

Case U.489+U.544



307896

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LATICES ACUOSOS DE COPOLIMEROS INJERTADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Milan (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a látices acuosos de copolímeros injertados de monómeros ácidos de vinilo o vinilideno en copolímeros y terpolímeros olefínicos y a un procedimiento para prepararlos; se refiere también al uso de estos látices para diversas aplicaciones, especialmente para pegar polímeros elastoméricos de etileno con alfa-olefinas y posiblemente con un dicno cíclico o acíclico a un sustrato constituido por fibras naturales o sintéticas, superficies metálicas oxidadas superficialmente y fibras de vidrio, y asimismo a los artículos.
5. los moldados que de ellos se obtienen.
- 10.

**POOR  
QUALITY**



Se sabe que en la técnica usual para la preparación de compuestos injertados de emulsión de cauchos naturales o sintéticos, los monómeros que han de ser injertados han de ser capaces de embeber el caucho utilizado. Se sabe también

5. que si se usa una gran cantidad de jabón, los monómeros tienden a polimerizarse, conduciendo a la formación de homopolímeros.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que los monómeros ácidos solubles en agua pueden ser copolimerizados

10. en presencia de una emulsión acuosa de un copolímero de etileno/alfa-olefina saturado o de un terpolímero de insaturación baja y ser injertados en dichos copolímeros o terpolímeros a pesar de la utilización de grandes cantidades de agentes tensioactivos, los cuales deben estar presentes en
15. grandes cantidades para permitir la preparación de la emulsión de terpolímero olefínico que ha de injertarse.

Objeto del invento que aquí se expone es un procedimiento para preparar látices acuosos de copolímeros injertados, caracterizado por el hecho de que un copolímero de

20. etileno/alfa-olefina, amorfo y saturado, o un terpolímero olefínico de insaturación baja, en emulsión acuosa con un agente tensioactivo aniónico, se somete a polimerización de injerto con un monómero ácido de vinilo o vinilideno, soluble en agua, en presencia de un iniciador de radicales que está mezclado o no
25. con un agente tensioactivo aniónico.



Otro objeto son los látices acuosos de estos copolímeros de injerto.

Otro objeto más es el uso de estos látices para diversas aplicaciones.

Otro objeto es un procedimiento para pegar copolímeros o terpolímeros olefínicos elastoméricos a un substrato no compatible, tal como una fibra natural o sintética, mediante el uso de dichos látices acuosos y co vulcanización consecutiva.

Otro objeto todavía son los artículos vulcanizados que se obtienen por medio de la vulcanización adhesiva en que se utilizan dichos látices.

Entre los monómeros de vinilo o vinilideno solubles en agua que son aptos para el injerto en emulsión acuosa según el invento aquí expuesto, cabe mencionar, a título de ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, sus ésteres alquílicos, mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico, mezclas de ácido acrílico o metacrílico con sus ésteres alquílicos, el ácido sórbico, el ácido macónico, el ácido crotonico y sus ésteres alquílicos.

Estos monómeros de vinilo o vinilideno solubles en agua se usan en cantidades comprendidas entre 1 y 50 partes por 100 partes en peso del copolímero o terpolímero presente en la emulsión acuosa.

La cantidad de monómero que ha de injertarse puede añadirse de una sola vez o en veces sucesivas durante la

307896



reacción. Pueden emplearse, además, mezclas de diversos monómeros.

Para la polimerización de injerto pueden usarse iniciadores capaces de dar radicales libres, como por ejemplo peróxidos e hidroperóxidos orgánicos y compuestos diazoicos orgánicos, como el peróxido de benzoilo, el peróxido de p-clorobenzoilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de dibutilo terciario, el hidroperóxido de butilo terciario, el hidroperóxido de cumono, el diazobutironitrilo, el diazoaminobenceno, etc. Asimismo pueden usarse peróxidos mixtos, como el peróxido de acetil-benzoilo o peróxidos inorgánicos, como por ejemplo el persulfato potásico o amónico y el peróxido de hidrógeno.

Además, es posible usar como iniciadores mezclas Redox, constituidas por peróxidos elegidos entre los que se han especificado antes y un agente reductor, como por ejemplo el sulfato ferroso, el acetilacetonato de hierro, la polietilenamina, etc.

El uso de las mezclas Redox permite efectuar la reacción de injerto a temperaturas inferiores a las utilizables con los peróxidos orgánicos solos.

El iniciador se usa en cantidades de 0,1 a 10 partes de polímero o terpolímero.

