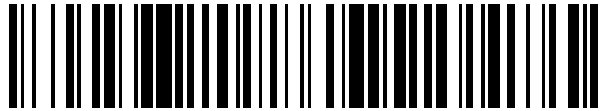


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 640**

51 Int. Cl.:

C08F 283/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08G 8/30 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2006 E 06735207 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1858975**

54 Título: **Resina novolak modificada para uso como agente de pegajosidad**

30 Prioridad:

25.02.2005 US 655914 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.10.2014

73 Titular/es:

**SI GROUP, INC. (100.0%)
2750 Balltown Road
Schenectady, NY 12309, US**

72 Inventor/es:

**BANACH, TIMOTHY EDWARD;
HOWARD, LEIGH SCOTT;
PEARSALL, DOMINIC MAXWELL;
KNEZEVIC, MILANRUO JOAO POLASTRI y
SIUDY, MARK EDWARD**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 506 640 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

Resina novolak modificada para uso como agente de pegajosidad.

Campo de invención

5 **[0001]** La presente invención se refiere a las resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído modificadas, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo, y más particularmente, se refiere a una tal resina modificada con un monómero de vinilo y a su pegajosidad para utilizarse en composiciones de caucho.

Antecedentes de la invención

10 **[0002]** Los productos de caucho hoy día están hechos de caucho natural y caucho sintético o mezclas de los dos. El caucho natural (CN) difiere del caucho sintético (CS). El caucho natural procede de la savia lechosa del árbol del caucho. Esta savia lechosa, llamada látex, es una dispersión coloidal en un medio acuoso. Solo un pequeño porcentaje del látex se utiliza directamente y la mayor parte de este se procesa para obtener caucho endurecido. Entre los numerosos tipos diferentes de cauchos sintéticos, los más conocidos son: caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de butadieno, caucho de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de isopreno, caucho de isopreno-isobutileno, caucho de acrilonitrilo butadieno, estireno-isopreno-estireno, estireno-butadieno-estireno y poli-2-clorobutadieno (CR). Según el procedimiento de producción, se diferencia entre cauchos sintéticos polimerizados, policondensados y de poliadición.

15 **[0003]** El caucho (caucho en bruto) es un polímero no reticulado, pero reticulable (endurecible, vulcanizable), con propiedades elásticas a temperatura ambiente. Los elastómeros son materiales poliméricos que están reticulados (vulcanizados). Son duros y vítreos a temperatura baja, y no exhiben flujo viscoso ni siquiera a temperatura alta. La vulcanización es un proceso en el que el caucho, a través de un cambio en su estructura química, pasa a un estado que le confiere propiedades elásticas, o restablece o mejora las que tiene, sobre un mayor intervalo de temperatura. Ejemplos de productos de caucho son: textiles de telas sin tejer impregnadas con una mezcla de látex, productos de moldes, incluidos compuestos de caucho y metal, como amortiguadores de choques, resortes elastoméricos, piezas de acoplamiento, perchas, pegamentos, material para reparaciones, productos de goma espuma y de caucho celular y microcelular, cintas transportadoras, correas planas y trapezoidales, neumáticos, material para suelas, material de chapas y productos punzonados.

20 **[0004]** Los productos de caucho están formados con frecuencia por varias capas de caucho, cada una de igual o diferente composición química. Durante el proceso de fabricación del producto, estas capas deben adherirse entre sí adecuadamente en el estado prevulcanizado. Por ejemplo, el molde preliminar de un neumático ensamblado tiene que mantenerse unido durante un período de tiempo bastante largo antes del proceso de vulcanización. Por consiguiente, es importante que las mezclas de caucho utilizadas tengan la "pegajosidad" adecuada. La propiedad denominada "pegajosidad" se define como la fuerza necesaria para separar dos mezclas de caucho prevulcanizadas, que se han unido con aplicación de presión en determinadas condiciones definidas. Si bien las mezclas de caucho natural tienen en general buena pegajosidad, las mezclas de cauchos sintéticos son mucho menos pegajosas y, en casos extremos, su pegajosidad es nula. Por ello, es práctica habitual añadir un agente de pegajosidad a cauchos o mezclas de cauchos menos pegajosos para aumentar su pegajosidad. En los productos de caucho sintético se emplean composiciones adhesivas de caucho sintético para mejorar la pegajosidad y conseguir una buena adhesión curada. A tal fin, se han propuesto varias composiciones.

