



296548

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS COMPUESTOS CONSTITUIDOS POR MATERIALES TEXTILES Y COPOLIMEROS DE MONOOLEFINAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

Es conocido el procedimiento para obtener, partiendo de monoolefinas, por ejemplo eteno y sus homólogos, como propeno o buteno-(1), copolímeros en cadena lineal de elevado peso molecular con distribución estadística de los monómeros, por ejemplo por el procedimiento de baja presión de Ziegler (véanse las Patentes belgas 583.039 y 583.040

296548



así como la Patente francesa 1.267.175). Cuando estos copolí-
meros contienen de un 85 a un 30% molar de eteno, la cristali-
zación parcial que los correspondientes homopolímeros revelan
10 en gran medida es reducida dentro de amplios límites, de modo
que se obtienen cauchos típicos que se distinguen principalmen-
te por la falta prácticamente completa de dobles enlaces de
los cauchos naturales y sintéticos conocidos desde hace mucho.

Por consiguiente, no es tampoco posible reticular y res-
15 pectivamente vulcanizar estos copolímeros prácticamente satu-
rados y prevalentemente amorfos de la manera corriente para
los cauchos que contienen dobles enlaces, mediante azufre y
aceleradores de vulcanización. Más bien, para la vulcaniza-
ción, hay que emplear donadores inorgánicos u orgánicos de ra-
20 dical que, en las condiciones de vulcanización, inducen en
los copolímeros radicales de polimerización que a su vez,
con recíproca recombinación, conducen a un retículo macro-
molecular, es decir a un vulcanizado.

Como donadores de radical se emplean, por ejemplo, peróxi-
25 dos orgánicos, preferiblemente di-terc.-alquilperóxidos, como
dicumilperóxido, terc.-butilcumilperóxido, di-terc.-butilperó-
xido, 2,5-dimetil-2,5-bis-(terc.-butil-peroxi)-hexano o 2,5-
dimetil-2,5-bis-(terc.-butil-peroxi)-hexina-(3), y eventual-
mente también mezclas de estos compuestos. Además, son de con-
30 siderar como medios de vulcanización donadores de radical co-
mo el triclorometil-sulfonil-cloruro, la N-cloroquinonimida
o la N,N',N''-tricloro-triamino-triacina.

Para ello, ha resultado ventajoso añadir, además de los
donadores de radical, pequeñas cantidades de azufre.

35 Para la fabricación de muchos artículos de goma del sec-
tor civil o técnico, por ejemplo cubiertas para vehículos,



296548

cintas transportadoras, correas trapezoidales o vestimentas, se emplean, como es sabido, como elementos de construcción inserciones de materiales textiles que sirven de refuerzo o que reducen la elasticidad del vulcanizado en forma de hilo de cordel o de tejidos de celulosa regenerada, conocida con el nombre colectivo de rayón.

Para ello, es de decisiva importancia el que el material textil revele una buena adherencia al caucho. Con este objeto, se preparan corrientemente las inserciones textiles con dispersiones acuosas o con soluciones de caucho en las cuales está contenida una resina di- o polimetilolfenólica reactiva como tal u obtenida "in situ" por ejemplo partiendo de resorcina y de formaldehído, se las incorpora después de este tratamiento preliminar, por conocidos métodos de fabricación, en la mezcla de caucho circundante, obteniendo después de la vulcanización una firme unión entre la inserción textil y el vulcanizado.

La resina di- o polimetilolfenólica reactiva reacciona entonces por una parte con los grupos hidroxílicos del rayón y, por otra parte, con los dobles enlaces y respectivamente con grupos metilénicos del caucho no saturado contiguos a los dobles enlaces, de modo que el rayón y el caucho son reticulados entre sí a través de la resina fenólica reactiva y que se obtiene una firme unión.

Si ahora se trata, por ejemplo, un hilo de cordel de rayón de la manera anteriormente descrita con una dispersión o solución de los copolímeros amorfos saturados mencionados en principio y obtenidos a partir de monoolefinas, se obtiene, después de la vulcanización en una mezcla de caucho vulcanizable a base de estos copolímeros, una adherencia estática de sólo 3 kp/10 mm de longitud de adherencia, medida a 20° C. por el método conoci-



290548

do con el nombre de ensayo H y descrito por Lyons, Conrad y Nelson en Rubber Chem. and Techn., 20 (1947) 268.