El iniciador debe estar disperso en la emulsión a que ha de añadirse, por ejemplo en solución en un disolvente orgánico como, verbigracia, el tolueno, el benceno o el ftalato de



307896

dimetilo, o en el mismo monómero que ha de ser injertado. El iniciador puede estar mezclado con un agente tensioactivo aniónico, que se usa en cantidades iguales o inferiores a la cantidad utilizada de iniciador radicalico.

5. Los copolímeros de etileno/alfa-olefinas y los terpolímeros de insaturación baja se obtienen empleando sistemas catalíticos, solubles o dispersos en hidrocarburos, que constan de un compuesto de un metal de transición (particularmente, un compuesto de vanadio) y un compuesto organometálico de aluminio.
10. Ejemplos de componentes catalíticos preferidos son: el tetracloruro, el oxocloruro y el acetilacetato de vanadio y, respectivamente, el monocloruro de tricloroaluminio, de tritercibutil-aluminio y de dietil-aluminio.

- Entre los copolímeros de etileno/alfa-olefina se prefieren los copolímeros de etileno con propileno o buteno-1 que tienen un contenido etilénico de 20 a 80% en moles y un peso molecular comprendido entre 50,000 y 500,000.
- 15.

- Los terpolímeros olefinicos de insaturación baja que se injertan son los terpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno cíclico o acíclico con ligaduras dobles conjugadas o no conjugadas.
- 20.

- Se prefieren particularmente los terpolímeros de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 y de etileno/propileno/biciclopentadieno; y pueden usarse también los terpolímeros en que la olefina es buteno-1 o penteno-1 y en que el dieno se olige entre el butadieno, el isopreno y el hexadieno-1,4.
- 25.

307896



Estos terpolímeros se caracterizan por la presencia de 0,05 a 1 ligaduras dobles por 100 átomos de carbono o por un contenido diénico de 1 a 20% en moles, por un contenido etilénico de 20 a 80% en moles y por un peso molecular comprendido entre 50,000 y 500,000.

Para obtener coeficientes de injerto elevados, deben usarse terpolímeros desprovistos de substancias capaces de impedir o limitar en algún modo la reacción de injerto, como por ejemplo los antioxidantes y las pequeñas cantidades de diolefinas o de oligómeros ricos en diolefinas que a veces están presentes en los productos brutos de polimerización.

Con este fin, pueden obtenerse materiales aptos para la preparación de copolímeros de injerto procediendo, por ejemplo, en el laboratorio a extraer los productos brutos de polimerización con acetona en un extractor Kumegawa.

Se prepara un latex acuoso utilizando un copolímero o un terpolímero (bruto tal cual está o lavado con acetona), se añade luego a este latex, mientras se mantiene la masa en agitación, el monómero o la mezcla de monómeros que ha de injertarse y después se agrega el iniciador redicálico, mezclado o no con un agente tensioactivo aniónico.

Los agentes tensioactivos aniónicos aptos para la preparación del latex son: la sal amónica de sulfato de un alquil-fenol-polietilen-oxietanol, el sulfato sódico de laurilo y los oleatos, palmitatos y estearatos de sodio y potasio.

307896



El latex acuoso de copolímero de alfa-olefina/etileno se prepara como sigue: una pasta al 1-30% en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina se emulsiona en un disolvente hidrocarburo con una solución de 1 a 30 partes en peso de un agente tensioactivo aniónico por 100 partes de copolímero, en una cantidad de agua igual o inferior al peso de dicho disolvente hidrocarburo.

De la emulsión obtenida se elimina, por destilación bajo presión reducida, el disolvente hidrocarburo y luego se vuelve a concentrar la emulsión acuosa hasta un 25-50%, y preferentemente 40 a 45%, de contenido de materia seca, por destilación bajo presión reducida.

Esta emulsión concentrada puede estabilizarse, si es preciso, mediante la adición de una sal de fósforo inorgánica, como fosfato sódico, polifosfato sódico, etc., a fin de evitar la formación de grumos. Se efectúa entonces la polimerización de injerto sobre el copolímero en emulsión, por medio del calentamiento, a temperatura del orden de 25° a 150°C, de la emulsión acuosa concentrada del copolímero, que contiene el monómero ácido de vinilo o vinilideno que ha de injertarse e iniciador radicalico inorgánico u orgánico.

Una vez terminada la polimerización, se descargan látices fluidos y homogéneos, de gran estabilidad.

El copolímero injertado que así se obtiene presenta un contenido de cadenaspoliméricas del monómero ácido de vinilo



o vinilideno en la escala de 0,1 a 40%. Los mejores resultados desde el punto de la adherencia se logran empleando látices de copolímeros que contienen cantidades de 2 a 25% del polímero ácido injertado.