30 **[0005]** Las composiciones de caucho con un agente de pegajosidad se formulan en general en mezcladores internos o en conjuntos de rodillos, a partir de un caucho natural o sintético (p. ej., copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno) o mezclas de estos, materiales inertes de relleno, agentes de tratamiento y agentes vulcanizantes. Después de la formulación, la composición de caucho se utiliza en procesos de fabricación para producir el producto de caucho deseado. Esto incluye aditivos como resinas de refuerzo para caucho y elastómeros, agentes de pegajosidad para caucho, adhesivos para guarniciones de fricción, composiciones de moldeo curables, impregnantes, recubrimientos, pinturas y ligantes para sustratos inorgánicos de partículas finas. La composición del caucho debe permanecer lo suficientemente pegajosa durante el proceso de fabricación, aún cuando este se interrumpa durante períodos prolongados, algo que no es raro, en particular cuando la fabricación implica procesos en diferentes lugares, lo cual requiere el almacenamiento y el transporte de artículos preacabados.

40 **[0006]** Entre los agentes de pegajosidad conocidos cabe mencionar a modo de ejemplo los siguientes: colofonía, colofonía hidrogenada y dimerizada, resinas terpénicas y resinas de terpeno modificadas, resinas hidrocarbólicas basadas en hidrocarbilos C₅ no saturados, hidrocarbilos C₉ no saturados, dicitlopentadieno o coumarona, resinas fenólicas de tipo novolak, por ejemplo las obtenidas de hidrocarbifenoles que tienen de 4 a 15 átomos de carbono en los grupos hidrocarbilos por reacción con formaldehído en un medio ácido, y resinas hidrocarbifenólicas preparadas por la reacción de hidrocarbifenoles con alquinos, especialmente acetileno.

55 **[0007]** Las resinas novolak son agentes de pegajosidad bien conocidos, utilizados en una gran variedad de composiciones de caucho. Las resinas novolak tienen una estructura repetitiva de unidades fenólicas que se obtienen por reacción de compuestos fenólicos con aldehídos en presencia de un catalizador ácido. Una serie de resinas novolak fenólicas, con estructuras químicas diferentes, se han combinado con formulaciones de caucho

como agentes de pegajosidad. Ejemplos de la serie de resinas novolak utilizadas como agentes de pegajosidad son: la resina novolak de fenol-crotonaldehído, cuyo componente fenólico puede ser, por ejemplo, un alquilfenol y/o un difenol, tal como resorcina o hidroquinona (patente estadounidense número 4,167,540); una resina novolak modificada que consiste en terpenos y ácidos carboxílicos no saturados, y/o derivados de estos compuestos (EP-A 0362 727); una resina fenólica, denominada resina xylok, que consiste en un compuesto fenólico y un aralquilo, tal como un éter de p-xilileno glicol dimetilo (publicación de patente japonesa número 14280/1977); o una resina fenólica-aralquímica modificada que se obtiene por reacción de fenoles, un compuesto aralquilo y formaldehído, en presencia de un catalizador ácido (patente estadounidense número 6,642,345).

5
10 **[0008]** Las patentes de Gran Bretaña GB1448374 y GB1484278 dan a conocer procesos de un paso para la modificación con monómeros de vinilo de resinas de tipo novolak. La patente estadounidense US4632966 da a conocer composiciones de resinas termoendurecibles que incluyen la resina novolak fenólica alquilatada.

15 **[0009]** Por mencionar otro ejemplo de la variedad de resinas novolak, la patente estadounidense número 4,889,891 da a conocer una resina novolak de resorcina-formaldehído alquil-sustituido y altamente ramificada. La patente estadounidense número 4,605,696 da a conocer resinas novolak altamente ramificadas parecidas que consisten en monoésteres de resorcina, especialmente monobenzoato de resorcina. En la patente estadounidense número 4,892,908 se da a conocer el uso de cetoderivados de la resorcina, tal como benzoilresorcina. La patente estadounidense número 5,021,522 da a conocer resinas fenólicas aralquil-sustituidas, en particular resinas novolak de resorcina aralquil-sustituidas con uno o más compuestos seleccionados del grupo integrado por estireno, alfa-metilestireno, p-metil estireno, alfa-cloroestireno, divinilbenceno y vinilnaftalenos.

20 **[0010]** La necesidad permanente de encontrar un mejor agente de pegajosidad con mayor pegajosidad es reconocida desde hace tiempo en el sector del caucho. Existe una necesidad especial en el sector de los neumáticos a causa de la pésima pegajosidad de las composiciones de caucho sintético, tal como las composiciones comerciales para neumáticos de polibutadieno-estireno (SBR), especialmente tras envejecer durante un período de tiempo considerable. Se han llevado a cabo intentos para mejorar la pegajosidad y el proceso para fabricar agentes de pegajosidad desde hace ya bastante tiempo.

