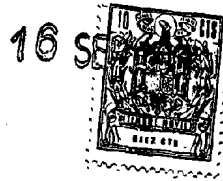


300531



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 DE MA
TERIAL TEXTIL Y DE COPOLIMEROS AMORFOS DE MONOCLEFINAS Y DE
DIOLEFINAS".

Memoria descriptiva

5 Para la obtención de muchos artículos de goma del sector
civil o industrial, por ejemplo cubiertas de vehículos, cintas
transportadoras, tubos flexibles para el transporte de líqui-
dos o de gases, correas trapezoidales o prendas de vestir, se
emplean, como es sabido, como elementos de refuerzo o que re-
ducen la extensibilidad del vulcanizado, inserciones de teji-
dos en forma de torcido de cordoncillo, estructuras tejidas, de

16 SEP



300531

punto o de encaje de bolillos de celulosa regenerada, conocida con el nombre colectivo de rayón.

10 En ello, es de decisiva importancia el que el material textil se adhiera bien al vulcanizado. Con este objeto, se preparan corrientemente las inserciones textiles con dispersiones acuosas o con soluciones del caucho sin vulcanizar, en las cuales una resina reactiva di- o polimetilol fenólica está contenida toda-
15 vía en esta forma o es producida in situ, por ejemplo partiendo de resorcina y de formaldehído, se incorporan los tejidos previamente tratados por conocidos métodos de fabricación en la mezcla de caucho circundante y, después de la vulcanización, se obtiene una firme unión entre la inserción textil y el vulcani-
20 zado. La resina reactiva di- o polimetilolfenólica reacciona entonces, por una parte, con los grupos hidroxílicos del rayón y, por otra, con los dobles enlaces y respectivamente con los dobles enlaces o con los grupos de metileno contiguos a los dobles enlaces del caucho sin saturar, de modo que el rayón y el
25 caucho reciben enlaces transversales entre sí a través de la resina fenólica reactiva.

 Además, es conocido el procedimiento de producir -partiendo de monoolefinas, por ejemplo de eteno y de sus homólogos, como propeno o buteno-(1) y di- o triolefinas- copolímeros ternarios
30 amorfos sin saturar de un carácter típicamente de caucho, vulcanizables con azufre y con aceleradores.

 Los vulcanizados de estos copolímeros amorfos sin saturar, obtenidos con adición de hollines inactivos o activos o de materias de relleno claras, y eventualmente con adición de aceites minerales como auxiliares de elaboración o aceite diluyente,
35 se distinguen además de por sus buenas propiedades mecánicas por su favorable comportamiento a las bajas temperaturas,



300531

sus buenas propiedades dinámicas y particularmente por una elevada resistencia al envejecimiento por oxidación o térmico.

40 Los copolímeros amorfos sin saturar pueden obtenerse por los procedimientos descritos en las Patentes belgas 583 039 y 583 040, así como en la Patente francesa 1 207 844 y la Patente estadounidense 2 933 480 con ayuda de catalizadores metalorgánicos y contienen un 85 - 29% molar, y preferiblemente un 70 -
45 50% molar de eteno, un 14,5 - 70,5% molar, y preferiblemente un 22 - 49% molar de propeno o de buteno-(1) y un 0,5-20% molar, y preferiblemente un 1 - 10% molar de dieno o de trieno.

Para la obtención de los copolímeros amorfos sin saturar es adecuada una pluralidad de dienos o de trienos, aunque se emplean preferiblemente los que contienen dobles enlaces no conjugados y 3 a 22 átomos de carbono. Menciónense a
50 título de ejemplo:

- a) Dienos acíclicos con dobles enlaces terminales, como propadieno, pentadieno-(1,4), 3-metil-pentadieno-
55 (1,4), 3,3-dimetil-pentadieno-(1,4), hexadieno-(1,5), 2-metil-hexadieno-(1,5), 3,3-dimetilhexadieno-(1,5), octadieno-(1,7), decadieno-(1,9), dodecadieno-(1,11), eicosadieno-(1,19);
- b) Dienos acíclicos con un doble enlace terminal y otro central, como hexadieno-(1,4), heptadieno-(1,4),
60 heptadieno-(1,5), 3-metil-heptadieno-(1,5), 4-metil-heptadieno-(1,5), octadieno-(1,5), octadecadieno-(1,9), 6-metil-heptadieno-(1,5), 7-metil-octadieno-(1,6), 3,7-dimetil-octadieno-(1,6), 11-etil-trideca-
65 dieno-(1,11);
- c) Dienos o trienos cíclicos, como 1,3,5-trivinil-ciclo