70 Tampoco se obtiene una mejora de la adherencia cuando se prepara el hilo de cordel de rayon de la manera conocida con caucho natural o sintético de elevado grado de no saturación, o con caucho butílico débilmente no saturado, es decir con un copolímero de iso-buteno y 0,3 a 4% molar de isopreno o de 1,4-butadieno.

75 Si, por fin, se trata de fabricar un cuerpo compuesto a partir de hilo de cordel o tejido de rayon y de los copolímeros de olefina amorfos saturados insertando primero en caucho natural o sintético sin saturar el material de rayon preparado de manera conocida con caucho natural o sintético no saturado, y aplicando luego sobre el caucho sin saturar el copolímero saturado, no se consigue obtener una suficiente adherencia entre el caucho sin saturar y saturado aunque se empleen capas intermedias de mezclas de caucho sin saturar y saturado.

80 Ahora bien, se ha comprobado que pueden fabricarse artículos industriales de goma de hilo de cordel o tejido de rayon y de copolímeros saturados, prevalente o completamente amorfos, del eteno y del propeno o buteno-(1):

- 85 1) tratando de manera conocida hilo de cordel o tejido de rayon con una dispersión acuosa que contiene
- 90 a) una resina di- o polimetilolfenólica reactiva fabricada con un fenol y formaldehido, y
- b) un copolímero parcialmente no saturado, completa o prevalentemente amorfo, obtenido por transformación de un
- 95 copolímero de eteno y propeno o buteno-(1) con imidas de ácido N-bromo-dicarboxílico o amidas de ácido N-bromocarboxílico,



296548

- 100 2) insertando el material de rayon así preparado en una mezcla vulcanizable de un copolímero no saturado, prevalente o completamente amorfo, como en 1b), conteniendo además la mezcla azufre y aceleradores y otros elementos corrientes de mezcla,
- 105 3) aplicando sobre el cuerpo compuesto así preparado una mezcla vulcanizable del copolímero saturado prevalente o completamente amorfo, conteniendo además la mezcla con fines de reticulación, cuando menos un peróxido y azufre y
- 4) vulcanizando a continuación el entero cuerpo compuesto, comunicándole su forma definitiva.

110 Si, en el ensayo H, se mide la adherencia estática de un hilo de cordel de rayon inserto en un cuerpo compuesto obtenido por el procedimiento de la invención, se obtienen valores de 8,5 a 10 kp/10 mm de longitud de adherencia a 20° C., y de 3,7 a 4,2 kp/10 mm de longitud de adherencia a temperaturas de medición de 120° C., y el ensayo para determinar en

115 el mismo cuerpo compuesto la adherencia entre la capa del copolímero saturado y la capa que rodea el hilo de cordel de rayon del copolímero no saturado surte el efecto de la rotura del material en una u otra capa, sin que se produzca una separación definida de las dos capas.

120

Los copolímeros no saturados, prevalente o completamente amorfos, del eteno con propeno o buteno-(1) empleados según la invención pueden obtenerse por el procedimiento de la Patente belga 636 326. Según dicha Patente, se obtienen los copolímeros no saturados tratando directamente con imidas o amidas de ácido N-bromo-carboxílico las soluciones, obtenidas por ejemplo en la polimerización del eteno con alfa-olefinas, como propeno o buteno-(1) sobre catalizadores compuestos metalorgánicos del tipo de los catalizadores de Ziegler, de copolímeros

125



296548

130 saturados con 85 a 29, y preferiblemente 70 a 50% molar de ete
no, y un 15 a 71, y preferiblemente del 30 al 50% molar de pro
peno o buteno-(1), previa eliminación de los monómeros de ole-
fina en exceso. Después de eliminar por lavado los restos de
135 catalizador y de los productos de transformación de los com-
puestos de N-bromo, pueden obtenerse directamente de las solu-
ciones de polímero dispersiones acuosas de copolímero, o ais-
larse los copolímeros del tipo del caucho.

Durante el tratamiento con los compuestos de N-bromo, se
forman en el copolímero inicialmente saturado, a consecuencia
140 de la bromación y de la sucesiva dehidrobromación, copolímeros
con dobles enlaces de C=C que, según el modo y la duración de
la reacción, contienen todavía entre un 0 y un 3% en peso de
bromo.

