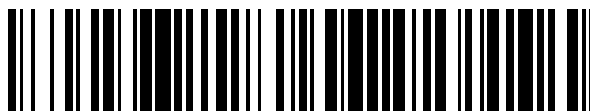


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 495**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00	(2006.01)	C08K 5/18	(2006.01)
C08G 8/00	(2006.01)	C08K 5/548	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)	C08L 9/06	(2006.01)
C08L 61/00	(2006.01)	C08L 61/06	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01)	C08L 91/00	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)		
C08G 8/10	(2006.01)		
C08G 8/12	(2006.01)		
C08G 8/24	(2006.01)		
C08K 5/09	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2017 PCT/EP2017/000315**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153050**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2017 E 17712026 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3426502**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de resinas de alquilfenol novolac**

30 Prioridad:

09.03.2016 BE 201600054

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

21.07.2020

73 Titular/es:

**SUMITOMO BAKELITE EUROPE N.V. (100.0%)
Henry Fordlaan 80
3600 Genk, BE**

72 Inventor/es:

**VANORMELINGEN, WOUTER;
SCHOofs, BART y
DE SMEDT, TOM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 495 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

Procedimiento para la preparación de resinas de alquifénol novolac

La presente invención se refiere a resinas de alquifénol novolac. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar resinas de alquifénol novolac con menos de 0,5% en masa de cada componente monómero fenólico, y preferiblemente menos de 0.1% en masa de residuo libre sin reaccionar, basado en la cantidad total de la resina de alquifénol obtenida. La presente invención también se refiere al uso de estas resinas como una resina de pegajosidad para aplicaciones de caucho, más específicamente, neumáticos de automóvil.

Las resinas de alquifénol novolac se preparan típicamente por una reacción de polimerización entre alquifénoles y aldehídos, en presencia de un ácido como catalizador (véase L. Pilato, *Phenolic Resins - A Century of Progress*, Springer 2010).

Se sabe en general que el peso molecular de las resinas de alquifénol novolac se determina por la relación molar (MR) entre el aldehído y el alquifénol. Con el fin de obtener un peso molecular medio numérico entre 800 y 2000 g/mol, típicamente se usa alquifénol en exceso y la MR de aldehído/alquifénol varía entre 0,7 y 0,9. Esta relación conduce a resinas de alquifénol novolac con un punto de reblandecimiento entre 80 y 130 °C.

Debido a la naturaleza de la reacción de polimerización, en concreto una policondensación por crecimiento en etapas, y al uso de un exceso molar de alquifénol, queda un cierto porcentaje de monómeros de alquifénol libres sin reaccionar después de que haya reaccionado todo el aldehído. El modelo estadístico establecido por Borrajo et al. (*Polymer*, Vol. 23, pág. 263-266 (1982)), por ejemplo, para policondensaciones con fenol y formaldehído predice por la distribución de Stokemayer niveles de fenol libre de 11,6%, 6,5% y 3,0%, para relaciones molares de 0,7, 0,8 y 0,9 respectivamente.

Las resinas de alquifénol novolac son muy adecuadas para usar como resina de pegajosidad, para aplicaciones de caucho, en particular para la confección de neumáticos de automóvil u otros neumáticos de caucho. Los neumáticos se producen por ensamblaje de varias capas de caucho en una secuencia y geometría específicas, después de lo cual las capas se reticulan entre sí por el procedimiento de vulcanización. Con el fin de retener la geometría en el periodo entre el ensamblaje y el procedimiento de vulcanización, estas diferentes capas de caucho deben adherirse adecuadamente entre sí, tanto inicialmente como después de unos días. Sin embargo, las capas de caucho sintético en general no se adhieren entre sí, o lo hacen solo de forma insuficiente. Por esta razón, se añaden resinas de pegajosidad al caucho de modo que estas capas obtengan una cantidad suficiente de fuerza adhesiva.

Varios estudios indican que los alquifénoles tienen un impacto adverso en la salud y el medio ambiente. Por consiguiente, existe una creciente preocupación por la toxicidad de los alquifénoles en general y, más en particular, la del 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (PTOP) y nonilfenol. Ambos son candidatos para la lista de "Sustancias extremadamente preocupantes" (SVHC) bajo la normativa REACH. Por lo tanto, existe una demanda creciente entre los fabricantes de neumáticos para reducir la cantidad de monómeros de alquifénol libres en los agentes de pegajosidad tanto como sea posible, preferiblemente a menos de 0,5% en masa y lo más preferiblemente a menos de 0,1% en masa, basado en la masa total de la resina de alquifénol novolac.

Una disminución en el contenido de monómeros de alquifénol libres también facilitará el procesamiento de las resinas de alquifénol novolac, puesto que reduce los humos de componentes de alquifénoles en las fábricas en las que se usan. Esto se aplica en particular a aplicaciones de caucho, si la vulcanización se lleva a cabo a altas temperaturas.

Los expertos en la técnica saben en general que la cantidad de monómeros de alquifénol libres se puede reducir aumentando la MR de aldehído/alquifénol por encima del límite superior típico de 0,9. Sin embargo, esto da lugar a resinas de alquifénol novolac que tienen un peso molecular alto y un punto de reblandecimiento mayor de 130 °C. Dichas resinas de alquifénol novolac requieren una temperatura de procesamiento mayor cuando se usan como resinas de pegajosidad durante la producción industrial de neumáticos de caucho, lo cual no es deseable.

Los documentos US 6.326.453 B2 y EP 1 108 734 A1 describen una reducción de la cantidad de monómeros de fenol libres en resinas de (alquil)fenol novolac mediante el uso de ácidos fosfóricos orgánicos como catalizador. Sin embargo, esto requiere una cantidad significativa de catalizador. Con el fin de llegar a una cantidad de fenol libre inferior a 1%, se requiere 60% en masa de catalizador con respecto al fenol. Se requiere 10% de catalizador para un fenol libre residual de aproximadamente 2%. Esta referencia también establece que si la cantidad de catalizador se reduce por debajo de 0,1% en moles con respecto al fenol, la reacción ya no es efectiva. En resumen, se puede establecer que la gran cantidad de catalizador requerida hace que este procedimiento sea económicamente inviable.

El documento JP 11-349655 A describe la preparación de resinas de fenol-formaldehído novolac en una disolución de metanol a alta presión y temperatura (15 MPa/250 °C), con el fin de obtener un contenido de 1% de fenol libre. Sin embargo, este procedimiento es muy difícil de implementar a una escala industrial desde el punto de vista técnico, en vista de la alta presión y temperaturas implicados.

Un artículo de Li Ziqiang (*Mining and Metallurgy*, Vol. 5, pág. 24-27, 1996) describe cómo se puede reducir la cantidad de fenol libre de 18% a 5% añadiendo urea durante la síntesis de resinas fenólicas. Aunque esto es una reducción

significativa, el contenido de 5% de monómeros libres es todavía demasiado alta para el uso de dichas resinas de alquifenol novolac. Además, la adición de urea puede tener un efecto adverso en las características finales de la mezcla de caucho.

