hidroxilo que permanece sobre la resina de hidrocarbifenol-formaldehído reacciona con el epóxido. Las resinas que se obtienen muestran una adherencia incrementada cuando se usan en una composición de caucho. El epóxido usado en la invención es preferiblemente un epóxido de una α -olefina C₄-C₆₀, más preferiblemente un epóxido C₄-C₂₂ de cadena lineal, e incluso más preferiblemente, un epóxido C₆-C₁₆ de cadena lineal.

La invención proporciona también un procedimiento para la producción de una resina de hidrocarbifenol-formaldehído modificada. El procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarbifenol-formaldehído modificada que tiene una adherencia mejorada comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un epóxido, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, en la presencia de un catalizador básico a un pH básico, con una resina de hidrocarbifenol-formaldehído modificada de la fórmula (I):

(I)



ES 2 339 508 T3

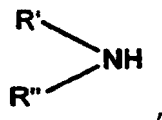
en la que

R_1 es un alquilo C_1-C_{30} lineal o ramificado;

5 R_2 es $-CHR_5$,

en la que R_5 es una amina que contiene un grupo amino que tiene al menos un átomo de hidrógeno activo de la fórmula (i)

10 (i)

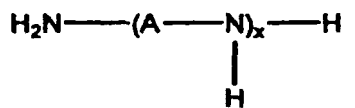


15

20 en la que R' y R'' son independientemente H, alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , arilo, o en la que R' y R'' , junto con el N que les soportan, forman un anillo heterocíclico de 5-7 elementos; o una poli (alquilen amina) de la fórmula (ii)

(ii)

25



30

en la que A es un radical de alquilenno divalente que tiene 2 a 6 átomos y x es un número entero desde 1 a 10;

35

R_3 es R_2 o una mezcla de R_2 y H y/o $-CHR_5OH$;

R_4 es H ó alquilo C_1-C_4 ; y

40

$m + n$ es al menos 1.

Como se mencionó anteriormente, se puede usar cualquier resina de hidrocarbilo fenol-aldehído novolaca o resina resol para formar las resinas modificadas de la invención. La resina se modifica en primer lugar con una amina para formar la resina tal como en la Fórmula (I) seguido de la modificación con un epóxido. Las reacciones se pueden realizar de manera secuencial en un único recipiente de reacción o en como reacciones separadas con separación de cada uno o de un producto intermedio deseado. El procedimiento de modificación se realiza en un reactor, por ejemplo, un recipiente habitual o un matraz de vidrio que está equipado con un agitador, calentador, termostato, dispositivo de alimentación, condensador de reflujo y separador de Agua. Los hidrocarbilo fenoles se pueden introducir inicialmente con el catalizador y se llevan a la temperatura de reacción deseada o a la temperatura de destilación, y los aldehídos o cetonas, preferiblemente por ejemplo una disolución acuosa de formaldehído, se añade a lo largo de un período de tiempo de unas pocas horas. Es también posible introducir inicialmente sólo una parte de los hidrocarbilo fenoles y añadir el resto junto con el formaldehído a 90-150°C.

45

50

Las resinas de hidrocarbilo fenol-formaldehído modificadas preparadas de acuerdo con la invención son útiles como agentes de adherencia en las composiciones de caucho. En esta realización de la invención una resina de hidrocarbilo fenol-formaldehído modificada se añade a una composición de caucho para mejorar la adherencia del caucho. La composición de caucho puede ser de cualquier caucho natural, caucho sintético o de una mezcla de los mismos, tal como se indicó anteriormente. Se puede añadir una resina de hidrocarbilo fenol-formaldehído modificada de acuerdo con la invención a una composición de caucho en la misma cantidad, de la misma manera y para los mismos usos que otros agentes de adherencia conocidos. Preferiblemente, la resina modificada se usa en una cantidad en el intervalo desde 0,5 a 7 partes por 100 partes, y más preferiblemente desde 1 a 4 partes por 100 partes. Se puede incorporar en la composición de caucho una única resina modificada de acuerdo con la invención o una mezcla de las resinas. De acuerdo con esto, las composiciones de caucho que contienen una resina de hidrocarbilo fenol-aldehído modificada es otra realización de la invención. Los cauchos se pueden usar en cualquier forma de suministro deseada, por ejemplo como balas o como polvos y también, por ejemplo, con negro de carbono. Se pueden usar también otros aditivos habituales en una composición de caucho de la invención. Estos aditivos incluyen, pero no se limitan a, cargas, agentes de vulcanización, aceleradores, activadores y productos auxiliares de tratamiento. Los productos vulcanizados obte-