Por la Memoria belga 595.557, se conoce ya la obtención
145 de copolímeros no saturados del eteno con alfa-olefinas por
cloración y sucesiva dehidrocloración en presencia de óxidos
metálicos como ZnO o Al₂O₃, pero los óxidos metálicos estorban
en medida considerable la obtención de dispersiones acuosas
de estos copolímeros, o se obtienen dispersiones de copolímeros
150 inestables y no susceptibles de almacenamiento. Además, la pre-
sencia de cuerpos sólidos, como los constituidos por estos óxi-
dos metálicos, es indeseable en la preparación de los tejidos
o del hilo de cordel porque conduce a una rigidez y por tanto a
una disminución de la resistencia dinámica de la inserción textil.

155 Por la Patente belga 573. 161, es sabido que los copolímeros
saturados del eteno con alfa-olefinas pueden ser deshidrogenados
en copolímeros no saturados por tratamiento con azufre o P₂S₅ a
temperaturas de 180 a 300° C., en presencia de óxidos o sulfu-
ros metálicos de acción catalítica. El exceso de azufre tiene



296548

160 entonces que ser extraído con acetona de los copolímeros no saturados.

165 Los dos procedimientos descritos en las mencionadas Patentes belgas son, sin embargo, complicados por la necesidad de eliminar los óxidos metálicos y respectivamente el azufre de los copolímeros antes de su ulterior elaboración en dispersiones acuosas, presentando además el inconveniente de tenerse que ejecutar a elevadas temperaturas, a las cuales se verifica cuando menos una parcial descomposición del copolímero.

170 Los copolímeros no saturados empleados según la invención están caracterizados por los siguientes datos físicos y analíticos:

$\eta_{\text{ospec.}}$, medido en el viscosímetro C, 1	preferiblemente	
I de Ubbelohde en decahidronaftalina a 135° C. (g/litro)	0,5 - 5,5	1 - 3,5
175 Viscosidad de Mooney (DIN 53 523) ML (1+4) 100° C	15 - 160	30 - 140
Dureza en Defómetro (DIN 53 514)	150 - 5000	400 - 3000
180 Número de iodo eliminación de los dobles enlaces por adición de monoclóruo de iodo según Kuppe)	1,5 - 50	3 - 20

185 En contraposición a los copolímeros de olefina amorfos saturados, pueden ser vulcanizados de manera corriente mediante una combinación de azufre y acelerador. Como aceleradores, pueden emplearse los conocidos y corrientes en el comercio de la clase del ditiocarbamato, por ejemplo el dimetilditio-carbamato de cinc, o de la clase mercapto, por ejemplo el 2-mercaptobenzotiazol o la N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, o de la clase



06548

de tiocarbamilo (tiurame), por ejemplo el mono- o disulfuro
190 de tetrametiltiurame $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{.N.CS.S.CS.N(CH}_3\text{)}_2\text{]}$ o $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{.N.CS.}$
 $\text{S.S.CS.N(CH}_3\text{)}_2\text{}$.

Además, son también adecuadas, como aceleradores, bases
orgánicas, como difenilguanidina, morfolina o disulfuro de mor-
folina, así como también combinaciones de los distintos com-
195 puestos anteriormente mencionados, por ejemplo la combinación
de monosulfuro de tetrametilotiurame con 2-mercapto-benzotia-
zol.

Se obtienen las dispersiones acuosas necesarias para la
preparación de materiales textiles de los copolímeros no satu-
200 rados, por ejemplo, por el procedimiento de la Patente belga
616.065. Según el mismo, se disuelven los copolímeros en un
adecuado disolvente orgánico no susceptible de mezcla con agua,
por ejemplo hexano o benzol, se emulsiona la solución obtenida
en agua con adición de emulgadores y de estabilizadores de
205 emulsión, se destila a continuación el disolvente a presión
normal o reducida y se deja por fin espumar la dispersión así
obtenida, eventualmente con adición de un medio de espumación,
hasta el contenido de sequedad deseado.

El contenido sólido de las dispersiones obtenidas por es-
210 te procedimiento puede ser de hasta el 70% del peso, pero no
debería ser esencialmente inferior al 15% en peso. Para la pre-
paración del material textil es más adecuada una dispersión
al 15-25%, y preferiblemente al 20% aproximadamente.