25 **[0011]** Esta invención responde a esa necesidad. La presente invención se refiere a una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada que posee pegajosidad. La invención también aporta un proceso para preparar la resina modificada, y una composición de caucho que contiene la resina modificada.

Resumen de la invención

30 **[0012]** La invención se refiere a una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada preparada por reacción de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo, con un 1 a un 25 de tanto por ciento en peso de un monómero de vinilo, en presencia de un catalizador ácido.

35 **[0013]** La invención también aporta un proceso para preparar una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo. En el proceso, se hace reaccionar una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo, con un 1 a un 25 de tanto por ciento en peso de un monómero de vinilo, en presencia de un catalizador ácido. El proceso puede también incluir el paso de neutralización del catalizador ácido con una base después de finalizada la reacción.

40 **[0014]** Desde otro punto de vista, la presente invención se refiere a una composición de caucho que posee pegajosidad, la cual consiste en un caucho o una mezcla de cauchos, y 0,5 a 0,7 phr (partes por cien de caucho) de una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada de la invención.

Descripción detallada de la invención

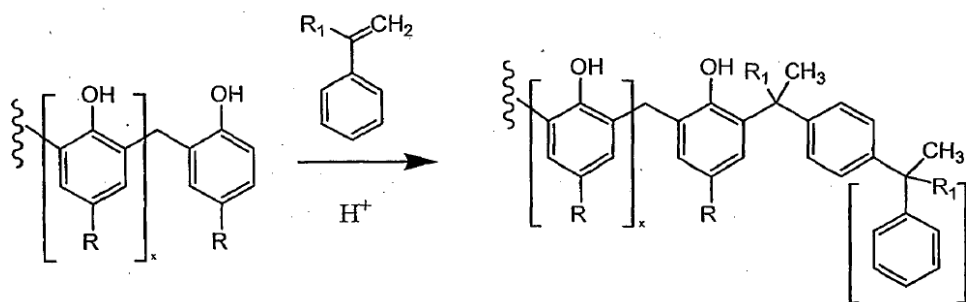
45 **[0015]** La presente invención concierne a una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo, modificada con un monómero de vinilo. Una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada de acuerdo con la invención se prepara por reacción de una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo, con un monómero de vinilo en presencia de un catalizador ácido.

50 **[0016]** Es conocido en el gremio que el anillo fenilo de fenoles puede derivatizarse con aldehídos y cetonas solo por reacciones en las posiciones orto y para del grupo hidroxilo. La posición meta del anillo fenilo no es reactiva. En la preparación de las resinas novolak, la polimerización tiene lugar en las tres posiciones orto y para. Las resinas de hidrocarbifenol formaldehído utilizadas en la invención se preparan a partir de fenoles que tienen un sustituyente hidrocarbilo en una de las posiciones orto o en la posición para del grupo hidroxilo. Esto deja solo dos posiciones en el anillo, que pueden ser dos posiciones orto (sustitución parahidrocarbilo) o una posición orto y una posición para (sustitución ortohidrocarbilo), disponibles para la polimerización. La resina novolak resultante es, pues, un polímero "lineal". Los polímeros novolak lineales que se utilizan en la presente invención pueden prepararse a partir de ortohidrocarbifenoles, parahidrocarbifenoles, o de una mezcla de ortohidrocarbifenoles y parahidrocarbifenoles. La modificación con vinilo de una resina novolak lineal según la presente invención mejora la pegajosidad de la resina.

[0017] La polimerización de los hidrocarbifenoles con formaldehído para preparar resinas lineales de hidrocarbifenol formaldehído es bien conocida en el gremio. La reacción de condensación altamente exotérmica, denominada "condensación novolak", se lleva a cabo mediante un método por el que los hidrocarbifenoles reaccionan con aldehídos o cetonas, especialmente formaldehído, en presencia de catalizadores, por regla general en presencia de ácidos, para formar resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído (patente estadounidense número 4,167,540; patente estadounidense número 6,642,345). Preferentemente, las resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído son una línea de resinas novolak fabricadas por Schenectady International Inc., tal como SP-1068, HRJ-2765, HRJ-4047, HRJ-10420, CR-418, HRJ-2355, SMD 31144 y HRJ-11937.