5 El documento US 7.488.784 B2 describe la producción de resinas de alquifenol novolac con menos de 2%, o menos de 1% de monómeros de alquifenol libres por la adición de 2 a 20% en masa de ácidos grasos con respecto al alquifenol total. En los ejemplos descritos, el contenido de monómero de alquifenol libre se puede reducir a 0,7% de esta forma. En esta invención, se usa una MR de aldehído/alquifenol mayor de 0,9, lo que conduce a la producción de polímeros de alquifenol con un peso molecular alto. La adición de ácidos grasos en la reacción asegura una
10 disminución del punto de reblandecimiento de estas resinas de alto peso molecular a 85-105 °C, similar a las resinas de alquifenol novolac convencionales.

El documento US 4.167.540 A describe el uso de resinas de alquifenol novolac como agentes de pegajosidad para aplicaciones de caucho en las que la resina de alquifenol se prepara a partir de (a) una mezcla de mono y dialquifenoles, (b) un componente que es al menos trifuncional en relación con el formaldehído, tal como por ejemplo, resorcinol, y (c) formaldehído. La mezcla de mono y dialquifenoles contiene un máximo de 30% en moles de dialquifenol. La MR de los componentes (a) y (b) respecto a (c) es entre 1:1,1 y 1:0,8. El contenido de monómeros de alquifenol libres que está presente en las resinas de alquifenol preparadas de acuerdo con esta invención no se
15 menciona.

En la actualidad, no se ha descrito ningún procedimiento de trabajo para producir resinas de alquifenol novolac con menos de 0,5% en masa, y preferiblemente menos de 0,1% en masa de monómeros de alquifenol libres en combinación con una temperatura de reblandecimiento entre 80-130 °C, y un peso molecular medio numérico de 800-2000 g/mol, con características similares a las resinas de alquifenol novolac convencionales para aplicaciones de caucho.
20

El objetivo de esta invención es abordar las desventajas mencionadas antes del estado actual de la tecnología, relacionadas con la disminución del contenido de monómeros de alquifenol libres en resinas de alquifenol novolac. En particular, el problema técnico subyacente a la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar una resina de alquifenol novolac con un contenido muy bajo de monómero fenólico (en particular menos de 0,5% en masa de cada componente de monómero fenólico, y preferiblemente menos de 0,1% en masa de cada componente de monómero fenólico con respecto a la cantidad total de resina de alquifenol obtenida), mientras que al mismo tiempo la resina de alquifenol novolac obtenida tiene una temperatura de reblandecimiento de 80 a 130 °C (preferiblemente de 90 a 120 °C) y un peso molecular medio numérico de 800 a 2000 g/mol.
25
30

Otro objetivo de esta invención se refiere al uso de resinas de alquifenol novolac preparadas de acuerdo con el procedimiento anterior, como una resina de pegajosidad en aplicaciones de caucho.

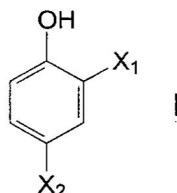
Otro objetivo de esta invención se refiere al uso de resinas de alquifenol novolac preparadas de acuerdo con el procedimiento anterior en formulaciones de caucho.

35 Otro objetivo de esta invención se refiere a neumáticos de caucho que contienen resinas de alquifenol novolac preparadas de acuerdo con el procedimiento anterior.

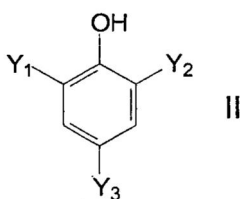
Los problemas anteriores se resuelven proporcionando las realizaciones como se definen en las reivindicaciones.

En particular, se proporciona un procedimiento para preparar una resina de alquifenol novolac que comprende las siguientes etapas:

40 (a) Proporcionar una mezcla de monómeros fenólicos que comprende de 20 a 70% en moles, basado en la cantidad total de monómeros fenólicos, de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural I



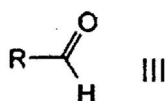
45 en la que uno de los grupos X₁ o X₂ es un protón, y el grupo X restante es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y de 30 a 80% en moles, basado en la cantidad total de monómeros fenólicos, de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural II



en la que uno de los grupos Y_1 , Y_2 e Y_3 es un protón, y los dos grupos Y restantes son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono;

(b) Añadir un ácido;

5 (c) Añadir un aldehído con la fórmula estructural III



en la que R es un protón o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; en donde la relación molar del aldehído con la fórmula estructural III a la cantidad total de las sustancias químicas que tienen la fórmula I y II es mayor que o igual a 1.

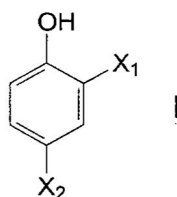
10 El procedimiento anterior para preparar resinas de alquilfenol novolac da como resultado ventajosamente resinas con menos de 0,5% en masa de cada uno de los monómeros fenólicos sin reaccionar individuales incluidos en las fórmulas estructurales I o II con respecto a la resina de alquilfenol total. Según una realización preferida, la resina de alquilfenol obtenida contiene menos de 0,4% en masa de cada monómero fenólico sin reaccionar individual incluido en las fórmulas I o II, basado en la cantidad total de resina de alquilfenol obtenida, más preferiblemente menos de 0,3% en masa, más preferiblemente menos de 0,2% en masa, y lo más preferiblemente menos de 0,1% en masa.

En la presente memoria, la expresión "monómero fenólico" se refiere a cualquier compuesto incluido en el alcance de las fórmulas estructurales I o II, en particular monoalquilfenoles y dialquilfenoles.

20 Según una realización preferida, la cantidad total de monómero fenólico sin reaccionar incluido en las fórmulas estructurales I o II en la resina de alquilfenol obtenida es menor de 1% en masa, basado en la cantidad total de resina de alquilfenol obtenida, más preferiblemente menos de 0,7% en masa, más preferible menos de 0,5% en masa, más preferible menos del 0,3% en masa y lo más preferible menos del 0,1% en masa.

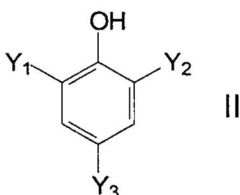
Estas resinas se pueden obtener usando una mezcla definida de mono y dialquilfenoles, un ácido y un aldehído.

Los monoalquilfenoles tienen la fórmula estructural I



25 en la que uno de los grupos X_1 o X_2 es un protón, y el grupo X restante es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y preferiblemente de 4 a 9 átomos de carbono. El "grupo X restante" se refiere al X_1 o X_2 que no es un protón. Por ejemplo, en el caso de que X_1 sea un protón, el grupo X_2 restante es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

Los dialquilfenoles tienen la fórmula estructural II



30

5 en la que uno de los grupos Y_1 , Y_2 e Y_3 es un protón, y los dos grupos Y restantes son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y preferiblemente uno o ambos de estos grupos Y tiene de 4 a 9 átomos de carbono; El "grupo Y restante" se refiere al Y_1 , Y_2 o Y_3 que no son protones. Por ejemplo, en el caso de que Y_1 sea un protón, los grupos Y_2 e Y_3 restantes son independientemente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono.

La mezcla de mono y dialquifenoles comprende de 20 a 70% en moles de monoalquifenoles de la fórmula estructural I y de 30 a 80% en moles de dialquifenoles de la fórmula estructural II, basado en la cantidad total de mono y dialquifenoles, y preferiblemente de 30 a 50% en moles de los monoalquifenoles y de 50 a 70% en moles de los dialquifenoles.