55

60

65

ES 2 339 508 T3

nidos que contienen una resina de hidrocarbifenol-formaldehído modificada de acuerdo con la invención, se pueden usar, por ejemplo, como artículos industriales de caucho, tales como elementos de absorción de energía, manguitos de caucho, fuelles, correas de transmisión y también para neumáticos para vehículos.

5 El procedimiento de la invención se ilustra adicionalmente con referencia a los ejemplos siguientes. Se usaron las resinas de adherencia siguientes para su comparación en los ejemplos a continuación. Todas ellas están disponibles de SI Group, Schenectady, NY.

Agente de adherencia T8000, una resina adherente de t-octilfenol-formaldehído.

10

Agente de adherencia T2300, una resina de t-butilfenol-formaldehído.

Agente de adherencia T6000, una resina de t-octilfenol-formaldehído.

15

Agente de adherencia T2000, una resina de t-butilfenol-formaldehído.

Ejemplo 1

Preparación de resinas de hidrocarbifenol-formaldehído modificadas

20

Preparación 1 de una resina novolaca de octilfenol-formaldehído modificada. "Resina O"

Se preparó una resina novolaca de hidrocarbifenol-formaldehído mediante hacer reaccionar 45,36 Kg. de p-terciario octilfenol y 12,2 Kg. de disolución acuosa de formaldehído del 50% en la presencia de 69 gramos de un catalizador ácido (DDBSA (ácido dodecil benceno sulfónico)), calentado entre 90° y 110°C con agitación. Esta reacción, una "condensación tipo novolaca", se mantuvo durante 1 a 3 horas.

25

Después de que se había terminado la condensación tipo novolaca, el pH de la mezcla de reacción se cambió a un pH básico mediante la adición de trietanolamina para la reacción subsiguiente de la resina novolaca de hidrocarbifenol-formaldehído con morfolina. Se añadió 4,08 Kg. de morfolina a la mezcla de reacción y a continuación se añadió lentamente 2,8 kg. de formaldehído del 50% a la mezcla de reacción y se hizo reaccionar durante más de 1 hora. Tiempos de reacción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas, con tiempos de reacción típicos de aproximadamente 2 horas.

30

Modificación con epoxi: Se añadió a la mezcla de reacción 11,3 Kg. de 1,2 epoxihexadecano. Después de que se había terminado la reacción, los contenidos se destilaron bajo vacío a una temperatura de 180°C a 25-29 milibares de vacío para separar cualquier material residual.

35

Preparación 2 de una resina resol de octilfenol-formaldehído modificada. "Resina O"

40

El material de partida, una resina resol de p-terciario octilfenol, era la resina resol disponible comercialmente, SP 1045, fabricada por SI Group. La primera etapa de la preparación era una modificación de una resina resol de hidrocarbifenol-formaldehído, SP 1045, con morfolina. Se hizo reaccionar 1000 gramos de SP 1045 con 100 gramos de morfolina en la presencia de 50 gramos de trietilamina como un catalizador. La mezcla de reacción se calentó a 50 a 100°C para asegurar que la reacción era completa, durante aproximadamente 1 hora. Tiempos de reacción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas, con tiempos de reacción típicos de aproximadamente 2 horas. Cuando la reacción había terminado, se separó el catalizador vía destilación bajo vacío.

45

Modificación con epoxi: Se añadió 100 gramos de 1,2 epoxihexadecano a la mezcla de reacción y después de que se había terminado la reacción, los contenidos se destilaron bajo vacío.