[0018] El término "hidrocarbilo" significa un sustituyente hidrocarburo, incluido hidrocarburos alifáticos (cadena lineal y cadena ramificada) y cíclicos, tal como terpenos alicíclicos, aromáticos y cíclicos. El grupo hidrocarbilo de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído es un grupo t-butilo o t-octilo. El grupo hidrocarbilo puede sustituirse con grupos funcionales comunes, como grupos hidroxilos, grupos aminos, grupos carboxílicos, halógenos, grupos tioles, grupos disulfidos. Los grupos funcionales no deben alterar las propiedades de pegajosidad de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada de la presente invención o de una composición de caucho a la que se le haya añadido la resina. Preferentemente, el grupo funcional se elige para añadir propiedades ventajosas a la resina para los fines de fabricación, para aumentar la pegajosidad o para mejorar las propiedades de la composición de caucho a la que se añade.

[0019] De acuerdo con la presente invención, la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada anteriormente citada se prepara por reacción con un 1 a un 25 de tanto por ciento en peso de un monómero de vinilo, en presencia de un catalizador ácido. La citada resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada tiene preferentemente un punto de reblandecimiento entre 90 °C y 150 °C, y más preferentemente entre 105 °C y 135 °C. La temperatura de transición al estado vítreo es normalmente 70 °C y los monómeros residuales son menos del 1 %. El esquema siguiente ilustra una reacción de modificación con la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído anteriormente citada y un derivado del estireno.



R= t-butilo o t-octilo;

R₁= H, CH₃;

X= número de unidades repetidas;

Y= número de modificaciones con un derivado del estireno.

[0020] Ejemplos de catalizadores apropiados para la modificación de la citada resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído son los catalizadores de Friedel Crafts o catalizadores ácidos. Los catalizadores ácidos incluyen ácidos inorgánicos, tales como los ácidos hidroc্লórico, sulfúrico, fosfórico y fosforoso. Los catalizadores ácidos también incluyen los ácidos alquilo y arilsulfónicos, tales como el ácido bencensulfónico, el ácido bencendisulfónico y el ácido metansulfónico. Los catalizadores preferidos son los de ácidos arilsulfónicos. Más preferentemente, los catalizadores ácidos son el ácido toluensulfónico, el ácido xilensulfónico o el ácido dodecil bencensulfónico. La cantidad de catalizador es preferentemente de 0,01 a 10 partes de catalizador por 100 partes de compuesto fenólico.

[0021] Se puede utilizar cualquier monómero de vinilo para modificar una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído de acuerdo con la invención. El término "monómero de vinilo" significa un compuesto que tiene el grupo vinilo (CH₂=CR-). Entre los ejemplos de monómeros de vinilo útiles cabe mencionar los siguientes: monómeros no saturados que contienen anillos, tal como el estireno y productos con sustituciones orto, meta y para del estireno, tal como N,N-dimetil aminoestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, t-butilestireno, viniltolueno, carboxiestireno, alfa-metilestireno, (met)acrilatos de fenilo, (met)acrilatos de hidrocarbilo que contienen nitrógeno, como N,N-dimetil aminoetil metacrilato, N-t-butil aminoetil metacrilato; 2-(dimetilamino)etil metacrilato, sal de cloruro de metilo cuaternizada; olefinas o compuestos de dieno, tales como etileno, propileno, butileno, isobuteno, isopreno, cloropropeno, fluoro que contiene olefinas, cloruro de vinilo; monómeros no saturados que contienen grupos carboxilos, tal como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido itacónico, el ácido maléico, el ácido fumárico (preferentemente ácido metacrílico), ésteres de hidroxil hidrocarbilo C₂-C₈ de ácido (met)acrílico (preferentemente ácido metacrílico), tal como 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxilpropil (met)acrilato, 3-hidroxilpropil (met)acrilato, hidroxilbutil (met)acrilato, monoesteres entre un poliéter polioli (p. ej., polietilenglicol, polipropilenglicol o