10 Los autores de la invención encontraron para su sorpresa que cuando se usaban mezclas definidas de alquifenoles, que contenían un porcentaje alto de dialquifenoles, para la síntesis de resinas de alquifenol novolac, se obtenían resinas de alquifenol novolac, que contenían una cantidad de cada monómero fenólico individual incluido en las fórmulas estructurales I y II, de menos de 0,5% en masa, lo más preferible menos de 0,1% en masa, con respecto al peso total de resina de alquifenol, mientras que al mismo tiempo la resina de alquifenol novolac obtenida tiene una temperatura de reblandecimiento de 80 a 130 °C y un peso molecular medio numérico de 800 a 2000 g/mol. Por lo tanto, el contenido indeseable de monómeros de alquifenol libres residuales en este procedimiento es menor de lo que permiten los procedimientos de trabajo convencionales cuando producen resinas de alquifenol novolac que tienen una temperatura de reblandecimiento de 80 a 130 °C y un peso molecular medio numérico de 800 a 2000 g/mol.

20 La relación molar de aldehído con respecto al mono y dialquifenol es mayor que o igual a 1, y preferiblemente es de 1,1 a 1,5. De acuerdo con una realización preferida, la relación molar es de 1,25 a 1,35. La relación molar más óptima es aproximadamente 1,3. La relación molar de aldehído/alquifenoles se calcula como sigue:

$$MR = \frac{\text{moles aldehído}}{\text{moles monoalquifenol} + 0,5 * \text{moles dialquifenol}}$$

25 La ventaja del exceso de aldehído es que el contenido de monómeros fenólicos libres sin reaccionar es menor de lo permitido por procedimientos convencionales cuando se producen resinas de alquifenol novolac que tienen una temperatura de reblandecimiento de 80 a 130 °C y un peso molecular medio numérico de 800 a 2000 g/mol. Sin embargo, una relación molar mayor que 1,5 puede ser desventajosa en vista del hecho de que puede quedar una gran cantidad de aldehído sin reaccionar después de la reacción. Este aldehído puede permanecer en el producto final, lo cual no es deseable, o evaporarse durante la destilación, lo cual puede reducir el rendimiento.

30 Según una realización preferida de esta invención, la composición de la mezcla de monómeros fenólicos comprende de 30 a 50% en moles de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural I y de 50 a 70% en moles de sustancias químicas con la fórmula estructural II. Esta relación permite lograr el contenido de monómero libre más bajo posible, combinado con temperaturas de reblandecimiento de las resinas de alquifenol novolac en el intervalo preferido de 90-120 °C.

35 Según una realización preferida de esta invención, los monómeros fenólicos que tienen la fórmula estructural I tienen un grupo X que es un protón, mientras que el grupo X restante representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono. Además, los monómeros fenólicos que tienen la fórmula estructural II tienen preferiblemente un grupo Y que es un protón, mientras que uno o ambos de los grupos Y restantes representan independientemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono. La ventaja de esto es la producción de resinas de alquifenol que son extremadamente similares a las resinas comerciales actuales en términos de estructura molecular, y están compuestas de monómeros disponibles en el mercado, que han demostrado ser adecuadamente compatibles con el caucho.

45 Los monoalquifenoles que tienen la fórmula estructural I son preferiblemente nonilfenol, p-terc-butilfenol (PTBP) o 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (PTOP), o una mezcla de al menos 2 de los mismos. Se prefiere en particular el uso de una mezcla de p-terc-butilfenol (PTBP) y 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (PTOP). Esto conduce a una marcada reducción de los componentes monómeros fenólicos libres en las resinas de alquifenol novolac, en algunos casos a menos de 0,1% en masa.

Los dialquifenoles preferidos que tienen la fórmula estructural II son xilenol, di-terc-butilfenol (di-TBP), di-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (di-TOP), terc-butil-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (TB-TOP), o di-nonilfenol, o una mezcla de al menos 2 de los mismos.

50 La mezcla deseada de mono y dialquifenoles se puede preparar como conocen en general los expertos en la técnica, partiendo de fenol y olefinas (*alquenos*) en proporciones y en condiciones de procedimiento que promueven la formación de dialquifenoles, en presencia de un ácido de Lewis, tal como Amberlyst® 15 (Dow, MI). Es decir, la mezcla de mono y dialquifenoles usada en la etapa a) del procedimiento de la presente invención se puede preparar ventajosamente en una síntesis en un solo recipiente usando una alquilación de Friedel-Crafts, preferiblemente directamente en una relación adecuada de 20 a 70% en masa de monoalquifenol y de 30 a 80% en masa de dialquifenol, y más preferiblemente de 30 a 50% en masa de monoalquifenol y de 50 a 70% en masa de dialquifenol.

Alternativamente, la mezcla deseada de mono y dialquilfenoles se puede preparar mezclando mono y dialquilfenoles disponibles en el mercado o por una reacción de fenol y olefinas, complementada con mono y dialquilfenoles disponibles en el mercado.

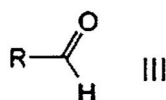
En la mezcla de mono y dialquilfenoles, se pueden añadir otras sustancias químicas que no reaccionan con aldehídos.

- 5 Por ejemplo, durante la preparación de resinas de alquilfenol novolac según esta invención, se puede añadir agua con el fin de disolver el ácido o aldehído en la misma. Sin embargo, la adición de grandes cantidades de agua no es deseable, puesto que esto ralentizará la velocidad de la reacción.

10 Además, durante la preparación de resinas de alquilfenol novolac según esta invención, se puede añadir un disolvente para mejorar las características de agitación de la mezcla con resinas de alquilfenol novolac. El disolvente también se puede añadir a las resinas de alquilfenol novolac obtenidas, después de la producción. Por ejemplo, se puede usar xileno como un disolvente.

15 Según una realización preferida de la presente invención, se añade un monómero fenólico monohídrico o dihidrico no alquilado, tal como fenol, resorcinol, bisfenol A o bisfenol F, a la mezcla de monómeros fenólicos en una relación de 0 a 30% en masa, basado en la cantidad total de componentes con estructura I y II. Por otro lado, estos monómeros fenólicos también pueden estar presentes en la mezcla de fórmulas estructurales I y II cuando los monómeros de alquilfenol no se purifican después del procedimiento de alquilación. Estos monómeros fenólicos no alquilados pueden mejorar la fuerza de pegajosidad de la resina.

Todos los aldehídos de la fórmula general III, conocidos para la preparación de resinas de alquilfenol novolac convencionales, son adecuados para preparar las resinas de alquilfenol novolac según la presente invención.



20 Los ejemplos de dichos aldehídos son, entre otros, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído. Según una realización preferida, se usan aldehídos con un protón o un grupo alquilo con 1 átomo de carbono como el grupo R. Por ejemplo, el uso de acetaldehído tiene efectos positivos sobre la fuerza adhesiva de las resinas de alquilfenol novolac producidas y es más preferido el uso de formaldehído.

25 El formaldehído se puede usar en una disolución acuosa o en forma de paraformaldehído. Según una realización preferida, el formaldehído se usa como una disolución acuosa, puesto que en este caso se puede lograr una temperatura de reblandecimiento de 80 °C a 130 °C de la resina de alquilfenol novolac de forma muy fiable. Además, una disolución acuosa de formaldehído es fácil de manejar.