50

Preparación 3 de una resina novolaca de octilfenol-formaldehído modificada. "Resina O". In situ

Para formar una mezcla inicial de reacción se combinaron 1000 gramos de p-terciario octilfenol, 100 gramos de morfolina y 10 gramos de NaOH. La mezcla de reacción se calentó a 90°C. A continuación se añadió a la mezcla de reacción 288 gramos de una disolución acuosa de formaldehído del 50% y la mezcla de reacción se mantuvo a 90°C durante 1 a 5 horas. A continuación se añadió a la mezcla de reacción 10 gramos de ácido sulfúrico del 98% para convertir la resina *in situ* en una resina novolaca. Los contenidos se destilaron bajo vacío a 150°C.

55

Modificación con epoxi: Se añadió 100 gramos de 1,2 epoxihexadecano a la mezcla de reacción y después de que se había terminado la reacción, los contenidos se destilaron bajo vacío.

60

Preparación de una resina novolaca de butilfenol-formaldehído modificada. "Resina B"

Las resinas de butilfenol-formaldehído modificadas de la invención se prepararon de la misma manera que la descrita anteriormente para la Resina O, sólo que el p-terciario butilfenol sustituyó al p-terciario octilfenol o se usó una resina resol de p-terciario butilfenol-formaldehído en los métodos anteriores. Estos son los métodos generales para la preparación de las resinas de hidrocarbifenol modificadas de la invención.

65

ES 2 339 508 T3

Ejemplo 2

Preparación y evaluación de las composiciones de caucho

5 A. Composiciones de caucho

Se prepararon las composiciones de caucho siguientes, Tablas 1-4, mediante mezcla en Banbury de doble flujo de acuerdo con ASTM D3182-89.

10 TABLA 1

| Composiciones de caucho NR/BR 30/70 | |
|-------------------------------------|--|
| Composición | phr (Partes por 100 partes de caucho) |
| Caucho natural | 30 |
| Caucho de butadieno | 70 |
| Negro de carbono | 70 |
| Óxido de cinc | 3 |
| Ácido esteárico | 1 |
| Antioxidante | 0,25 |
| Aceite aromático | 16,5 |
| Parafina protectora del ozono | 0,5 |
| 6-p-fenilendiamina | 1 |
| Azufre | 2 |
| N-terc-2-benzotiazolsulfonamida | 3 |
| N-ciclohexiltioftalimida | 0,2 |
| Resina adherente | 4 |

45 TABLA 2

| Composiciones de caucho SBR/BR 70/300 | |
|---------------------------------------|--|
| Composición | Phr (Partes por 100 partes de caucho) |
| Caucho de estireno butadieno | 70 |
| Caucho de butadieno | 30 |
| Negro de carbono | 70 |
| Óxido de cinc | 6 |
| Ácido esteárico | 1,5 |
| Aceite aromático | 33 |
| 6-p-fenilendiamina | 1 |
| Azufre | 1,8 |
| N-terc-2-benzotiazolsulfonamida | 1,8 |
| Resina adherente | 1 |

ES 2 339 508 T3

TABLA 3

| 100% caucho natural, ensayo en blanco de NR | |
|---|--|
| Composición | Phr (Partes por 100 partes de caucho) |
| Caucho natural | 100 |
| Negro de carbono | 55 |
| Óxido de cinc | 6 |
| Ácido esteárico | 2 |
| HMT (Hexametilentetramina) | 2,5 |
| Aceite aromático | 4 |
| Sílice | 15 |
| 6-p-fenilendiamina | 1 |
| Azufre | 2,5 |
| N-terc-2-benzotiazolsulfonamida | 0,9 |
| Resina adherente | 0 |

TABLA 4

| 100% caucho natural, NR | |
|---------------------------------|--|
| Composición | Phr (Partes por 100 partes de caucho) |
| Caucho natural | 100 |
| Negro de carbono | 55 |
| Óxido de cinc | 6 |
| Ácido esteárico | 2 |
| HMT (Hexametilentetramina) | 2,5 |
| Aceite aromático | 4 |
| Sílice | 15 |
| 6-p-fenilendiamina | 1 |
| Azufre | 2,5 |
| N-terc-2-benzotiazolsulfonamida | 0,9 |
| Resina adherente | 4 |

ES 2 339 508 T3

B. Evaluación de las composiciones de caucho

Las composiciones de caucho que contienen las resinas adherentes de la invención se evaluaron usando los ensayos siguientes:

5 *Vulcanización prematura Mooney*, ASTM D1646-03: Métodos de ensayo estándar para caucho - Viscosidad, Relajación del esfuerzo, y características de Pre-vulcanización (Viscosímetro Mooney). La viscosidad Mooney se define como el momento de torsión bajo cizallamiento que resiste la rotación de un disco de metal cilíndrico (o rotor) incrustado en caucho dentro de una cavidad cilíndrica. Cuando la rotación del disco se para de un modo abrupto, el momento de torsión o esfuerzo sobre el rotor disminuye en alguna proporción que depende del caucho que se está ensayando y de la temperatura del ensayo. Este ensayo mide esta relajación del esfuerzo. Los valores de la vulcanización prematura Mooney se determinaron en un Viscosímetro Mooney a 121°C, y representan la resistencia de los compuestos a la vulcanización prematura. Los valores que se informan eran los tiempos requeridos para un aumento de cinco puntos desde la viscosidad mínima Mooney a la temperatura de ensayo. Los valores mayores representan una resistencia a la vulcanización prematura, los tiempos inferiores indican una tendencia a la “vulcanización prematura”.

20 *Reómetro de Disco Oscilatorio (“ODR”)*, ASTM D2084-01: Método de ensayo estándar para determinar la propiedad de vulcanización del caucho usando un aparato de medida de la vulcanización de disco oscilante. Este ensayo mide el uso del aparato de medida de la vulcanización de disco oscilante para determinar las características de vulcanización seleccionadas de compuestos de caucho vulcanizables. Los ensayos se efectuaron a 153°C. Los parámetros Rmin y Rmax son el momento de torsión del reómetro mínimo (antes de la aparición de la vulcanización) y el momento de torsión del reómetro máximo (debido a la vulcanización) respectivamente. El parámetro t90 es el tiempo requerido para que se produzca el acontecimiento de un 90% de incremento del momento de torsión debido a la vulcanización (tiempo cuando $R/(R_{max}-R_{min}) = 0,90$).

25 *Elasticidad de recuperación*, DIN 53512: Determinación de la elasticidad de recuperación del caucho mediante el uso del péndulo de recuperación Zwick para la determinación de la elasticidad de recuperación del caucho. La elasticidad de recuperación R es la relación de la energía recuperada a la energía gastada.

30 *Dureza*, DIN 53505: Ensayo de determinación de la dureza Shore A y Shore D del caucho. La dureza Shore es la resistencia ejercida por el material de ensayo a un cuerpo de forma definida que se prensa dentro de él bajo una presión de manómetro de resorte definida. La dureza Shore A se usa para el caucho blando, mientras que la dureza Shore D se usa para la ebonita/caucho duro.

35 C. Resultados del ensayo de las composiciones de caucho que contienen diversas resinas adherentes

La tabla 5 muestra los resultados del ensayo de una composición de caucho NR/BR 30/70 que contiene Resina O ó resina T8000 como la resina adherente. La composición de caucho que contiene Resina O tiene una adherencia superior en comparación con la composición de caucho que contiene T8000.

TABLA 5

| | Adherencia | Adherencia | Adherencia | Vulcanización Prematura Mooney | Vulcanización ODR | Elasticidad de recuperación |
|------------------|------------|------------|------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Resina Adherente | 1 día | 3 días | 8 días | t5 | T90 | % |
| Resina O (4 phr) | 106,5 | 122,1 | 149,9 | 16,26 | 8,4 | 50,4 |
| T8000 (4 phr) | 101,9 | 111,7 | 117,2 | 15,55 | 8,24 | 49,6 |

60 La Tabla 6 muestra los resultados del ensayo de una composición de NR 100% que contiene resina O y resina M como las resinas adherentes. La composición de control (ensayo en blanco) que no tenía ningún agente de adherencia para propósito de comparación tenía una adherencia muy baja (0,2) como se muestra en la Tabla 6. En comparación con el ensayo en blanco, las composiciones de caucho que contienen la resina O ó la resina B como una resina adherente muestran un incremento considerable en la adherencia.