300531

hexano, 1,4-di-omega-butenilbenzol;

- d) Dienos bicíclicos, como biciclo-(2,2,1)-heptadieno-(2,5), 5-metilenbiciclo-(2,2,1)-hepteno-(2), bis-ciclopentadieno, dimetil-bis-ciclopentadieno, bis-ciclo-(2,2,2)-octadieno-(2,5).

70

Independientemente de su composición química, los copolímeros amorfos sin saturar utilizables como caucho se caracterizan además por los siguientes datos físicos y analíticos:

75	$\eta_{\text{espec.}}$ 0,1	medido en el viscosímetro de Ubbelohde I en decahidronaftalina a 135° C.	Preferibl.
		[g/l]	
		0,5-5,5	1-3
		Viscosidad de Mooney (DIN 53 523) ML(1+4)100° C.	15-160 30-110
		Dureza Defo (DIN 53 514)	15-5000 400-2000
80		Indice de yodo. (adición de monoclóruo de yodo según Kuppe)	1,5-50 3-20

Como ya se ha dicho, los copolímeros amorfos no saturados pueden vulcanizarse de la 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 dimetilditiocarbamato de cinc, o de la clase mercapto, por ejemplo 2-mercaptobenzotiazol o N-ciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida, o de la clase tiuram, por ejemplo mono- o disulfuro de tetrametiltiuram. Además, son adecuadas como aceleradores también bases orgánicas como difenilguanidina, morfolina o disulfuro de morfolina.

85

90

Por fin son adecuadas también combinaciones de los distintos aceleradores anteriormente mencionados, por ejemplo la combinación de monosulfuro de tetrametiltiuram con 2-mercaptobenzotiazol.

95

Ahora bien, se ha comprobado que la adherencia del rayón a los vulcanizados de copolímeros ternarios sin saturar, prevalente o en-



300531

teramente amorfos, de eteno con propeno o buteno-(1) y un dieno o trieno no conjugado, experimenta un considerable aumento si

- 100 1. se trata un torcido de cordoncillo o tejido de rayón, de manera conocida, con una dispersión acuosa que contiene
 - a) una resina di- o polimetilolfenólica obtenida partiendo de un fenol y de formaldehido, y
 - b) un copolímero ternario sin saturar, prevalente o enteramente amorfo, injertado con acrilamida, de eteno
105 con propeno o buteno-(1) y un dieno o trieno no conjugado, copolimerizable con monocolefinas, con 3 a 22 átomos de carbono;
- 110 2. se incluye la estructura de rayón así previamente tratada en una mezcla vulcanizable de un copolímero ternario análogo prevalente o totalmente amorfo, pero no injertado, conteniendo además la mezcla azufre, aceleradores y otros componentes corrientes de mezcla,
y
- 115 3. se vulcaniza a continuación el cuerpo compuesto así obtenido comunicándole su forma definitiva.

Si, por el método conocido con el nombre de ensayo H y descrito por Lyons, Conrad y Nelson en Rubber Chem. and Techn. 20 (1947) 268, se mide la adherencia estática de un torcido de cordoncillo de rayón incluido en un cuerpo combinado obtenido por el procedimiento anteriormente descrito, se obtienen valores de 9-12,5
120 kp/10 mm de longitud de adherencia a temperaturas de medición de 20° C. y de 4 a 6 kp/10 mm de longitud de adherencia a 120° C.

Los cuerpos combinados obtenidos por el mismo procedimiento, pero sin empleo de copolímeros injertados con acrilamida, revelaron en el ensayo H una adherencia de solamente 7 - 9 kp/10 mm
125



300531

de longitud de adherencia a 20° C., y de solamente 3 - 4 kp/10 mm de longitud de adherencia a una temperatura de medición de 120° C.