Para la obtención de las resinas di- o polimetilolfenólicas
215 reactivas empleadas por el procedimiento de la invención son
en principio adecuados, por ejemplo según M.W. Wilson, Adhesives
Age (abril de 1961), 32-36, todos los fenoles sin substituyen-
tes o con substituyentes, mono- o polivalentes, como por ejem-
plo el fenol mismo, los alquilfenoles, la resorcina o el pi-
220 rogalol, aunque se emplea con preferencia un condensado resinoso



290548

de resorcina y formaldehido. Este es añadido en la forma de pre-
condensados obtenibles en el comercio con adición de más formal-
dehido, necesario para la condensación completa a la dispersión
acuosa de copolímero, o es producido "in situ" en la dispersión
225 de copolímero con un valor pH de 7,5 a 9,5, y preferiblemente de
8 a 9, partiendo de resorcina y formaldehido. La cantidad de la
resina di- o polimetilolfenólica reactiva empleada es del 10
al 40% en peso referido al copolímero seco, empleándose con pre-
ferencia del 15 al 25% en peso de resina ya que, con cantidades
230 superiores, el material textil tratado se pone tan tieso que,
a veces, sufre a consecuencia de ello su capacidad dinámica,
mientras que por otra parte, con cantidades de resina demasia-
do pequeñas, la adherencia resulta demasiado baja.

La proporción entre el formaldehido y la resorcina puede os-
235 cilar dentro de unos límites de 1 a 4 mol de formaldehido por mol
de resorcina, pero es preferiblemente de 1,5 a 3 mol de formal-
dehido por mol de resorcina.

Cuando se produce "in situ" la resina dimetilol-fenólica, es
necesario un tiempo de maduración de la dispersión de resorcina/
240 formaldehido/copolímero antes de su empleo, dentro del cual la
resorcina y el formaldehido reaccionan con formación de resina
dimetilol-fenólica. Este tiempo de maduración es de cuando menos
10 a 12 horas, pero puede ser llevado a 70-100 horas sin influen-
cia perjudicial alguna sobre la adherencia.

245 La condensación de la resina dimetilol-fenólica con formación
de los puentes de enlace transversal respecto al rayon y al cau-
cho se verifica durante el secado del material textil preparado,
que es realizado preferiblemente de manera continua en un canal
de secado a 140 - 220° C. durante un tiempo de permanencia de
250 20 minutos a 5 segundos, según el nivel de la temperatura. La



296548

temperatura de secado y el tiempo de permanencia dependen en cada caso de la clase del material textil y del método de fabricación, indicándose aquí sólo a título de ejemplo. Debido al tratamiento preliminar con la dispersión de resina y copolímero, el material textil experimenta un aumento de peso que, según la clase de tejido o de hilo torcido y el tiempo de permanencia de material textil en la dispersión, es de un 1 - 15% en peso, y preferiblemente de un 3 - 10% en peso, referido al peso del material textil no tratado. Los aumentos de peso demasiado elevados son de evitar, ya que de otro modo resulta demasiado grande la rigidez del material textil.

Para obtener valores de adherencia fácilmente comparables, se fabrican en los ejemplos siguientes cuerpos compuestos industriales según la Fig. 1, en los cuales se insertan hilos aislados preparados con fines de medición en la mezcla vulcanizable del copolímero no saturado, prevalente o completamente amorfo. Para la ejecución práctica de la invención, se emplean además de hilos aislados también fajas de tejido o inserciones de material textil de punto o de encaje de rayón, tales como son corrientes en los artículos industriales de goma.

Los valores de $\frac{\eta}{0,1}$ espec. indicados en los ejemplos siguientes (g/litro) fueron medidos en el viscosímetro I de Ubbelohde en decahidronaftalina, a 135° C.

Ejemplo 1

Según el procedimiento descrito en la solicitud de Patente belga 636 326, se obtuvo partiendo de un copolímero amorfo saturado, constituido por un 60% molar de eteno y un 40% molar de propeno, un copolímero parcialmente no saturado con un número de iodo de 6,7, un contenido de bromo de un 1,4% en peso y un

$\frac{\eta}{0,1}$ espec. = 2,4.



296548

Se empleó una dispersión acuosa de este copolímero no saturado de un contenido de materia sólida del 40% en peso para la obtención de una dispersión de copolímero/resina dimetilolfenólica, constituida por los elementos de mezcla siguientes:

	<u>Partes en peso</u>	
285	Dispersión del copolímero no saturado	250
	Resorcina	13
	Solución de formaldehído (37,4% CH ₂ O)	19
	Agua	318
		<hr/>
		600

290 Después de mezclar removiendo los distintos elementos de la mezcla en la sucesión agua, resorcina, solución de formaldehído, dispersión de copolímero, se reguló el valor pH de la mezcla sobre 8,4 mediante una solución acuosa de hidróxido de sodio 2,5-normal y se dejó madurar la mezcla a una temperatura de 20° C.