30 Además, los aldehídos con la fórmula III se pueden obtener usando sustancias químicas que se pueden descomponer en aldehídos que tienen la fórmula III. Por ejemplo, las sustancias químicas que se pueden descomponer en aldehídos que tienen la fórmula III se pueden seleccionar del grupo que consiste en paraformaldehído, paraldehído, trioxano, furfural, hexametilentetramina, β-hidroxibutiraldehído, acetales tales como metilformcel y butilformcel, y mezclas de al menos 2 de los mismos. La ventaja del uso de dichas sustancias químicas es que después de la reacción, hay destilar menos agua del producto final y, por lo tanto, el tiempo de producción se acorta.

35 El ácido (catalizador) añadido en la etapa b) de la presente invención puede ser cualquier catalizador ácido conocido por los expertos en la técnica. Los ácidos adecuados incluyen, entre otros, ácidos minerales y orgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido para-toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido oxálico o ácido fórmico, o mezclas de al menos dos de dichos ácidos. La cantidad de catalizador ácido usada varía principalmente de 0,1 a 2%, preferiblemente de 0,5 a 1,5%, dependiendo del ácido que se use y la masa de los alquilfenoles.

Según una realización preferida de esta invención, el ácido usado en la etapa b) es ácido oxálico. La ventaja de esto es que después de la reacción, el ácido oxálico se descompone en componentes volátiles que se pueden eliminar fácilmente durante la destilación a una temperatura por encima de 140 °C.

45 La preparación de resinas de alquilfenol novolac según esta invención se lleva a cabo preferiblemente combinando una mezcla definida de mono y dialquilfenoles con el catalizador ácido, y después añadiendo el aldehído.

La preparación de la resina de alquilfenol novolac según esta invención también se puede llevar a cabo mezclando el ácido y el aldehído, y después añadiendo estos a la mezcla definida de mono y dialquilfenoles.

La preparación de la resina de alquilfenol novolac según esta invención también se puede llevar a cabo mezclando el ácido y el aldehído, y para este propósito, añadirle gradualmente la mezcla predefinida de mono y dialquilfenoles.

La preparación de resina de alquilfenol novolac según la presente invención también se puede llevar a cabo añadiendo aldehído a la mezcla definida de mono y dialquilfenoles, y después mezclándola con el ácido. Sin embargo, este método de preparación es el menos ventajoso, ya que se libera una gran cantidad de calor durante la adición del ácido a la mezcla de aldehído/mono y dialquilfenoles, lo cual puede conducir a un desarrollo de presión catastrófico en el medio de reacción.

La temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento de la presente invención no está particularmente limitada. Según una realización preferida de la presente invención, el procedimiento se lleva a cabo en condiciones de reflujo.

En los procedimientos convencionales de producción de resinas de alquilfenol novolac, en muchos casos el catalizador se neutraliza después de completar la reacción de condensación a 100 °C, por ejemplo por adición de una cantidad equivalente de base inorgánica, tal como disolución de hidróxido de sodio o potasio, o cal o bases orgánicas tales como como disolución acuosa de amoníaco, trietanolamina, dietanolamina, hidróxido de tetrabutilamonio o similares.

Según la presente invención, se prefiere llevar a cabo una destilación a presión atmosférica hasta una temperatura de 120 °C a 145 °C, preferiblemente de 130 °C a 145 °C, más preferiblemente de 140 °C a 145 °C, y lo más preferiblemente se alcanza aproximadamente 145 °C, sin neutralizar el ácido (es decir, el catalizador) previamente, es decir, antes de alcanzar la temperatura anterior. Durante este período, la acidez restante y la mayor temperatura permitirán que incluso las posiciones orto o para estéricamente impedidas de los alquil o dialquilfenoles reaccionen con los grupos formaldehído o benciléter restantes (o algunos de los grupos benzodioxano) que se producían como reacción secundaria debido al uso de exceso de formaldehído en combinación con catálisis de ácido débil (ácido oxálico). Esto reducirá ventajosamente la cantidad de estos alquil o dialquilfenoles sin reaccionar (es decir, monómeros fenólicos) a los intervalos deseados.

Después de esta etapa, se prefiere que el ácido se neutralice de la misma manera que en los métodos convencionales de preparación de resinas, es decir, por ejemplo por adición de una cantidad equivalente de base inorgánica, tal como disolución de hidróxido de sodio o potasio, o cal o bases orgánicas tales como disolución acuosa de amoníaco, trietanolamina, dietanolamina, hidróxido de tetrabutilamonio o similares.

Después, el aislamiento de las resinas de condensación se lleva a cabo preferiblemente por destilación de cualquier pequeña cantidad restante de productos volátiles presentes en la masa de reacción, tales como agua de reacción, llevando a cabo una destilación a una presión reducida de preferiblemente 100 mm de Hg o menos, más preferiblemente 50 mm de Hg o menos, más preferiblemente 25 mm de Hg o menos, y lo más preferiblemente 15 mm de Hg o menos hasta que se alcanza una temperatura en el intervalo de 150 °C a 170 °C, tal como de 155 °C a 165 °C, o aproximadamente 160 °C. Se prefiere evitar aumentar la temperatura por encima de ese límite para evitar reacciones de transferencia de cadena u otras reacciones secundarias que podrían aumentar nuevamente el nivel de alquil o dialquilfenoles libres. Esta etapa de destilación se ejecuta preferiblemente para eliminar impurezas y obtener un producto final con un punto de reblandecimiento que sea compatible con otras aplicaciones.

En vista de lo anterior, el procedimiento de la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas para procesar la mezcla después de completarse una reacción de condensación:

una etapa de destilación de la mezcla a presión atmosférica hasta que se alcanza una temperatura de 120 °C a 145 °C, sin neutralizar el ácido previamente;

después de eso, una etapa de neutralización del ácido; y

después de esto, una etapa de llevar a cabo una destilación a una presión reducida de 100 mm de Hg o menos, preferiblemente 50 mm de Hg o menos, más preferiblemente 25 mm de Hg o menos, y lo más preferiblemente 15 mm de Hg o menos hasta que se alcanza una temperatura de aproximadamente 150 °C a 170 °C.

La resina de alquilfenol novolac preparada de acuerdo con esta invención tiene un peso molecular medio numérico de 800 - 2000 g/mol y una temperatura de reblandecimiento de 80 a 130 °C. Esto es similar a las resinas de alquilfenol novolac convencionales. Sin embargo, las resinas de alquilfenol novolac preparadas de acuerdo con esta invención contienen menos de 0,5% en masa de cada monómero fenólico sin reaccionar individual incluido en las fórmulas I y II, y en el mejor de los casos, menos de 0,1% en masa, que es menor que las resinas de alquilfenol novolac convencionales descritas en el estado actual de la tecnología. Por lo tanto, las resinas preparadas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, que no requieren grandes cantidades de catalizador, alta presión y temperatura, o la presencia de ácidos grasos, son menos tóxicas que las resinas del estado de la técnica que tienen el mismo peso molecular medio numérico y temperatura de reblandecimiento.

Las resinas de alquilfenol novolac preparadas según esta invención se pueden usar como resina de pegajosidad en aplicaciones de caucho. La ventaja de esto es que se liberan menos humos de alquilfenol durante el procesamiento de la resina en las aplicaciones de caucho que cuando se usan resinas de alquilfenol novolac convencionales, como se describen en el estado actual de la tecnología.