El considerable aumento de la adherencia que se produce cuando se emplean copolímeros injertados con acrilamida puede explicarse por el hecho de que la resina di- o polimetilolfenólica reacciona durante el tratamiento preliminar del rayón y la vulcanización subsiguiente con los grupos de carbonamida de la acrilamida injertada, por una parte, y, como es sabido, con los grupos hidroxílicos del rayón, por otra, formando el rayón enlaces transversales con el copolímero injertado. Por lo tanto, entre el rayón y el copolímero se forman enlaces de valencia principal que son la causa de las elevadas adherencias, que alcanzan casi la resistencia de rotura del torcido de cordoncillo empleado.

El presente procedimiento permite además la obtención de cuerpos combinados de rayón y de copolímeros amorfos saturados de eteno y propeno o buteno-(1) aplicando, sobre la capa de la mezcla vulcanizable del copolímero ternario sin saturar que rodea las inserciones textiles, una capa de una mezcla vulcanizable del copolímero saturado de eteno y propeno o buteno-(1) y vulcanizando, comunicándole su forma, el entero conjunto.

Se obtienen los copolímeros ternarios sin saturar, injertados con acrilamida y empleados según la invención, partiendo de los copolímeros ternarios anteriormente mencionados, por procedimientos que corresponden a los descritos en la Patente belga 619 525, por transformación de los copolímeros con acrilamida, en presencia de activadores con mecanismo radicalico.

La transformación puede realizarse tanto en disolventes indiferentes, como benzol, clorobenzol o tetracloruro de carbono, como en un copolímero dispersado en agua. Preferiblemente, se

300531



155 emprende el injerto en dispersiones acuosas de los copolímeros,
tales como se obtienen por ejemplo por el procedimiento descrito
en la Patente belga 616 065.

Según el mismo, se disuelven los copolímeros sin saturar en
un disolvente orgánico adecuado no miscible con agua, por ejemplo
160 hexano o benzol, se emulsiona en agua la solución obtenida con
adición de agentes y estabilizadores de emulgación, se destila a
continuación el disolvente a presión normal o reducida y por fin
se espesa la solución así obtenida hasta el contenido seco desea-
do, eventualmente con adición de un agente favorecedor de dicho
165 espesamiento.

El contenido de sólidos de las dispersiones no debería ser
inferior al 15% en peso, ya que para la preparación del material
textil es más adecuada una dispersión del 15 al 20% aproxima-
mente.

170 La cantidad de la acrilamida injertada puede oscilar dentro
de amplios límites, por ejemplo entre el 0,5 y el 50% en peso, a
pesar de lo cual está preferiblemente comprendida entre el 2,5 y
el 20% en peso de acrilamida, referido al copolímero sin saturar.

Para la obtención de las resinas reactivas di- o polimetilolfe-
175 nónicas, son adecuados en principio, por ejemplo según M.W.Wilson,
Adhesives Age, abril de 1.961, página 32-36, todos los fenoles
mono- o polivalentes, sin substituyentes o con ellos, como por
ejemplo el fenol mismo, los alquilfenoles, la resorcina y el piro-
galol, aunque se emplea preferiblemente un condensado de resina
180 de resorcina y de formaldehido. Este es añadido en forma de pre-
condensados obtenibles en el comercio, con adición a la disper-
sión acuosa de copolímero de más formaldehido, necesario para la
condensación, o producido in situ en la dispersión de copolímero,
partiendo de resorcina y de formaldehido con un valor pH de

300531



185 7,5 - 9,5, y preferiblemente de 8 - 9.

La cantidad de la resina reactiva di- o polimetilolfenólica es del 10 - 40% en peso, referida al copolímero seco; preferiblemente, se emplea un 15 - 25% en peso de resina ya que, con cantidades superiores, el tejido tratado se pone tan tieso que, a veces, 190 sufre a consecuencia de ello su capacidad dinámica y, por otra parte, con cantidades de resina inferiores la adherencia resulta demasiado baja.

La relación entre el formaldehído y la resorcina puede oscilar dentro de los límites de 1 a 4 mol de formaldehído por mol de resorcina, aunque preferiblemente es de 1,5 - 3 mol de formaldehído por mol de resorcina. 195

Si se produce in situ la resina dimetilolfenólica, es necesario, antes de su empleo, un tiempo de maduración de la dispersión de copolímero, de resorcina y formaldehído durante el cual 200 la resorcina y el formaldehído reaccionan produciendo la resina dimetilolfenólica. Este tiempo de maduración es de cuando menos 5 - 6 horas, pero puede ser prolongado hasta 70 - 100 horas sin influencia perjudicial alguna sobre la adherencia.