65

ES 2 339 508 T3

TABLA 6

| | Adherencia | Adherencia | Adherencia | Vulcanización Prematura Mooney | Vulcanización ODR | Elasticidad de recuperación | Dureza |
|------------------|------------|------------|------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|---------|
| | 1 día | 3 días | 8 días | t5 | T90 | % | Shore A |
| Resina O | 16,5 | 15,8 | 15,7 | 9,08 | 10,75 | 41,8,4 | 71 |
| Resina B | 17,7 | 13,9 | 18,6 | 8,76 | 10,69 | 41,1 | 74 |
| Ensayo en blanco | 13,6 | 15,2 | 11,9 | 10,17 | 9,7 | 43,9 | 74 |

Se prepararon composiciones de caucho de cauchos SBR/BR 70/30 con diversas resinas adherentes. La Tabla 7 compara la adherencia del caucho SBR/BR 70/30 que contiene Resina B, una resina adherente de la invención, frente a las resinas adherentes conocidas: T8000, T2300, T6000, y T2000. La resina adherente Resina B muestra un comportamiento de adherencia superior en comparación con las otras resinas adherentes.

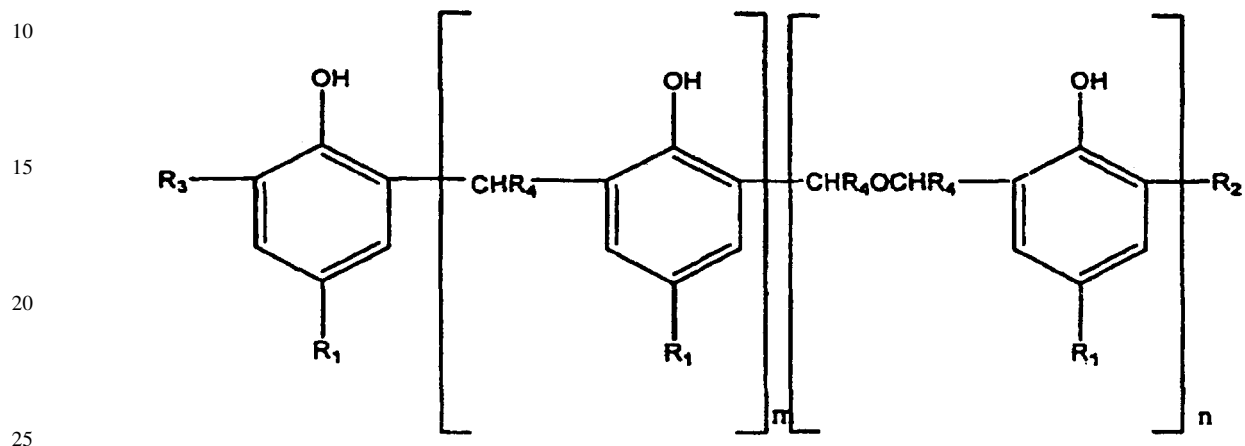
TABLA 7

| | Adherencia | Adherencia | Adherencia |
|------------------|------------|------------|------------|
| Resina adherente | 1 día | 3 días | 8 días |
| T8000 | 1,0 | 0,8 | 0,5 |
| T2300 | 1,0 | 0,9 | 0,5 |
| T6000 | 0,7 | 0,6 | 0,6 |
| T2000 | 0,5 | 0,4 | 0,5 |
| Resina B | 4,5 | 5,1 | 3,9 |

REIVINDICACIONES

1. Una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada, preparada mediante hacer reaccionar un epóxido con una resina de Fórmula (I) en la presencia de un catalizador básico y a un pH básico,

(I)



en la que

30 R_1 es un alquilo C_1-C_{30} lineal o ramificado;

R_2 es $-CHR_5$,

35 en la que R_5 es una amina que contiene un grupo amino que tiene al menos un átomo de hidrógeno activo de la fórmula (i)

(i)



45 en la que R' y R'' son independientemente H, alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , arilo, o en la que R' y R'' , junto con el N que les soportan, forman un anillo heterocíclico de 5-7 elementos; o una poli-(alquilen amina) de la fórmula (ii)

50 (ii)



60 en la que A es un radical de alquilenno divalente que tiene 2 a 6 átomos de carbono y x es un número entero desde 1 a 10;

R_3 es R_2 o una mezcla de R_2 y H y/o $-CHR_5OH$;

R_4 es H ó alquilo C_1-C_4 ; y

65 $m + n$ es al menos 1.