Una aplicación ventajosa de las resinas de alquilfenol novolac preparadas según esta invención se refiere al uso como resina de pegajosidad para neumáticos de caucho. Más específicamente, estas resinas se pueden usar para la

confección de neumáticos de caucho en el sector del automóvil. La ventaja de esto es que se liberan menos humos de alquiflenoles durante el procesamiento de la resina en neumáticos de caucho que cuando se usan resinas de alquifenol novolac convencionales. Además, los autores de la invención encontraron que la $\tan \delta$ de una mezcla de caucho específica, que está directamente relacionada con la resistencia a la rodadura de un neumático basado en dicha mezcla de caucho y, por lo tanto, el consumo de combustible de un vehículo equipado con dichos neumáticos, era más favorable cuando se usaban resinas de alquifenol novolac preparadas de acuerdo con esta invención, que si se hubieran usado resinas de alquifenol novolac convencionales, como se describen en el estado actual de la tecnología.

Las resinas de alquifenol novolac preparadas según esta invención se pueden usar en formulaciones de caucho que contienen caucho natural, un caucho sintético o una mezcla de los mismos. La ventaja de estas resinas en comparación con las resinas de alquifenol novolac convencionales es que se liberan menos humos de alquifenol durante el procesamiento de las formulaciones de caucho. Además, se liberan ventajosamente menos cantidades de alquiflenoles residuales, que se sabe que son dañinos para el medio acuático, después del uso, desgaste o reciclaje (tal como después de triturar neumáticos de caucho y usar las partículas de caucho como capa de protección contra lesiones en campos de fútbol de césped artificial) de neumáticos de caucho según la presente invención.

Una aplicación ventajosa de las resinas de alquifenol novolac preparadas según esta invención se refiere al uso en formulaciones de caucho que contienen caucho natural, un caucho sintético o una mezcla de los anteriores, en las que las resinas de alquifenol novolac están presentes en una relación de 1 a 7 partes en peso por 100 partes en peso de caucho. La ventaja de esto es que el caucho obtiene propiedades adhesivas adecuadas, sin que se afecten demasiado las otras propiedades del caucho.

Otra aplicación ventajosa de esta invención se refiere a neumáticos de caucho que contienen resinas de alquifenol novolac preparadas de acuerdo con esta invención. La ventaja del uso de estas resinas en neumáticos de caucho es que, debido al menor contenido de monómeros fenólicos libres, la producción es más segura para los trabajadores que si se usan las resinas de alquifenol novolac convencionales como se describen en el estado actual de la tecnología.

La figura 1 muestra el comportamiento de vulcanización de formulaciones de caucho que contienen resinas de pegajosidad preparadas según la presente invención, en comparación con el comportamiento de vulcanización de las formulaciones de caucho que usan resinas de pegajosidad convencionales.

La figura 2 muestra la fuerza adhesiva de formulaciones de caucho que contienen resinas de pegajosidad preparadas según la presente invención, en comparación con la fuerza adhesiva de las formulaciones de caucho que usan resinas de pegajosidad convencionales.

La figura 3 muestra la $\tan \delta$ de una formulación de caucho que contiene una resina de pegajosidad preparada según la presente invención, en comparación con la $\tan \delta$ de una formulación de caucho que usa una resina de pegajosidad convencional (y una formulación de caucho que no contiene una resina de pegajosidad).

35 Ejemplos

El siguiente procedimiento se puede aplicar como un procedimiento general para resinas de alquifenol novolac según la presente invención, sin querer así limitar las posibles combinaciones de parámetros del procedimiento.

Se pesan 500 g de monómeros fenólicos, 5,35 g de ácido oxálico y 10,7 g de agua en un matraz de tres litros. Después de calentar la mezcla a 95 °C, se añaden gota a gota 139,8 g de formaldehído (50% en agua) a lo largo de 120 minutos. Durante esta adición, el calor de reacción liberado produce un aumento de temperatura hasta reflujo, después de lo cual la mezcla se mantiene a reflujo. La mezcla se mantiene a reflujo durante 2,5 horas, después de lo cual se inicia una destilación atmosférica. Después de alcanzar una temperatura de 140 °C, la mezcla se mantiene a esta temperatura hasta que el ácido oxálico se ha descompuesto esencialmente completamente en productos volátiles. Cualquier cantidad en trazas que quede de ácido en este punto se puede neutralizar con una base adecuada tal como trietanolamina. Después, se hace un cambio a una destilación a vacío a 15 mm de Hg, y en cuanto la mezcla alcanza 160 °C y se alcanza el vacío completo, la mezcla caliente se vierte en una bandeja de metal. Después de enfriar, se obtiene una sustancia sólida amarillo claro.

En los ejemplos 1 y 2 (comparativo), y 3 a 7 (según la presente invención), se usan las siguientes mezclas diferentes de mono y dialquiflenoles para la preparación de resinas de alquifenol novolac. Los ejemplos 3 a 7 se prepararon según el procedimiento general mencionado previamente, en el que se usaron las siguientes composiciones de monómeros fenólicos:

Tabla 1: Composición de las mezclas de alquilfenoles usadas para la preparación de resinas de alquilfenol novolac, para los ejemplos 1-7

mezcla de alquilfenoles usada en el ejemplo	% en moles de PTOP	% en moles de PTBP	% en moles de di-TBP	% en moles de di-TOP	% en moles de TB-TOP
1	100	0	0	0	0
2	100	0	0	0	0
3	50	0	50	0	0
4	60	0	40	0	0
5	33,5	19,8	6,1	15,8	24,8
6	43,9	16,6	4,7	15,2	19,6
7	51,3	14,2	3,7	14,9	15,9

- 5 Una pequeña fracción de las mezclas de monómeros mencionadas previamente consiste en impurezas, tales como olefinas residuales y oligómeros de las mismas, o fenol sin reaccionar, que no contribuyen al porcentaje en moles como se ha definido antes. El contenido de residuo de monómeros fenólicos libres sin reaccionar se determina para cada resina de alquilfenol novolac, preparada con las mezclas de monómeros fenólicos mencionadas previamente. La tabla 2 muestra claramente que la adición de dialquilfenoles a la reacción de polimerización da como resultado una disminución de monómeros fenólicos libres sin reaccionar en comparación con el procedimiento convencional, por debajo de 0,5% en masa, y en el mejor de los casos, por debajo de 0,1% en masa. N/D significa no disponible.

Determinación del punto de reblandecimiento

Los puntos de reblandecimiento se determinaron de acuerdo con el procedimiento estándar del anillo y bola, como se describe en la norma ISO 4625-1:2004.

Determinación de PTOP libre

- 15 La cantidad de PTOP libre en las resinas se determinó por cromatografía de gases, usando una plataforma Shimadzu GC-2014 con un inyector, una columna empaquetada Phenomenex Zebtron SE 30, un detector de ionización de llama y un software para el registro e integración del cromatograma. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: se pesaron 0,5 g de resina y 0,3 g de m-cresol, usado como un patrón interno, en un vaso de precipitados de 125 ml y se le añadieron 100 ml de acetona. El coeficiente de respuesta se determinó analizando los patrones de PTOP/m-cresol en las mismas condiciones.

Determinación de PTBP libre

- 25 La cantidad de PTBP libre en las resinas se determinó por cromatografía de gases, usando una plataforma Shimadzu GC-2014 con un inyector, una columna empaquetada Phenomenex Zebtron SE 30, un detector de FID y un software para el registro e integración del cromatograma. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: se pesaron 0,5 g de resina y 0,3 g de m-cresol, usado como un patrón interno, en un vaso de precipitados de 125 ml y se le añadieron 100 ml de acetona. El coeficiente de respuesta se determinó incluyendo los patrones de PTBP/m-cresol en las mismas condiciones.