La condensación de la resina dimetilolfenólica con formación de los puentes de enlace transversal hacia el rayón y el caucho 205 se verifica durante el secado del material textil preparado, que se realiza preferiblemente de manera continua en un canal de secado a 140 - 240° C. durante un tiempo de permanencia comprendido entre 20 minutos y 5 segundos, según el nivel de temperatura. La temperatura de secado y el tiempo de permanencia dependen en cada 210 caso de la clase del material textil y del método de fabricación, indicándose aquí tan sólo a título de ejemplo. Debido al tratamiento preliminar con la dispersión de copolímero y resina, el material



300531

215 textil experimenta un aumento de peso, que, según la clase del tejido o del cordoncillo torcido y el tiempo de permanencia del material en la dispersión, es del 1 - 15% y preferiblemente del 3 - 10% en peso, referido al peso del material sin tratar. Son de evitar unos aumentos de peso demasiado elevados, ya que de otro modo resulta también demasiado grande la rigidez del tejido.

220 Los valores $\frac{\eta_{\text{esp.}}}{0,1}$ indicados en los Ejemplos siguientes fueron medidos a 135° C. en decahidronaftalina en el viscosímetro I de Ubbelohde.

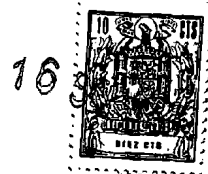
Ejemplo 1

225 Empleando una dispersión acuosa de un copolímero amorfo sin saturar injertado con un 15% en peso de acrilamida, constituido por un 54% molar de eténo, 42,5% molar de propéno y 3,5% molar de bis-ciclopentadiéno de un $\frac{\eta_{\text{esp.}}}{0,1} = 1,5$ y de una viscosidad Mooney de 49 ML (1+4) 100° C., se obtuvo una dispersión de resina dimetilolfenólica y copolímero constituida por los elementos

230 de mezcla siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
Dispersión del copolímero injertado (40% en peso de sustancia seca)	250
Resorcina	13
235 Solución de formaldehído (37,4% CH ₂ O)	19
Agua	318
	600

240 Después de mezclar, removiéndolo, los distintos componentes de la mezcla en la sucesión agua, resorcina, solución de formaldehído, dispersión de copolímero, se reguló sobre 8,8 el valor pH de la mezcla mediante una solución acuosa de hidróxido de sodio 2,5-normal, y se dejó madurar la mezcla a una tempera-



300531

tura de 20° C. Durante el tiempo de maduración, la resorcina y el formaldehído se condensan bajo la influencia del álcali, formando una resina dimetilolfenólica reactiva; el valor pH baja entonces a 8,6.

Después de transcurrir un tiempo de maduración de 18 horas, se sumergió un torcido de cordoncillo de rayón de gran resistencia, de 1650 denier, doble, con una tensión de 200 g, en la dispersión de resina y copolímero durante unos 10 segundos a 20° C., y se secó con la misma tensión del hilo primero 30 minutos a una temperatura de 20 - 25° C., y a continuación durante 15 minutos en un armario de secado a 160° C. El hilo de cordoncillo así preliminarmente tratado experimentó un aumento de peso del 8,1% (indicándose a continuación con el nombre de recubrimiento del hilo).

Cada vez se vulcanizaron doce de los hilos de cordoncillo preliminarmente tratados, sometidos a una tensión de 250 g/hilo, en una mezcla vulcanizable de un copolímero amorfo sin saturar de la composición siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
260	Copolímero de un 65% molar de eteno, 34% molar de propeno, 1% molar de bis-ciclopentadieno
	$\eta_{esp.} = 1,8$; viscosidad Mooney = 43 ML (1+4)
	$\frac{0,1}{100^{\circ} C}$ 100,0
265	Hollín HAF corriente del comercio 15,0
	" SRF " " " 20,0
	Oxido de cinc 5,0
	Acido esteárico 1,0
	2-mercapto-benzotiazol 0,5
270	Monosulfuro de tetrametil-tiuram 1,3
	Azufre 1,0

300531

16



La vulcanización duró 50 minutos a 160° C., con una presión de la prensa de 20 - 25 kp/cm².