ES 2 339 508 T3

2. La resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 1, preparada mediante hacer reaccionar 1 a 25 por ciento en peso de un epóxido con una resina de fórmula (I).

3. La resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el epóxido es un epóxido de alquilo C₄-C₂₂ lineal.

4. La resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el epóxido es un epóxido de alquilo C₆-C₁₆ lineal.

5. La resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R₃ es morfolinilo.

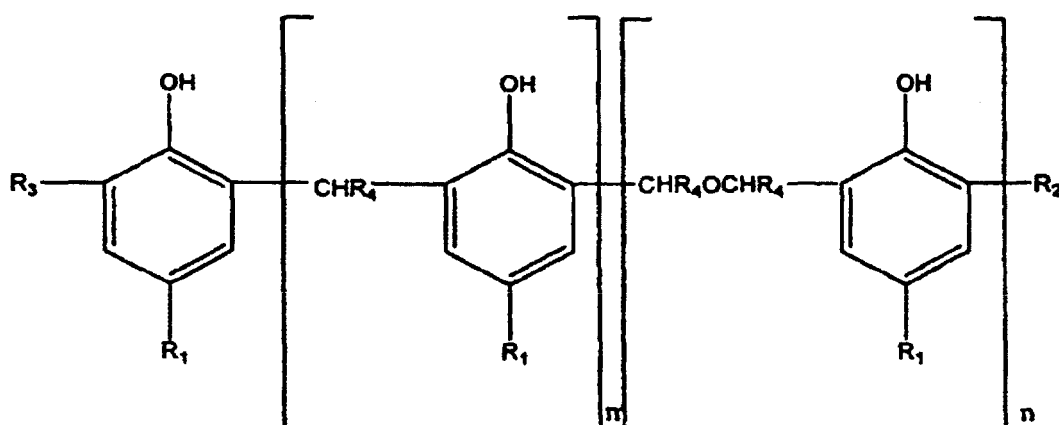
6. La resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R₁ es un alquilo C₁-C₁₅ lineal o ramificado.

7. La resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 6, en la que R₁ es butilo terciario u octilo terciario.

8. Un procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada, que comprende la etapa de:

(a) hacer reaccionar un epóxido con una resina de Fórmula (I) en la presencia de un catalizador básico y a un pH básico,

(I)



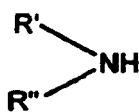
en la que

R₁ es un alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado;

R₂ es -CHR₅,

en la que R₅ es una amina que contiene un grupo amino que tiene al menos un átomo de hidrógeno activo de la fórmula (i)

(i)

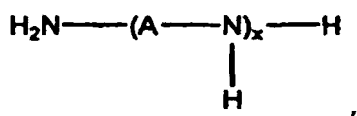


en la que R' y R'' son independientemente H, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, arilo, o en la que R' y R'', junto con el N que les soportan, forman un anillo heterocíclico de 5-7 elementos; o una poli-(alquilen amina) de la fórmula (ii)

ES 2 339 508 T3

(ii)

5



10

en la que A es un radical de alquileo divalente que tiene 2 a 6 átomos de carbono y x es un número entero desde 1 a 10;

R₃ es R₂ ó una mezcla de R₂ y H y/o -CHR₃OH;

15

R₄ es H ó alquilo C₁-C₄; y

m + n es al menos 1.

20

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el epóxido es un epóxido de alquilo C₄-C₂₂ lineal.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el epóxido es un epóxido de alquilo C₆-C₁₆ lineal.

25

11. Un procedimiento para la preparación de una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa (a) comprende hacer reaccionar 1 a 25 por ciento en peso del epóxido.

12. Una composición de caucho que tiene adherencia mejorada que comprende un caucho o una mezcla de cauchos, y 0,5 a 7 phr de una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 1.

30

13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el epóxido es un epóxido de alquilo C₄-C₂₂ lineal.

35

14. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el epóxido es un epóxido de alquilo C₆-C₁₆ lineal.

15. Artículos industriales de caucho que comprenden una resina de hidrocarbifenol-aldehído modificada de acuerdo con la reivindicación 1, en los que los artículos son elementos de absorción de energía, manguitos de caucho, fuelles, correas transportadoras o neumáticos para vehículos.

40

45

50

55

60

65