Determinación del peso molecular medio numérico (M_n)

- 30 Los pesos moleculares medios numéricos se determinaron usando cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), calibrada con patrones de poliestireno. El GPC usado es un Hitachi Chromaster, equipado con un sistema inyector, tetrahidrofurano como disolvente, un caudal de 1,0 ml/min, una columna Agilent 5 μ m PLgel, con termostato a 35 °C, y un detector de índice de refracción. Se usó tolueno como un patrón interno. Las muestras se prepararon disolviendo 60 mg de resina en 4 ml de tetrahidrofurano con 0,02% de tolueno.

Determinación de la composición de mezclas de alquilfenoles

- 35 Los porcentajes de di-terc-butilfenol (di-TBP), di-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (di-TOP) y terc-butil-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (TB-TOP) de las mezclas de alquilfenoles se determinaron usando un cromatógrafo de gases conectado a un espectrómetro de masas. El sistema usado es un GC-MS Agilent 5977A. El GC-MS se calibró con compuestos disponibles en el mercado, PTOP, PTBP y di-terc-butilfenol. Se usó m-Cresol como patrón interno.

Tabla 2: Ejemplos de resinas de alquilfenol/formaldehído preparadas según el método convencional (ejemplos 1 y 2) y según la presente invención (ejemplos 3 a 7).

Ejemplo	% en moles de dialquilfenoles (comparado con monoalquil + dialquilfenoles totales)	Relación molar de formaldehído/alquilfenoles	M _n , g/mol (PDI)	RyB, °C	% m PTOP libre	% m PTBP libre	% m di-TBP libre	% m di-TOP libre	% m TB-TOP libre
1	0	0,73	918 (1,42)	99,3	3,65	N/D	N/D	N/D	N/D
2	0	0,81	1155 (1,44)	114,6	1,45	N/D	N/D	N/D	N/D
3	50	1,30	1038 (1,45)	106,9	<0,1	N/D	0,30	N/D	N/D
4	40	1,20	1255 (1,51)	117,4	<0,1	N/D	0,22	N/D	N/D
5	46,7	1,36	1256 (1,65)	100,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
6	39,5	1,31	1483 (1,71)	110,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
7	34,5	1,29	1694 (1,72)	120,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

5 Otro objetivo de la invención se refiere al uso de las resinas novolac preparadas según esta invención como resina de pegajosidad en aplicaciones de caucho, en particular, para la confección de neumáticos de caucho en el sector del automóvil. Además de la promoción de la adherencia, otras características de las resinas de pegajosidad también son importantes en aplicaciones de caucho, que incluyen el comportamiento de vulcanización, características mecánicas tales como la dureza y resistencia a la tracción, y tan δ. Este último parámetro cuantifica la absorción de energía por el caucho y es directamente proporcional a la resistencia a la rodadura del neumático. Un aumento en el peso molecular de las resinas de pegajosidad conduce a un aumento de la tan δ de la mezcla de cauchos. Puesto que la tan δ es directamente proporcional al consumo de energía del vehículo, es deseable una tan δ baja.

10 Las características de una formulación de caucho que contiene una resina de alquilfenol novolac preparada según la presente invención (ejemplo 8) se probaron y compararon con las características de una formulación de caucho que incluye una resina de pegajosidad convencional (ejemplo 9) y con las características de una formulación de caucho que no contiene resina de pegajosidad (ejemplo 10). La resina de alquilfenol novolac usada en el ejemplo 8 se prepara según el procedimiento del ejemplo 5.

15 Para las pruebas, se usó una formulación de caucho que es típica de la banda de rodadura de un neumático de vehículo y se basa en la patente EP0501227 B1. Esta formulación consiste en dos etapas y es como sigue:

- 20
- 103,1 phr (*partes por cien*) de S-SBR NS460 vendido por Zeon, con el nombre comercial Nipol con 25% de estireno unido y una viscosidad Mooney de 49 (ML-4 a 100 °C)
 - 25,0 phr de caucho butadieno disponible en Lanxess con el nombre comercial Buna ND 22 EZ con un contenido cis alto (> 96%) y una viscosidad Mooney de 63 (ML-4 a 100 °C)
 - 80,0 phr de sílice como una carga vendida por Evonik con el nombre comercial Ultrasil 7000GR con una superficie específica de 175 m²/g por ISO 9277
- 25
- Aceite aromático vendido por H&R Group con el nombre comercial Vivatex 500
 - 2,5 phr de óxido de cinc
 - 2,0 phr de ácido esteárico
 - 2,0 phr de aditivo antienviejecimiento y antiozono N-(1,3-dimetil butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD)

- 10,0 phr de silano bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfano vendido como agente de acoplamiento por Kettlitz con el nombre comercial Silanogran Si69/GR70
- 5,0 phr de agente de pegajosidad según la presente invención (ejemplo 8) o 5,0 phr de agente de pegajosidad convencional con un punto de reblandecimiento de 100 °C vendido por SBHPP con el nombre comercial DUREZ® 19900 (ejemplo 9) o 0,0 phr de agente de pegajosidad (ejemplo 10)

Esta mezcla básica se mezcla en un mezclador Banbury y la velocidad de los rotores y la temperatura de inicio se ajustan de tal manera que la temperatura al final del ciclo de mezcla es de aproximadamente 150 °C. Un ciclo de mezcla comienza a 100 °C, y típicamente continúa durante aproximadamente 10 minutos. En una primera fase, se amasan el S-SBR y caucho butadieno, y después se le añaden la sílice, el aceite aromático, el silano y la resina de pegajosidad. Después, se añaden óxido de cinc, ácido esteárico y 6PPD a la mezcla y la mezcla se amasa durante 1 minuto. Después, la mezcla de caucho se recoge del mezclador Banbury y se realiza el calandrado inmediatamente en rodillos de 20 °C. Después de que las placas de caucho hayan reposado durante 24 horas, se mezclan 1,5 phr de azufre, 1,7 phr de acelerador, N-ciclohexil-2-bencitiazilsulfonamida (CBS) y 2,0 phr del acelerador difenilguanidina (DPG) con el caucho mediante calandrado, usando un punto de ajuste de la temperatura de rodillos de 30 °C.

Se hizo una comparación entre los ejemplos 8, 9 y 10 teniendo en cuenta: las características mecánicas, comportamiento de vulcanización, promoción de la adherencia y tan δ. La dureza Shore A se mide de acuerdo con la norma ISO 7619-1, el módulo de tracción, resistencia a la tracción y alargamiento de rotura de acuerdo con la norma DIN 53504 y la deformación remanente por compresión por la norma DIN ISO 815-1. Las curvas de vulcanización se miden con un Analizador de procesos de caucho (RPA) de acuerdo con la norma DIN 53529. La resistencia a la adherencia se mide de acuerdo con la norma ISO 11339, 1, 3, 4 y 5 días después del calandrado de las mezclas de caucho. La tan δ se mide en función de la amplitud a 60 °C y una frecuencia de 1 Hz con dimensiones de la muestra de 40x10x2 mm en línea con DIN 53513 y DIN 53535.