275 El cuerpo de ensayo era una barra de goma de una longitud de 250 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 8 mm, de la cual, a una distancia de 20 mm, sobresalían de ambos lados los hilos de cordoncillo, verticalmente con respecto al eje longitudinal de la barra de goma. Uno de los extremos de los hilos fué cortado a nivel de la superficie de la barra de goma, de modo que los
280 hilos estaban empotrados en el vulcanizado en una longitud de 10 mm.

En estos cuerpos de ensayo, se midió en una máquina de rotura, a una velocidad de avance de 100 mm/min., la fuerza necesaria para sacar el hilo del cuerpo compuesto en la dirección de su eje
285 (ensayo H). La temperatura del ensayo fué de 20° o 120° C.

La adherencia estática así medida fué, en promedio, de 9,7 kp/10 mm a 20° C. y 4,5 kp/10 mm a 120° C.

Ejemplo 2a - v

Según el Ejemplo 1, se trató preliminarmente un torcido de
290 cordoncillo de rayón con una dispersión de copolímero/resorcina/resina de formaldehído y se vulcanizó en la misma mezcla vulcanizable, descrita en el Ejemplo 1, de un copolímero amorfo sin saturar.

La composición de los polímeros iniciales empleados para la obtención de la dispersión de copolímeros, así como el contenido
295 de acrilamida injertada y las adherencias obtenidas empleando esta dispersión de copolímero pueden verse por la Tabla siguiente. El recubrimiento del hilo osciló en todos los ensayos entre 7 y 8,4%.



300531

Características de los copolímeros sin saturar no injertados.

300	Dieno o Trieno	Dieno o trieno % mol.	Eteno % mol.	Propeno % mol.	$\eta_{\text{spec.}}$	ML(1+4) 100g C.	Conteni do de acrilamida % en pe so	Ensayo H 20g 120 (kp/10 mm)
					0,1 (g/l)			
305	a 3-metil-pentadieno-(1,4)	2	61	37	2,0	51	5	10,2 4,8
	b "	2	61	37	2,0	51	20	9,2 4,3
310	c Hexadieno-(1,5)	1	63	36	2,2	51	5	11,1
	d "	1	63	36	2,2	51	10	11,4 5,2
	e "	1	63	36	2,2	51	15	10,6
315	f "	2,1	56,9	41	1,6	44	10	11,0 5,2
	g "	3,5	57,7	39	1,3	38	5	11,8
	h "	3,5	57,7	39	1,3	38	10	12,1 5,9
320	i "	3,5	57,7	39	1,3	38	15	10,9
	k 3-metil-heptadieno-(1,5)	1,5	41,5	57	1,9	46	2,5	10,2
325	l "	1,5	41,5	57	1,9	46	10	10,7 5,0
	m 6-metil-heptadieno-(1,5)	1,9	61,1	37	1,3	40	5	11,3 5,3
330	n 11-etil-tridecadieno-(1,11)	1,4	67,6	31	1,8	48	2,5	11,9 5,8
	o "	1,4	67,6	31	1,8	48	5	12,3 6,0
335	p "	1,4	67,6	31	1,8	48	10	9,8

16 SEP



300531

	Dieno o Trieno	Dieno o trieno % mol.	Eteno % mol.	Propeno % mol.	η espec. 0,1 (g/l)	ML(1+4) 100° C.	Conteni do de acri-la- mida % en pe so	Ensayo H 20° 120°
345	q Trivinil- ciclo- hexano- (1,3,5)	2,7	59,3	38	1,0	33	2,5	11,4 5,4
350	r " "	2,7	59,3	38	1,0	33	5	10,8
355	s Biciclo- (2,2,1)- heptadieno- (2,5)	3,8	62,2	34	1,4	40	10	9,9 4,7
	t Bis-ciclo- pentadieno	1,3	67,1	31,6	1,6	45	2,5	12,3 5,8
	u " "	1,3	67,1	31,6	1,6	45	5	12,5 5,9
360	v " "	1,3	67,1	31,6	1,6	45	10	11,2 5,1

Ejemplo 3a - i

Hilos de cordoncillo de rayón, preparados según el Ejemplo 2u, fueron vulcanizados en mezclas de caucho vulcanizables de copolímeros sin saturar, total o prevalentemente amorfos, de distinta composición.