295 Durante el tiempo de maduración, la resorcina y el formaldehído se condensan bajo la influencia del álcali formando una resina dimetilol-fenólica reactiva.

Después de transcurrir un tiempo de maduración de 19 horas, se sumergió un hilo de cordel de rayon de gran solidez, de 1650 denier, 2 cabos, bajo una tensión de 200 g, en la dispersión de copolímero/resina durante unos 10 segundos a 20° C. y se secó

300 bajo la misma tensión del hilo, primero durante 30 minutos a una temperatura de 20 a 25° C. y a continuación durante 15 minutos en un armario de secado a 160° C. El hilo de cordel, sometido a

305 tratamiento preliminar de este modo, experimentó un aumento de peso de 9,1% (llamado a continuación revestimiento del hilo).

Con cada vez 12 hilos de cordel tratados preliminarmente, se fabricó un cuerpo compuesto cuya estructura puede verse por la Fig. 1; en ella, 1 = mezcla vulcanizable de un copolímero saturado



296548

310 de eteno y propeno y respectivamente buteno-(1), 2 = mezcla vulcanizable del copolímero no saturado de eteno, propeno o buteno-(1), 3 = hilo de cordel de rayon; las medidas son en milímetros. La mezcla de caucho (capa 2) que rodea los hilos de cordel y que está constituida por copolímero no saturado tenía la siguiente composición:

315

	<u>Partes en peso</u>
Copolímero no saturado	100
Negro de humo HAF corriente del comercio	20
Negro de humo SRF corriente del comercio	15
320 Oxido de cinc	3
Acido esteárico	1,5
Disulfuro de tetrametil-tiurame	1,25
2-mercapto-benzotiazol	0,6
Azufre	1,25

325 Las capas (1) aplicadas sobre ambos lados de la barra de goma y constituidas por el copolímero saturado contenían los elementos de mezcla siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
330 Copolímero de 64% molar de eteno y 36% molar de propeno, $\eta_{\text{espec.}} = \frac{0,1}{2,3}$, viscosidad de Mooney 40 ML (1+4) 100° C.	100
Negro de humo HAF	50
Peróxido de dicumilo	3
335 Azufre	0,3

El cuerpo compuesto fué vulcanizado durante 50 minutos a una temperatura de 160° C.

Para determinar la adherencia, se cortó uno de los extremos del hilo de cordel a nivel de la superficie de la barra de goma,



296548

340 de modo que el hilo de cordel estaba inserto en el vulcanizado
 por una longitud de 10 mm. En una máquina para ensayos de trac-
 ción, se midió con una velocidad de avance de 100 mm/min. la
 fuerza que se necesitaba para sacar el hilo de cordel del cuer-
 po compuesto en el sentido de su eje (ensayo H). La adherencia
 345 resultó ser de 8,7 kp/10 mm. a 20° C. y de 3,7 kp/10 mm a 120°
 C. de temperatura de ensayo.

En el ensayo para separar la capa del copolímero saturado
 del copolímero no saturado se produjo rotura de material en una
 u otra de las capas, de modo que, a consecuencia de la buena
 350 soldadura, no fué posible determinar la resistencia a la sepa-
 ración de las dos capas.

Ejemplo 2

Empleando el mismo copolímero no saturado del Ejemplo 1, se
 fabricó un cuerpo compuesto como el descrito en el Ejemplo 1.
 355 Sin embargo, para la capa 1 (Fig. 1), en lugar del copolímero
 saturado de eteno y de propeno, se empleó una mezcla de caucho
 de un copolímero saturado con un 68% molar de eteno y un 32%
 molar de buteno-(1), de una viscosidad de Mooney de 43 ML
 (1+4) a 100° C. y un $\eta_{\text{espec.}} = 2,2$. La mezcla de caucho (ca-
 360 pa 2) contenía los elementos de mezcla siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
Copolímero saturado de eteno/buteno-(1)	100
Negro de humo HAF	55
Terc.-butil-cumilperóxido	2,3
365 Azufre	0,3

El cuerpo compuesto constituido de este modo fué vulcaniza-
 do durante 40 minutos a una temperatura de 150° C. y a una pre-
 sión específica de 20 kp/cm².