Los resultados para las características mecánicas se resumen en la tabla 3 e indican que las muestras con resina de pegajosidad de acuerdo con la presente invención, se comportan de una forma similar a las muestras con resina de pegajosidad convencional.

Tabla 3: Características mecánicas de mezclas de caucho vulcanizadas sin resina de pegajosidad, con resina de pegajosidad convencional o resina de pegajosidad preparada según la presente invención.

Mezcla	Ejemplo 10	Ejemplo 9	Ejemplo 8
Dureza Shore A	69	69	71
Módulo de tracción, MPa	3,2	2,6	2,5
Resistencia a la tracción, MPa	16,9	16,0	14,7
Alargamiento de rotura, %	408	421	405
Deformación remanente por compresión (25%, 24 horas a 70 °C), %	15,6	22,9	20,8

Los resultados del comportamiento de vulcanización se encuentran en la figura 1. Esta muestra que las muestras con resina de pegajosidad según la presente invención, se comportan de forma similar a las muestras con resina de pegajosidad convencional.

Los resultados para la resistencia de adherencia se encuentran en la figura 2. Esta muestra que la resina de pegajosidad según la presente invención promueve la adherencia del caucho al menos tan bien como la resina de pegajosidad convencional, y que no hay disminución en la resistencia de adherencia hasta cinco días después de la fecha de producción de la mezcla de caucho.

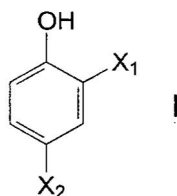
Los resultados para tan δ se encuentran en la figura 3. Esta muestra que las tan δ para la muestra con una resina de pegajosidad de la presente invención, son menores que para muestras con una resina de pegajosidad convencional. Por lo tanto, se espera que la resistencia a la rodadura de los neumáticos será menor si se usan las resinas según esta invención.

Por lo tanto, las resinas de alquilfenol novolac de la presente invención presentan características idénticas a las de las resinas de pegajosidad convencionales en términos de características adhesivas, comportamiento de vulcanización y características mecánicas, e incluso una mejora en tan δ, y también tienen un contenido más bajo de monómeros de alquilfenol libres sin reaccionar. Como resultado, pueden ser una alternativa viable a las resinas de pegajosidad convencionales en aplicaciones de caucho y formulaciones de caucho, con la ventaja de que se liberan menos componentes de alquilfenol dañinos durante el uso de las resinas.

REIVINDICACIONES

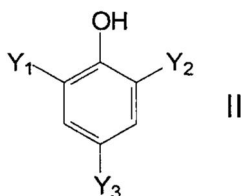
1. Un procedimiento para preparar una resina de alquilfenol novolac que comprende las siguientes etapas:

(a) Proporcionar una mezcla de monómeros fenólicos que comprende de 20 a 70% en moles, basado en la cantidad total de monómeros fenólicos, de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural I



5

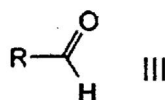
en la que uno de los grupos X_1 o X_2 es un protón, y el grupo X restante es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y de 30 a 80% en moles, basado en la cantidad total de monómeros fenólicos, de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural II



10 en la que uno de los grupos Y_1 , Y_2 e Y_3 es un protón, y los dos grupos Y restantes son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono;

(b) Añadir un ácido;

(c) Añadir un aldehído con la fórmula estructural III



15 en la que R es un protón o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; en donde la relación molar del aldehído con la fórmula estructural III a la cantidad total de las sustancias químicas que tienen la fórmula I y II es mayor o igual a 1.

20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la resina de alquilfenol novolac obtenida contiene menos de 0,5% en masa de cada monómero fenólico sin reaccionar individual incluido en las fórmulas estructurales I o II, basado en la cantidad total de resina de alquilfenol novolac.

25 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la resina de alquilfenol novolac obtenida contiene menos de 0,1% en masa de cada monómero fenólico sin reaccionar individual incluido en las fórmulas estructurales I y II, basado en la cantidad total de resina de alquilfenol novolac, y preferiblemente menos de 1% en masa de monómeros fenólicos sin reaccionar totales incluidos en las fórmulas estructurales I y II, basado en la cantidad total de resina de alquilfenol novolac.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación molar del aldehído con la fórmula estructural III a la cantidad total de las sustancias químicas que tienen la fórmula I y II es mayor que o igual a 1,1.

30 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la relación molar del aldehído con la fórmula estructural III a la cantidad total de las sustancias químicas que tienen la fórmula I y II es de 1,1 a 1,5.

6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la relación molar del aldehído con la fórmula estructural III a la cantidad total de las sustancias químicas que tienen la fórmula I y II es de 1,25 a 1,35.

35 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la mezcla de monómeros fenólicos comprende de 30 a 50% en moles de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural I y de 50 a 70% en moles de sustancias químicas que tienen la fórmula estructural II.

8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el grupo X restante de las sustancias químicas que tienen la fórmula estructural I que no es un protón es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 4 a 9 átomos de carbono.
- 5 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde uno o ambos grupos X restantes de las sustancias químicas que tienen la fórmula estructural II que no son un protón son independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 4 a 9 átomos de carbono.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la sustancia química que tiene la fórmula I se selecciona del grupo que consiste en nonilfenol, p-terc-butilfenol (PTBP), 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (PTOP) y las mezclas de al menos dos de los mismos.
- 10 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la sustancia química que tiene la fórmula I es una mezcla de p-terc-butilfenol (PTBP) y 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (PTOP).
- 15 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la sustancia química que tiene la fórmula II se selecciona del grupo que consiste en xilenol, di-nonilfenol, di-terc-butilfenol (di-TBP), di-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (di-TOP), terc-butil-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (TB-TOP)) y las mezclas de al menos dos de los mismos.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde, aparte de los componentes que tienen las fórmulas I, II y III, se añade un monómero fenólico monohídrico o polihídrico no alquilado tal como fenol, resorcinol, bisfenol A o bisfenol F en un relación de 0-30% en masa, basado en la cantidad total de componentes que tienen las estructuras I y II.
- 20 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el ácido es ácido oxálico.
15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el grupo R del aldehído con la fórmula estructural III es un protón o un grupo alquilo con 1 átomo de carbono.
16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el aldehído es formaldehído, preferiblemente usado como una disolución acuosa del mismo.
- 25 17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el aldehído que tiene la fórmula estructural III se obtiene por adición de sustancias químicas que se pueden descomponer en aldehídos similares, seleccionándose las sustancias químicas que se pueden descomponer del grupo que consiste en paraformaldehído, paraldehído, trioxano, furfural, hexametilentetramina, β-hidroxitiraldehído, acetales tales como metilformcel y butilformcel, y mezclas de al menos 2 de los mismos.
- 30 18. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde el disolvente se añade durante la preparación.
19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el disolvente se añade a las resinas de alquilfenol novolac obtenidas.
- 35 20. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, que además comprende las siguientes etapas para procesar la mezcla después de completarse una reacción de condensación:
- una etapa de destilación de la mezcla a presión atmosférica hasta que se alcanza una temperatura de aproximadamente 120 °C a 145 °C, sin neutralizar el ácido previamente;
- después de esto, una etapa de neutralización del ácido; y
- 40 después de esto, una etapa de llevar a cabo una destilación a una presión reducida de 100 mm de Hg o menos, hasta que se alcanza una temperatura de aproximadamente 150 °C a 170 °C.
21. Una resina de alquilfenol novolac obtenida por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde la resina de alquilfenol novolac tiene un peso molecular medio numérico de 800 a 2000 g/mol, una temperatura de reblandecimiento de 80 a 130 °C, y menos de 0,5% en masa, y preferiblemente menos de 0,1% en masa de cada componente de monómero fenólico que tiene las fórmulas estructurales I y II, basado en la cantidad total de resinas de alquilfenol novolac.
- 45 22. Uso de la resina de alquilfenol novolac según la reivindicación 21, como resina de pegajosidad en aplicaciones de caucho.
23. El uso de la resina de alquilfenol novolac según la reivindicación 22, como resina de pegajosidad para neumáticos de caucho.