365 La estructura de la mezcla correspondía a los datos indicados en el Ejemplo 1 menos en la clase del copolímero empleado. También la vulcanización fué ejecutada como en el Ejemplo 1.

370 La composición de los copolímeros así como la adherencia estática con ellos obtenida en los hilos de cordoncillo de rayón preparados según el Ejemplo 2u puede verse por la Tabla siguiente:

300531

16 SE



	Dieno o Trieno	Dieno o trieno % mol.	Eteno % mol.	Propeno % mol.	η espec.		Ensayo H 20 ^o kp/10 mm
					0,1 (g/l)	ML(1+4) 100 ^o C.	
375	a 3-metil-penta- dieno-(1,4)	2	61	37	2,0	51	10,7
	b Hexadieno-(1,5)	2,1	56,9	41	1,6	44	10,9
380	c 3-metil-hepta- dieno-(1,5)	1,3	75,7	23	2,7	68	12,1
	d 3-metil-hepta- dieno-(1,5)	1,5	41,5	57	1,9	46	11,2
	e 6-metil-hepta- dieno-(1,5)	1,9	61,1	37	1,3	40	11,8
385	f 11-etil-tride- cadieno-(1,11)	1,4	67,6	31	1,8	48	11,8
	g 11-etil-tride- cadieno-(1,11)	1,4	82,6	16	2,3	73	9,3
390	h Trivinil-ciclo- hexano-(1,3,5)	2,7	59,3	38	1,0	33	9,7
	i Biciclo-(2,2,1)- heptadieno-(2,5)	3,8	62,2	34	1,4	40	10,1

Ejemplo 4

395 Empleando una dispersión acuosa de un copolímero amorfo sin saturar injertado con un 6% en peso de acrilamida, de un 59,8% mol de eteno, 38% mol de buteno-1 y 2,2% mol de bis-ciclopentadieno de un η espec. = 1,9 y de una viscosidad Mooney de 47 ML (1+4) 100^o C., se obtuvo una dispersión de copolímero/resina dimetilolfenólica. La resina dimetilolfenólica fué añadida en forma de un precondensado corriente del comercio, soluble en agua, de resorcina y de formaldehído, susceptible de obtenerse bajo el nombre de resina Penacolite B-1-A de la Naugatuck Chemical Division, Naugatuck, Conn., USA.

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

405



300531

Partes en peso

	Dispersión al 40% del copolímero amorfo injertado con acrilamida	250,0
410	Solución (50%) de precondensado acuoso de resorcina/formaldehido	25,8
	Solución de formaldehido (37,4% CH ₂ O)	11,3
	Agua	384,0
		<hr/> 621,1

El valor pH fué regulado sobre 8,8 mediante una solución de amoníaco al 25%. El contenido de materias sólidas de la dispersión de copolímero/resina era el 17,2% del peso aproximadamente.

Después de un tiempo de maduración de 18 horas a 20° C., se trató preliminarmente, según el Ejemplo 1, un torcido de cordoncillo de rayón de gran resistencia, de 1650 denier, doble, con dicha dispersión de copolímero/resina y se vulcanizó en una mezcla de caucho vulcanizable del mismo copolímero de eteno/buteno-(1)/bis-ciclopentadieno empleado para la obtención de la dispersión injertada con acrilamida. La composición de la mezcla de caucho y las condiciones de vulcanización eran las mismas que en el Ejemplo 1. En la determinación de la adherencia en el ensayo H, se midieron a una temperatura de examen de 20° C. 11,8 kp/10 mm y a 120° C. 5,6 kp/10 mm.

Ejemplo 5

Empleando una dispersión acuosa de un copolímero amorfo sin saturar, injertado con un 5% en peso de acrilamida, constituido por un 54% molar de eteno, 42,5% molar de propeno y 3,5% molar de bis-ciclopentadieno de un $\eta_{\text{espec.}} = 1,5$ y una viscosidad Mooney de 49 ML (1+4) 100° C., se obtuvo una dispersión de copolí-



300531

435 mero/resina dimetilolfenólica según el Ejemplo 1, de la siguiente composición:

	Dispersión del copolímero injertado (37,5% en peso de sustancia seca)	1.600 g
	Resorcina	78 g
440	Solución de formaldehído (37,4% de CH ₂ O)	114 cm ³
	Agua	2.358 "
	Solución de sosa cáustica (10% en peso de NaOH)	75 "

El valor pH de la dispersión de copolímero/resina era de 8,8 y después de un tiempo de maduración de 18 horas, de 8,6.