5. El producto injertado está constituido principalmente por cadenas poliméricas que se obtienen por polimerización del monómero polar injertado en las cadenas terpoliméricas, predominantemente en las posiciones en que se forman radicales libres por transferencia de cadena (átomos de carbono terciarios o grupos insaturados).
- 10.

- El producto bruto contiene además cierta cantidad de homopolímero polar libre, cuya formación se debe a radicales libres de peso molecular bajo, que se originan por la degradación homolítica del iniciador radicalico, mientras que los radicales libres de peso molecular alto que están ligados a la cadena polimérica se utilizan principalmente para la reacción de injerto y solo muy poco para el eslabonamiento de las cadenas. El producto injertado bruto consta, por lo tanto, de moléculas injertadas, formadas por cadenas poliméricas polares injertadas en las cadenas copoliméricas o terpoliméricas de un homopolímero polar no injertado y, posiblemente, de pequeñas cantidades de copolímero o terpolímero sin reaccionar.
- 15.
- 20.

- Los látices acuosos de los copolímeros injertados tienen el aspecto de materias fluidas y homogéneas, de gran estabilidad mecánica.
- 25.



307896

Los látices acuosos preparados de acuerdo con el procedimiento de este invento dan, por medio del secado, películas flexibles, aptas para adherirse a diversos soportes que hacen estos materiales utilizables en el campo de las

5. pinturas al agua.

La capacidad de los grupos carboxi de reaccionar con sustancias polibásicas, como por ejemplo poliaminas, óxidos de metales polivalentes, etc., con el eslabonamiento del material, permite obtener de los látices películas dotadas

10. de buenas propiedades elastométicas y gran resistencia a los disolventes, así como aptas para adherirse fuertemente a superficies polares de vidrio o de tipo metálico o a fibras naturales y sintéticas.

Las características adhesivas de las películas obtenidas

15. de los látices preparados según el procedimiento de este invento las hacen utilizables para lograr adhesión por contacto entre superficies que tienen características semejantes o diferentes, por ejemplo para adherir elastómeros hidrocarburos a base de olefinas (como la etilen-alfa-  
20. -olefina o el terpolímero utilizado para el injerto) a fibras naturales o sintéticas, para la adhesión de madera a metal, para obtener telas sin tejer y en la tecnología del cuero sintético.

La falta de pegajosidad de la película obtenida al  
25. evaporar el agua hace que los látices sean utilizables como



agentes auxiliares para los géneros textiles, por ejemplo en calidad de agentes impermeabilizantes, para el acabado de las telas que no necesitan planchado y como ablandadores para las resinas contra el arrugamiento. Se los pueda usar además en la industria del papel, para el tratamiento superficial del producto manufacturado.

Para componer artículos constituidos por una capa cauchosa y una capa hecha de fibras celulósicas, es de principalísima importancia obtener una adhesión extraordinariamente fuerte, aún en las condiciones de calentamiento más duras (tales como las ocasionadas por tensiones dinámicas).

Los problemas de esta índole se encuentran, como es bien sabido, en la fabricación de neumáticos, cintas de transportadores, correas de transmisión y telas cauchutadas, por ejemplo.

En anteriores solicitudes de patente de la peticionaria, el problema de la adhesión entre los copolímeros olefínicos y las fibras textiles se ha resuelto empleando como adhesivo soluciones en disolventes orgánicos de copolímeros de etileno/propileno que están clorosulfonados o injertados con ácido maleico y son aptos para adherirse tanto a la fibra, particularmente cuando se la trata con resinas fenólicas convencionales, como a la capa elastomérica como tal, o sea a la capa no modificada.



307896

A pesar de que estos métodos han dado resultados satisfactorios, era muy deseable poder trabajar en presencia de una mezcla acuosa, en lugar de soluciones orgánicas que suelen ser peligrosas para su inflamabilidad, volatilidad y posible formación de mezclas explosivas con el aire.

5.

Hemos descubierto que puede obtenerse una combinación adhesiva muy satisfactoria empleando una dispersión acuosa y exenta de disolventes de una resina de fenol-aldehído y un latex acuoso estable de un polímero elastomérico de etileno injertado con un monómero vinílico o vinilidénico que tenga un grupo ácido y contenga un agente tensioactivo aniónico, dispersión que se envejece durante 10 a 80 horas antes de usarla.

10.