24. El uso de la resina de fenol novolac según la reivindicación 23, como resina de pegajosidad para la confección de neumáticos de caucho en el sector del automóvil.
25. Una formulación de caucho que contiene un caucho natural, un caucho sintético o una mezcla de los dos y la resina de alquilfenol novolac según la reivindicación 21.
- 5 26. La formulación de caucho según la reivindicación 25, en donde la resina de alquilfenol novolac según la reivindicación 21 está presente en una relación de 1 a 7 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.
27. Un neumático de caucho que contiene una resina de alquilfenol novolac según la reivindicación 21.

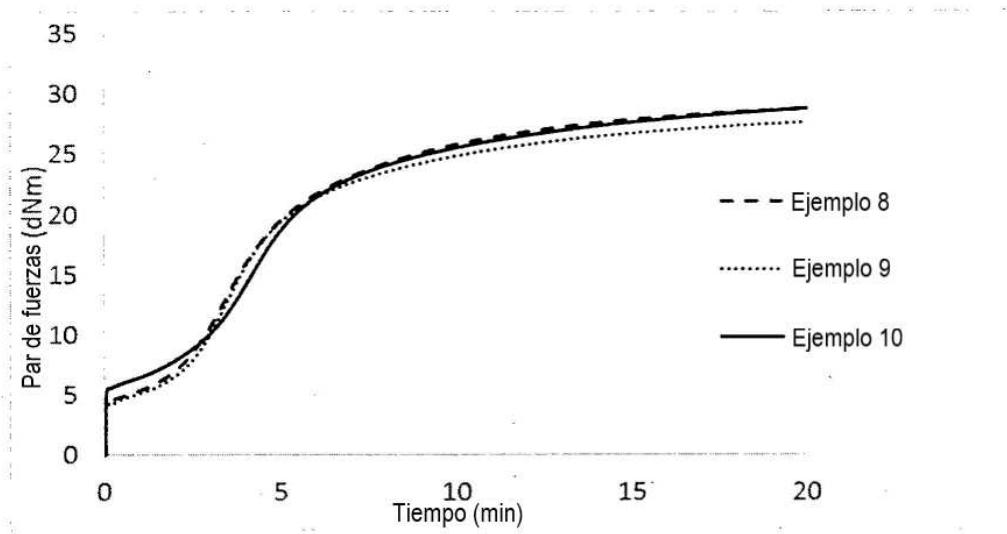


Figura 1

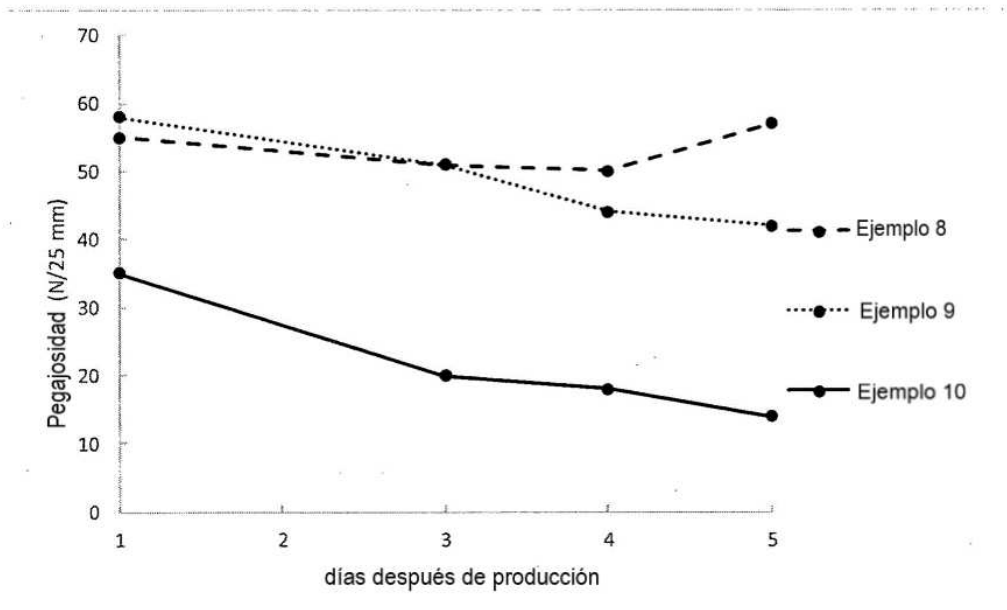


Figura 2

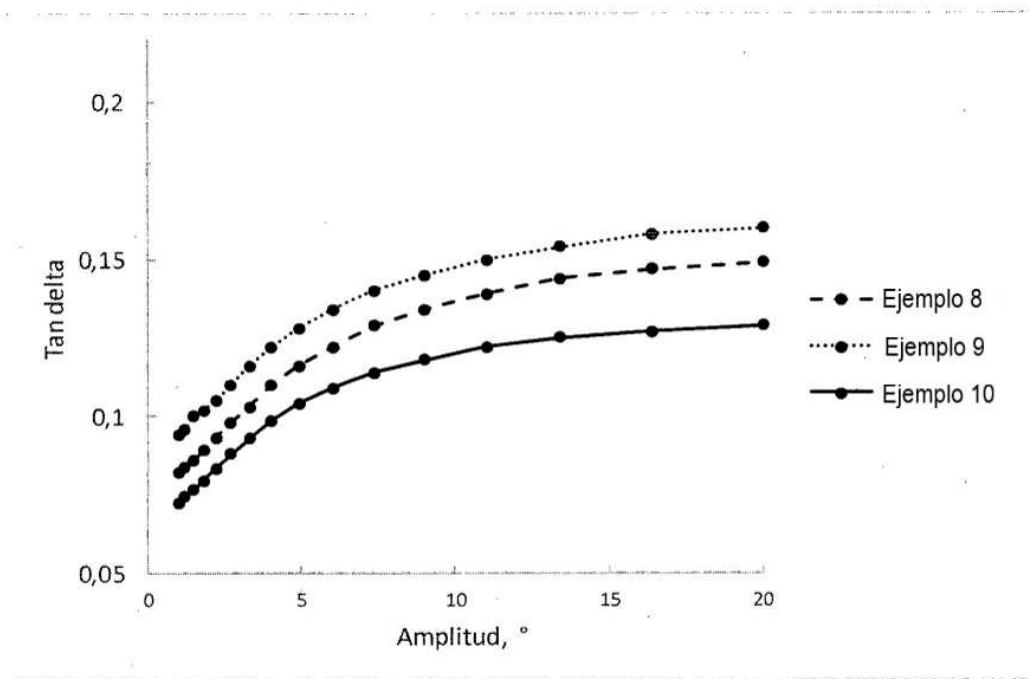


Figura 3