polibutilenglicol) y un ácido carboxílico no saturado (preferentemente ácido metacrílico); monoéteres entre un poliéter polioli (p. ej., polietilenglicol, polipropilenglicol o polibutilenglicol) y un monómero no saturado que contiene un grupo hidroxilo (p. ej., 2-hidroxil metacrilato); aductos entre un ácido carboxílico no saturado y un compuesto monoepóxido; aductos entre (met)acrilatos de glicidilo (preferentemente metacrilato) y un ácido monobásico (p. ej., ácido acético, ácido propiónico, ácido p-t-butilbenzóico o un ácido graso); monoésteres o diésteres entre un compuesto no saturado que contiene grupo anhídrido de ácido (p. ej., anhídrido maléico o anhídrido iracónico) y un glicol (p. ej. etilenglicol, 1,6-hexanediol o neopentil glicol); monómeros que contienen cloro, bromo, flúor y un grupo hidroxilo, tal como 3-cloro-2-hidroxilpropil (met)acrilato (preferentemente metacrilato); ésteres de hidrocarbilo C₁-C₂₄ o ésteres de ciclohidrocarbilo de ácido (met)acrílico (preferentemente ácido metacrílico), tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, sec-butilo o t-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de ciclohexilo, ésteres de alcoxiidrocarbilo C₂-C₁₈ de ácido (met)acrílico (preferentemente ácido metacrílico), tal como metacrilato de metoxibutilo, metacrilato de metoxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de etoxibutilo; amidas polimerizables tal como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico; monómeros que contienen nitrógeno, tal como piridinas de 2-, 4-vinilo, 1-vinil-2-pirrolidona, (met)acrilonitrilo; monómeros de vinilo que contienen un grupo glicidilo, tal como (met)acrilatos de glicidilo, éteres de vinilo, acetato de vinilo, y monómeros cíclicos, tal como 1,1-biciclobutancarboxilato de metilo. Estos monómeros pueden utilizarse de forma individual o como mezcla de dos o más de dos. Preferentemente, el monómero de vinilo se selecciona del grupo integrado por un monómero estirénico, una olefina, un monómero met(acrílico), un monómero de met(acrilato), una piridina de vinilo y mezclas de estos. Más preferentemente, el monómero de vinilo es un monómero estirénico seleccionado del grupo integrado por estireno, alfa-metilestireno, cloroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, t-butilestireno, carboxiestireno, divinilbenceno, vinilnaftaleno y mezclas de estos.

[0022] La invención también aporta un proceso para la preparación de la citada resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada provista de pegajosidad, que consta de estos pasos: reacción de una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído, donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo, con un 1 a un 25 de tanto por ciento en peso de un monómero de vinilo, en presencia de un catalizador ácido. El proceso puede incluir, preferentemente, el paso de neutralización del catalizador ácido con una base tras finalizar la reacción de modificación. Aunque puede utilizarse cualquier base, desde NaOH cáustica a aminas, preferentemente la base será TEA (trietilamina) o TEACH (trietanolamina). Para modificar una resina novolak existente, puede llevarse a cabo una reacción de modificación de acuerdo con la invención en un baño fundido de resina o en un disolvente mediante disolución de la resina en un disolvente apropiado. Como es conocido en el gremio, los disolventes aromáticos, tal como el tolueno o el xileno, estarían incluidos en los disolventes apropiados.

[0023] La reacción de modificación se puede llevar a cabo como un proceso posterior, justo después de la polimerización del fenol-formaldehído para formar la resina novolak, o se puede utilizar para modificar una resina novolak después del proceso de fabricación inicial. El proceso se lleva a cabo en un reactor, por ejemplo, un vaso habitual o un matraz esmerilado que está equipado con un agitador, calentador, termostato, dispositivo de alimentación, condensador de reflujo y separador de agua. Los hidrocarbifenoles pueden introducirse inicialmente con el catalizador y llevarse a la temperatura de reacción o de destilación deseada, y los aldehídos o cetonas, preferentemente, por ejemplo, una solución acuosa de formaldehído, se añaden a lo largo de un período de unas horas. También es posible introducir al principio solo una parte de los hidrocarbifenoles y añadir el resto junto con el formaldehído a una temperatura de 90 °C a 150 °C. Una vez concluida la condensación, los monómeros de vinilo se añaden al reactor y se mantienen un tiempo adicional a la temperatura de reacción, esto es, 150 °C. La reacción puede neutralizarse mediante una base y el agua eliminarse mediante destilación.

[0024] Las resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído modificadas, preparadas de acuerdo con la invención, son útiles en una amplia variedad de aplicaciones. Las resinas modificadas encuentran utilidad, por ejemplo, como adhesivos, dispersantes, surfactantes, agentes emulsionantes, elastómeros, recubrimientos, pinturas, elastómeros termoplásticos, resinas técnicas, componentes de tintas, lubricantes, componentes de mezclas de polímeros, aditivos para papel, biomateriales, aditivos para el tratamiento de aguas, componentes de cosméticos, agentes antiestáticos, materiales de embalaje de alimentos y bebidas, agentes de mezcla de liberación en aplicaciones farmacéuticas.