La adherencia determinada en el ensayo H resultó de 8,5
 370 kp/10 mm a 20° C. y de 3,7 kp/10 mm a 120° C. de temperatura de



206548

ensayo.

375 La resistencia a la separación, medida a 20° C. de temperatura de ensayo, de la capa del copolímero no saturado y del copolímero saturado resultó de 25 a 35 kp/cm, produciéndose localmente grietas en el material.

Ejemplo 3

380 Con un copolímero amorfo saturado, constituido por un 70% molar de eteno y un 30% molar de propeno con un $\eta_{\text{espec.}} = 2,8$ y una viscosidad de Mooney de 48 ML (1+4) a 100° C., se obtuvo por el procedimiento descrito en la solicitud de Patente belga 636 326, un copolímero parcialmente no saturado de un número de iodo de 11,4 y de un contenido de bromo del 0,3% en peso.

385 Empleando una dispersión acuosa al 40% del copolímero no saturado así obtenido, se obtuvo una dispersión de copolímero/resina dimetilolfenólica.

La resina dimetilol-fenólica no fué formada en este caso "in situ" por condensación de resorcina y de formaldehído, sino añadida en forma de un precondensado soluble en agua de resorcina y de formaldehído corriente del comercio.

390 La dispersión de copolímero/resina contenía los elementos siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
Dispersión al 40% del copolímero no saturado	250,0
Solución (50%) de precondensado de resorcina/formaldehído	25,8
Solución de formaldehído (37,4% CH ₂ O)	11,3
395 Agua	384,0

El valor pH fué regulado sobre 8,4 mediante una solución de amoníaco al 25%. El contenido total de materia sólida de la dispersión de copolímero/resina era de aprox. el 17,3% en peso. Con esta dispersión de copolímero/resina se trató preliminarmente según el

295048

400 Ejemplo 1 un hilo de cordel de rayon de gran solidez de 1650 denier, 2 cabos, y a continuación se insertó en una mezcla de caucho del mismo copolímero empleado para el tratamiento preliminar del hilo de cordel de rayon. El revestimiento del hilo fué del 8,1%.

405 La capa 1 del cuerpo compuesto fué obtenida empleando el mismo copolímero amorfo saturado que se describió en el Ejemplo 1 para este fin.

La composición de las mezclas de caucho (capa 2) y las condiciones de vulcanización fueron las mismas que en el Ejemplo 1.

410 La adherencia determinada en el ensayo H a 20° C. y 120° C. resultó de 10 y respectivamente de 4,2 kp/10 mm. La adherencia entre el vulcanizado saturado (capa 1) y el vulcanizado sin saturar (capa 2) fué aquí también tan grande que no fué posible una determinación de la resistencia a la separación a consecuencia de la rotura de la capa 1.

415 Ejemplo 4

Un copolímero amorfo saturado, constituido por un 58% molar de eteno y un 42% molar de buteno-(1), de una viscosidad de Mooney de 38 ML (1+4) a 100° C., fué transformado según el procedimiento descrito en la Patente belga 636 326 en un copolímero no saturado de un número de iodo de 4,7, obteniéndose de éste una dispersión acuosa de un contenido de materia sólida del 40% en peso.

420 Empleando esta dispersión de copolímero, se trataron preliminarmente hilos de cordel de rayon de la manera descrita en el Ejemplo 1 y se hizo con ellos un cuerpo compuesto según la Fig. 1. El revestimiento del hilo fué del 7,6%.

425 La mezcla de caucho (capa 2, Fig. 1) que rodeaba los hilos de cordel fué obtenida de la siguiente manera:

Se laminaron en un dispositivo de rodillos mezcladores, a una temperatura de los rodillos de 60 a 70° C., 200 g de copolímero



296548

430 amorfo saturado constituido por un 64% molar de eteno y un 36% molar de propeno, de una viscosidad de Mooney de 78 ML (1+4) y un $\frac{\eta}{0,1} \text{ espec.} = 4,2$, con 16 g de N-bromosuccinimida y 0,16 de peróxido de benzoilo (dispersión al 50% en un aceite mineral). A continuación se calentó la mezcla a 110° C. Después de una duración de
435 reacción de 20 minutos, se enfrió a 40-50° C. aproximadamente y en unos rodillos de mezcla se laminaron además los siguientes elementos de mezcla:

	<u>Partes en peso</u>
Negro de humo HAF corriente del comercio	40
440 Negro de humo SRF corriente del comercio	30
Aceite mineral nafténico	40
Oxido de cinc	10
Acido esteárico	2
Disulfuro de tetrametil-tiurame	3
445 2-mercaptobenzotiazol	1,2
Azufre	2,5

Sobre esta capa de mezcla de copolímeros vulcanizable sin saturar se aplicó, para la preparación del cuerpo compuesto, la capa 1 (Fig. 1), constituida por la misma mezcla del copolímero saturado empleada en el Ejemplo 1.
450

Se vulcanizó el cuerpo compuesto durante 50 minutos a una temperatura de 160° C. y a una presión específica de 20 kp/cm².

La adherencia determinada en el ensayo H resultó de 9,2 kp/10 mm a una temperatura de ensayo de 20° C.

455 La resistencia a la separación del vulcanizado no saturado (capa 2) y del vulcanizado saturado (capa 1) fué tan grande que durante el ensayo se produjo rotura de material en una u otra capa.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 22 de Febrero de 1.963, bajo el número F 39 084 IVc/39b, se acoge



296548

460 a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

- 465 1). Procedimiento para la fabricación de artículos industriales de goma constituidos por hilo de cordel o tejidos de rayon y por copolímeros saturados, prevalentes o completamente amorfos, del eteno y del propeno o buteno-(1), caracterizado por:
- a) tratarse de manera conocida hilo de cordel o tejido de rayon con una dispersión acuosa que contiene
- 470 1) una resina di- o polimetilolfenólica reactiva obtenida de un fenól y de formaldehído, y
- 2) un copolímero parcialmente no saturado, total o prevalentemente amorfo, obtenido por transformación de un copolímero de eteno y de propeno o de buteno-(1) con imidas de ácido N-bromo-dicarboxílico o amidas de ácido N-bromo-carboxílico,
- 475 b) insertarse el material de rayon así preparado en una mezcla vulcanizable de un mismo copolímero no saturado, prevalente o completamente amorfo, como en a 2), conteniendo además la mezcla azufre y aceleradores y otros elementos corrientes de mezcla,
- c) aplicarse sobre el cuerpo compuesto así preparado una mezcla 480 vulcanizable del copolímero saturado, prevalente o completamente amorfo, conteniendo la mezcla además por lo menos un peróxido y azufre con fines de reticulación, y
- d) vulcanizarse a continuación el entero cuerpo compuesto comunicándole su forma definitiva.
- 485 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como copolímeros no saturados, prevalente o completamente amorfos, aquellos que se obtienen partiendo de copolímeros saturados prevalente o completamente amorfos, constituidos por



296548

un 85 a 29% molar de eteno y un 15 a 71% molar de propeno o buteno-(1).

490

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse la resina di- o polimetilolfenólica reactiva en una cantidad de 10 a 40% en peso, referido al copolímero no saturado.

495

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 3), caracterizado por formarse "in situ" la resina di- o polimetilolfenólica reactiva partiendo de resorcina y de formaldehido.

500

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 3), caracterizado por el hecho de que la resina di- o polimetilolfenólica reactiva es añadida en forma de precondensado soluble en agua de resorcina y de formaldehido a la dispersión acuosa del copolímero no saturado.

6). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS COLPULSTOS CONSTITUIDOS POR MATERIALES TEXTILES Y COPOLIMEROS DE MONOOLEFINAS".

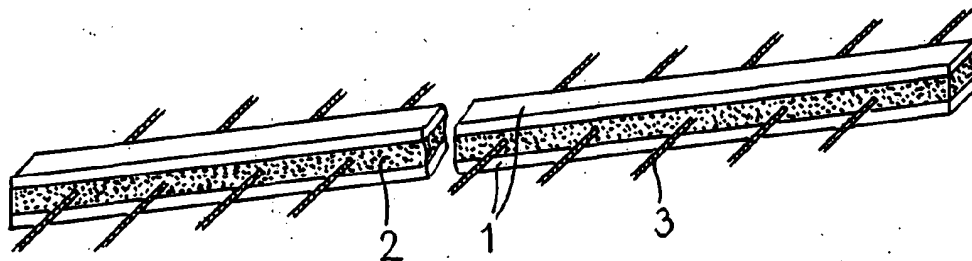
Esta Memoria consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Febrero de 1964

ban

FARBWERKE HOECHST A.G

296548



Madrid 18-2-64

Bayn