445 La viscosidad fué determinada en 22 cP y el contenido total de materia sólida resultó ser del 17,5% en peso aproximadamente.

Mediante esta dispersión, se trató preliminarmente un torcido de cordoncillo de rayón, de 1650 denier, doble, en una instalación de preparación continua, con una tensión del hilo de 450 300 g, una velocidad del hilo de 4,6 m/min. y un tiempo de permanencia de 120 seg. en el canal de secado calentado a 220°.

El revestimiento del hilo fué de un 6,3% en peso. El torcido de cordoncillo de rayón así preliminarmente tratado fué vulcanizado en una mezcla para carcasa de la siguiente composición a 160°, 455 durante 50 min.:

		<u>Partes en peso</u>
460	Copolímero constituido por un 67,1% molar de eteno, 31,6% molar de propeno, 1,3% molar de bis-ciclopentadieno, $\eta_{\text{espec.}} = \frac{1,6}{0,1}$	27,0
	viscosidad Mooney = 45 ML (1+4) 100°	
465	Copolímero constituido por un 66,2% molar de eteno, 32,5% molar de propeno, 1,3% molar de bis-ciclopentadieno, $\eta_{\text{espec.}} = \frac{2,5}{0,1}$	53,0
	viscosidad Mooney = 112 ML (1+4) 100°	



300531

Partes en peso

	Aceite mineral nafténico, que no decolora, constante de viscosidad y densidad = 0,870	20,0
470	Hollín HAF corriente del comercio	15,0
	Hollín SRF corriente del comercio	20,0
	Oxido de cinc	3,0
	Monosulfuro de tetrametil-tiuram	1,3
	Azufre	1,0

475 La adherencia determinada en el ensayo H fué de 9,7 kp/10 mm a una temperatura de ensayo de 20° y 5,2 kp/10 mm a 120° C.

480 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 6 de Junio de 1.963 bajo el número F 39 929 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4° del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de cuerpos compuestos de material textil y de copolímeros amorfos de monoolefinas y de diolefinas, caracterizado por el hecho de

485 a. tratarse productos de rayón, de manera conocida, con una dispersión acuosa que contiene

1). una resina reactiva di- o polimetilolfenólica, obtenida partiendo de un fenol y de formaldehido, y

490 2). un copolímero ternario prevalente o enteramente amorfo, sin saturar, injertado con acrilamida, de eteno, propeno o buteno-(1) y un dieno o trieno no conjugado, copolimerizable con monoolefinas, con 3 a 22 átomos de carbono,

b. incluirse los productos de rayón tratados preliminar-

76



300531

495

mente en una mezcla vulcanizable de un copolímero ternario sin saturar, prevalente o enteramente amorfo, con teniendo la mezcla, además, azufre y aceleradores así como otros componentes corrientes de mezcla, y

500

c.vulcanizarse a continuación el cuerpo compuesto así preparado, comunicándole al propio tiempo su forma definitiva.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por contener el copolímero sin saturar, total o prevalentemente amorfo, un 85-29% molar de eteno, un 14,5-70,5% molar de propeno o de buteno-(1) y un 0,5-20% molar de dieno o de trieno.

505

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de que el copolímero sin saturar, total o prevalentemente amorfo, empleado en dispersión acuosa, está injertado con un 0,5 a 50%, en peso de acrilamida.

510

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que la cantidad de la resina reactiva di- o polimetilolfenólica equivale a un 10-40% en peso del copolímero sin saturar.

515

5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que la resina reactiva di- o polimetilolfenólica es formada in situ partiendo de resorcina y de formaldehído.

520

6). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que la resina reactiva di- o polimetilolfenólica es añadida, en forma de precondensado soluble en agua de resorcina y de formaldehído, a la dispersión acuosa del copolímero sin saturar.

7). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS COMPUESTOS DE MATERIAL TEXTIL Y DE COPOLIMEROS AMORFOS DE MONOCLEFINAS Y DE

300531

16 SEP



DIOLEFINAS.

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

Madrid, 2 de Junio de 1.964
Pablo Agudo Obregón
p. p.