El procedimiento para pegar un polímero elastomérico de etileno a un substrato incompatible, tal como una fibra natural o sintética, consiste en tratar previamente dicha fibra con una dispersión acuosa constituida por una resina de fenol-aldehído y un latex acuoso estable de un polímero elastomérico de etileno injertado con un monómero vinilidénico que tenga un grupo ácido y contenga un agente tensioactivo aniónico, dispersión que se ha envejecido durante 10 a 80 horas antes del uso, aplicar luego sobre la fibra previamente tratada una capa constituida por una mezcla que contenga el polímero elastomérico de etileno agentes de curado y una carga de refuerzo y, por último,

15.

20.

25.



307896

curar el conjunto por calentamiento a 110-220°C y preferentemente a 140-180°C.

Para preparar la dispersión acuosa, el latex de polímero injertado se mezcla con una solución acuosa de un fenol polivalente y un aldehído.

5.

La proporción entre las cantidades de polímero injertado y la mezcla de fenol polivalente/formaldehído puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo de 0,1:1 a 1:1, en peso.

10. Las mezclas de fenol polivalente y formaldehído contienen estas substancias en proporciones ponderales que abarcan de 0,1 a 1:1. Como fenol polivalente se prefiere el resorcinol, y el aldehído utilizado es el formaldehído.

15. Como la reacción de polimerización de injerto puede desarrollarse por sí sola reticulando también el polímero olefínico empleado, es posible, en caso necesario, reducir, este fenómeno por la adición al latex inicial, junto con el monómero y el iniciador, de una substancia capaz de actuar como transferidora de cadenas. por ejemplo en hidrocarburo halogenado o deshalogenado como el tetracloruro de carbono, el tetrabromuro de carbono, el cloroformo, el cloruro de metileno, la tetralina, el cumeno y otros, en cantidades de 2 a 20 partes por 100 partes de copolímero existente en el latex.

25. Esta substancia orgánica, si se usa, se extrae

307896



del latex al final de la polimerización bajo presión reducida.

El latex acuoso de polímero injertado es estable y puede conservarse durante meses sin alteración

5. Cuando se añade la solución de resina de resorcinol/formaldehído el latex de polímero injertado, el tiempo de maduración de dicha resina en presencia del latex tiene particular importancia para obtener buenos resultados finales en el aspecto de la adherencia. Hemos descubierto que para obtener los mejores valores <sup>de</sup> adherencia entre las fibras
10. tratadas con la suspensión y el polímero, sobre todo cuando se las trata en caliente, la suspensión ha de dejarse madurar durante 10 a 80 horas y preferentemente de 55 a 70 horas.

Los tiempos de maduración más prolongados ocasionan la formación de geles.

15. Las fibras o telas se tratan con la dispersión adhesiva final según las técnicas convencionales, por ejemplo mediante inmersión, embadurnamiento, fricción, etc., y luego de así tratadas se dejan secar hasta peso constante.

20. A continuación se las pone en contacto, de la manera más apropiada según diversas técnicas bien conocidas en el ramo, con la mezcla a base del copolímero o del terpolímero y que contiene agentes de curado, es decir, un peróxido orgánico como generador de radicales libres y un aceptor de radicales libres tal como el azufre, y, en ciertos casos,
25. cargas de refuerzo y aditivos. Cuando se utiliza el terpo-

307000



límero, pueden emplearse también agentes de curado a base de azufre y aceleradores.

- Toda la masa se somete luego a vulcanización en una prensa a temperatura de 110-220°C, y preferentemente 140 a
5. 180°C, según procedimientos ya de sí conocidos.

Sobre el material resultante se efectúa el ensayo de desprendimiento según la norma ASTM D-1876-61 T para evaluar la adherencia entre la tela y el caucho.

- La adherencia obtenida procediendo de acuerdo con este
10. invento es buena a la temperatura ambiente y, lo que resulta más importante, alcanza valores todavía más satisfactorios a temperaturas más altas (90°).

- Las cargas de refuerzo para el copolímero de etileno/ál-
- fa-olefina y para el terpolímero pueden pertenecer a cualquier-
15. de los tipos de negro de humo o de relleno mineral.

- El peróxido orgánico se utiliza en el procedimiento de vulcanización en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes de copolímero o terpolímero, y el azufre, en cantidad que es inferior a la mitad de la cantidad en peso de
20. peróxido usado.

Las pruebas de adherencia con tela de rayón se efectuaron utilizando rayón comercial de cuenta cuadrada, constituido por 12 mallas por cm de cordón y con 0,65 mm de diámetro.