[0025] Se considera preferente el uso de las resinas modificadas de la invención como agentes de pegajosidad para composiciones de caucho. En esta expresión de la invención, se añade la citada resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada a una composición de caucho para mejorar la pegajosidad del caucho. La composición de caucho puede ser cualquier caucho natural o caucho sintético, o una combinación de estos. Ejemplos de caucho sintético son: copolímero de estireno butadieno, poliisopreno, polibutadieno, butadieno estireno de acrilonitrilo, EPDM, policloropreno, isobutileno, estireno isopreno estireno, estireno butadieno estireno y etileno propileno. La composición de caucho propiamente dicha puede ser un caucho individual o una mezcla de cauchos.

[0026] Se pueden añadir resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído modificadas 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 pegajosidad o resinas novolak. Preferentemente, la resina modificada se utiliza en una cantidad que va de 0,5 a 0,7 phr (partes por cien de caucho) y más preferentemente de 1 a 4 phr. Puede incorporarse una resina individual modificada de acuerdo con la invención o una mezcla de resinas en la composición de caucho.

[0027] Las resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído modificadas de acuerdo con la invención pueden también utilizarse como resinas de refuerzo para caucho y elastómeros. Para este fin, pueden incorporarse en la mezcla de elastómeros o caucho aún sin vulcanizar ya sea juntas o por separado de los agentes reticulantes. Los cauchos pueden utilizarse en cualquier forma suministrada deseada, por ejemplo, como balas o polvos, y también, por ejemplo, con negro de carbón. Es más, también son apropiados los cauchos polares, tal como, por ejemplo, caucho de nitrilo (copolímeros de acrilonitrilo con butadieno o isopreno) o caucho de poliuretano. En una composición de caucho de la invención también pueden utilizarse otros aditivos habituales. Estos aditivos incluyen materiales inertes de relleno, agentes vulcanizantes, aceleradores, activadores y coadyuvantes de procesamiento. Los vulcanizados obtenidos cuando se usa la resina novolak modificada, preparada de acuerdo con la invención, pueden, por ejemplo, utilizarse como artículos de caucho industriales, tales como elementos amortiguadores, camisas de goma, fuelles, cintas transportadoras y también para neumáticos de vehículos.

[0028] Las resinas novolak modificadas pueden así mismo utilizarse como agentes de pegajosidad para caucho, en particular para caucho sintético. Cuando se preparan artículos de caucho compuestos de varias capas, como es necesario hacer en particular en la producción de neumáticos para automóviles, los componentes sin vulcanizar habituales con frecuencia no tienen o no mantienen la pegajosidad necesaria para el ensamblado. Esto es en particular el caso si la composición de caucho está parcial, predominante o exclusivamente compuesta de caucho sintético. La adición de la resina novolak modificada puede producir un aumento de la pegajosidad.

[0029] La resina novolak modificada obtenible de acuerdo con la invención puede además utilizarse también en el campo de las guarniciones de fricción, los impregnantes para fibras orgánicas o inorgánicas, los ligantes para fibras orgánicas o inorgánicas, los recubrimientos, los acabados y pinturas, y también los ligantes para materiales pulverizados, preferentemente inorgánicos. En estas aplicaciones, la resina novolak modificada puede procesarse con o sin agentes reticulantes y también con materiales inertes de relleno, aditivos, pigmentos y otras sustancias añadidas y luego someterse opcionalmente a uno o más de los procesos de tratamiento en caliente posteriores, opcionalmente con moldeado, siendo también posible que la temperatura sea superior a la temperatura de descomposición del novolak.

[0030] El proceso de la invención se ilustra más en detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

[0031] Ejemplo 1: Preparación de una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído con un monómero de vinilo.

[0032] Se preparó una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído con 100 libras de t-octilfenol con formaldehído. Después de finalizada la condensación de la resina novolak en el reactor, se añadieron 10 libras de alfa-metilestireno al reactor y la mezcla se calentó a 150 °C. Una vez alcanzada esta temperatura de reacción, se mantuvo por lo menos tres horas. Después de finalizada la reacción, se añadió trietanolamina a la mezcla. El disolvente se extrajo por destilación del condensador inclinado hacia abajo, inicialmente a presión atmosférica, hasta que se alcanzó una temperatura en la base de 170 °C. Durante este procedimiento, el reactor se irrigó con nitrógeno como gas inerte. Una vez que se alcanzó la temperatura de 170 °C, se llevó a cabo la destilación al vapor a presión reducida durante 30 minutos para extraer el monómero que no había reaccionado o el disolvente. Se prosiguió con la destilación otros 30 minutos a 170 °C bajo presión reducida (27 hPa=27 milibares). El contenido de hidrocarbifenol libre de la resina fue inferior al 1 %.

[0033] Ejemplo 2: Formulación de caucho con un agente de pegajosidad constituido por una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada.

Preparación de la composición del caucho

[0034] Primero se aplica el caucho o una cantidad correspondiente de una mezcla de negro de carbón y caucho a un conjunto de rodillos. Cuando se ha formado una lámina sellada, se añaden y mezclan uno a uno otros ingredientes seleccionados entre ácido esteárico, óxido de zinc, coadyuvantes de procesamiento, antioxidantes, agentes vulcanizantes, p. ej., una resina fenólica o azufre, material inerte de relleno y aceite de tratamiento, y la resina novolak de hidrocarbifenol modificada, que mejora la pegajosidad. Las mezclas se trabajan entonces con los rodillos durante cinco minutos a temperaturas de 100 °C a 120 °C (medidas en la superficie de las mezclas trabajadas en los rodillos). La temperatura debe ser significativamente superior al punto de fundición de la resina utilizada y puede aumentarse de forma correspondiente incluso a valores por encima de 120 °C. A continuación, la mezcla se completa con la adición de un acelerador a temperaturas de mezcla convencionales, esto es, temperaturas a las que el acelerador no reacciona, por ejemplo, a temperaturas de hasta 120 °C.

[0035] En la tabla 1 se muestran composiciones de caucho que utilizan un agente de pegajosidad constituido por una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada. –

Tabla I.

Composición	
Caucho natural	70
Caucho de butadieno	30
Negro de carbón	70

Óxido de zinc	3
Ácido esteárico	1
Antioxidante	0,25
Aceite aromático	16,5
Cera protectora con ozono	0,5
6-p-fenilendiamina	1
Azufre	2
N-tert-2-benzotiazolsulfenamida	3
N-ciclohexiltioftalimida	0,2
Resina	4

[0036] Se evaluaron composiciones de caucho que contienen resinas novolak lineales de hidrocarbifenol formaldehído modificadas de acuerdo con la invención sobre la base de las siguientes pruebas:

5

Mezclado-Mezclado de Banbury: ASTM D3182-89 (2001)

Prevulcanización-Prevulcanización Mooney: ASTM D1646-03

Reómetro de disco oscilante (RDO): ASTM D2084-01

Resilencia al rebote (elasticidad al choque): DIN 53512

10

[0037] Los resultados de las pruebas para las composiciones de caucho que contenían una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada se indican en la tabla 2. Se comparan los valores correspondientes de pegajosidad, prevulcanización Mooney y RDO para composiciones sin resina (blanco) y para composiciones que contienen resinas novolak de toctilfenol (PTOP) y t-butilfenol (PTBP), con alfa-metilestireno (AMS) o vinilpiridina como modificador de vinilo. La composición de control (blanco), que no tiene ningún agente de pegajosidad para fines de comparación, tiene una pegajosidad muy baja (0,2). En comparación con el blanco, las mezclas de caucho con resina modificada muestran un aumento importante en pegajosidad.

15

[0038] Los valores de la prevulcanización Mooney se determinaron en un viscómetro Mooney a 121 °C, y representan la resistencia de los compuestos a la vulcanización prematura. Los valores indicados son los tiempos requeridos para lograr un aumento de cinco puntos desde la viscosidad Mooney mínima a la temperatura de la prueba. Los valores más grandes representan una resistencia a la vulcanización prematura; los tiempos más cortos indican una tendencia a la "prevulcanización".

20

[0039] Las características de vulcanización se determinaron en un reómetro de disco oscilante (RDO), realizándose las pruebas a una temperatura de 153 °C. Los parámetros R_{mín} y R_{máx} son el par mínimo (antes del inicio de la vulcanización) y el par máximo (debido a la vulcanización) del reómetro, respectivamente. El parámetro t₉₀ es el tiempo que se necesita para lograr un aumento del 90 % del par debido a la vulcanización (tiempo a $R/(R_{máx}-R_{mín})=0,90$).

25

Tabla 2.

30

	Resina base	Monómero de vinilo utilizado para la modificación de las resinas	% CN	% PdbR	Pegajo-sidad	Pegajo-sidad	Pre-vulcanizació n Mooney	RDO
			%	%	1 día	3 días	t5	t90
1	PTOP	AMS	30	70	81,9	66,2	20,33	12,5 7
2	PTBP	AMS	30	70	12,4	16,1	22,3	10,2 1
3	Blanco		30	70	0,2	0,3	20,25	11,9 8

ES 2 506 640 T3

4	PTOP	AMS	70	30	18,3	13,3	15,25	10,4 6
5	PTOP	Piridina de vinilo	70	30	9,3	3,3	14,05	10,1 1
6	PTBP	AMS	70	30	21,8	18,6	15,3	8,89
7	Blanco		70	30	0,7	0,8	17,09	11,1 3
8	PTBP	AMS	100	0	32,6	15,5	7,99	10,8 6
9	PTOP	AMS	100	0	17,0	15,6	9,25	9,76
10	Blanco		100	0	13,6	15,2	10,17	9,7
11	PTOP	Estireno	70	30	5,1	7,9	18,43	
12	PTBP	Estireno	70	30	10,6	11,5	17,64	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada, preparada por reacción de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído con un 1 a un 25 de tanto por ciento en peso de un monómero de vinilo, en presencia de un catalizador ácido, donde la resina de hidrocarbifenol formaldehído se prepara a partir de un hidrocarbifenol que tiene un grupo hidroxil y un sustituyente hidrocarbilo, estando el sustituyente hidrocarbilo en la posición orto o en la posición para respecto del grupo hidroxilo del hidrocarbifenol, y donde el grupo hidrocarbilo es un grupo t-butilo o t-octilo.
- 10 2. La resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada de acuerdo a la reivindicación 1, donde el monómero de vinilo se selecciona del grupo integrado por un monómero estirénico, una olefina, un monómero met(acrílico), un monómero de met(acrilato), una piridina de vinilo y mezclas de estos.
- 15 3. La resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 o 2, donde el monómero de vinilo es un monómero estirénico seleccionado del grupo integrado por estireno, alfa-metilestireno, cloroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, t-butilestireno, carboxiestireno, divinilbenceno, vinilnaftaleno y mezclas de estos.
- 20 4. Un proceso para preparar una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada que tenga pegajosidad, que consta de los siguientes pasos:
 - reacción de un hidrocarbifenol con formaldehído para formar una resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído, donde el hidrocarbifenol tiene un sustituyente hidrocarbilo en una de las dos posiciones orto o en la posición para con respecto al grupo hidroxilo del hidrocarbifenol,
 - 25 y donde el grupo hidrocarbilo de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído es un grupo t-butilo o t-octilo;
 - y reacción de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído con un 1 a un 25 de tanto por ciento en peso de un monómero de vinilo en presencia de un catalizador ácido.
- 30 5. El proceso de la reivindicación 4 con la inclusión adicional del paso de neutralización del catalizador ácido con una base después de finalizada la reacción.
- 35 6. El proceso según una de las reivindicaciones 4 o 5, donde el monómero de vinilo se selecciona del grupo integrado por un monómero estirénico, una olefina, un monómero met(acrílico), un monómero de met(acrilato), una piridina de vinilo y mezclas de estos.
- 40 7. El proceso según una de las reivindicaciones 4 a 6, donde el monómero de vinilo es un monómero estirénico seleccionado del grupo integrado por estireno, alfa-metilestireno, cloroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, t-butilestireno, carboxiestireno, divinilbenceno, vinilnaftaleno y mezclas de estos.
- 45 8. Una composición de caucho provista de pegajosidad que consiste en un caucho o mezclas de cauchos, y 0,5 a 0,7 phr (partes por cien de caucho) de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído modificada de la reivindicación 1, donde el grupo hidrocarbilo de la resina novolak lineal de hidrocarbifenol formaldehído es un grupo t-butilo o t-octilo.
- 50 9. La composición de caucho según la reivindicación 8, donde el monómero de vinilo se selecciona del grupo integrado por un monómero estirénico, una olefina, un monómero met(acrílico), un monómero de met(acrilato), una piridina de vinilo y mezclas de estos.
- 55 10. La composición de caucho según una de las reivindicaciones 8 o 9, donde el monómero de vinilo es un monómero estirénico seleccionado del grupo integrado por estireno, alfa-metilestireno, cloroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, t-butilestireno, carboxiestireno, divinilbenceno, vinilnaftaleno y mezclas de estos.
11. El proceso según una de las reivindicaciones 4 a 7, donde el hidrocarbifenol tiene un grupo hidroxilo y un sustituyente hidrocarbilo.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante se incluye únicamente para facilitar la labor del lector, y no forma parte del documento de la patente europea. Pese a haberse tenido un gran cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden descartar errores u omisiones, y la OEP declina toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4167540 A [0007] [0017]
- EP 0362727 A [0007]
- JP 52014280 A [0007]
- US 6642345 B [0007] [0017]
- GB 1448374 A [0008]
- GB 1484278 A [0008]
- US 4632966 A [0008]
- US 4889891 A [0009]
- US 4605696 A [0009]
- US 4892908 A [0009]
- US 5021522 A [0009]