25. El invento se ilustra con los ejemplos que siguen, los

7896



cuales no limitan su alcance; sin embargo, se entiende que las variantes que puedan hacerse en la modalidad de realización descrita quedan siempre incluidas dentro del ámbito de este invento.

5. EJEMPLO 1

a) Preparación del latex acuoso de copolímero:

- Se mezclan con 900 g de tolueno 100 g de un copolímero de etileno/propileno con viscosidad intrínseca de  $1,96 \times 10^2$  cc/g, determinada en tolueno a 30°C, y que contiene 62 moles % de propileno. A la pasta así obtenida se añaden 12 g de Phenopon Co 436 (1) y 900 g de agua. Luego se somete la masa, durante 15 minutos, a la acción de un emulsionador mecánico Ultra Turrax (2). Se obtiene una emulsión de aspecto homogéneo, de la que se elimina el disolvente
10. destilando el azeótropo tolueno/agua de la masa mantenida en
15. agitación bajo presión de nitrógeno, reducida, de 40 mm de Hg.

Luego se concentra la emulsión acuosa hasta un residuo seco del 37%, por destilación de agua bajo presión reducida.

20. -----

- (1) Phenopon Co. 436 es el nombre comercial de la sal amónica del sulfato de un alquilfenol-polietilenoxyetanol que contiene un 55% de sustancia activa.

307896



(2) Ultra Turrax es el nombre comercial de un emulsionador mecánico fabricado por la Janke Kunkel K.G.

b) Polimerización de injerto

- 170 g del latex preparado según 2 a) se añaden , mientras se mantiene la masa en agitación, a 1,35 g de peróxido de benzoilo mezclado con 1,3 g de Phenopon Co 436 y disperso en 14 g de agua. A la masa en agitación se agregan despacio, sucesivamente, 12,1 g de ácido acrílico glacial recién destilado y disuelto en 14 cc de agua desionizada. Se deposita la mezcla en un reactor de 4 tubuladuras, provisto de agitador, refrigerador y burbujeador. Se expulsa el aire haciendo burbujear nitrógeno a través de la masa y se deposita el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación en una atmósfera de gas inerte.
15. La polimerización queda terminada al cabo de 6 horas. Se descargan 212 g de un latex fluido, del que se separan por filtración 3 g de grumos y 209 g de un latex de aspecto homogéneo y con un 35% de residuo seco.
20. Se coagulan con acetona 10 g del latex y se lava el precipitado con agua hasta que se elimina el ácido poliacrílico libre. La cantidad de ácido acrílico adherido químicamente al polímero, la cual se determina salificando el residuo con lejía potásica alcohólica después de extracción acuosa, es de 10,6%.

307896



Después de extracción acuosa, 1 g del residuo, tratado durante 5 horas con 500 g de tolueno hirviente, da geles insolubles, que después de sacados constituyen el 50% del material inicial.

5. c) Preparación de una mezcla adhesiva empleando copolímero injertado y pruebas de adherencia con ella.

83 g de latex de un polímero de etileno/propileno injertado con ácido acrílico, preparado como en el ejemplo 1 b), se mezclan con 129 g de una solución de la composición siguiente:

resorcinol	11g	$\frac{\text{moles de resorcinol}}{\text{moles de formaldehido}} = 0,125$
formaldehido al 35%	68 g	
agua	100 g	
15. sosa cáustica al 30%	1 g	

y se deja envejecer la mezcla durante 1 hora antes de usarla.

20. La proporción entre el peso de la materia sólida contenida en la solución y el peso de la materia sólida contenida en el latex es de 0,87.

Al cabo de 72 horas de maduración, la tela de rayón de cuenta cuadrada se inmerge en la mezcla adhesiva preparada y a continuación se seca evaporando el agua en una estufa a 80°C.

307896



La cantidad total de adhesivo seco depositado en la tela es de 5%.

La tela tratada se coloca entre dos capas de una mezcla a base de copolímero de etileno/propileno y de la composición

5. siguiente:

Copolímero de etileno/propileno de viscosidad Mooney

ML ( 1+4) a 100°C = 20 y con un contenido de propi-

leno de 62,5 en moles. . . . . 100 partes en peso

Negro de humo ISAF. . . . . 50 " " "

10. Azufre. . . . . 0,3 " " "

Peróxido de dicumilo, al 100% . . . . . 4 " " "

El conjunto de tela y mezcla se vulcaniza durante 30 minutos en una prensa, con presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> y temperatura de 140°C. Los valores de adherencia a las diversas tempe-

15. raturas son los siguientes:

	Temperatura en °C	Prueba de desprendimiento Resistencia adhesiva en kg/cm
	20 °C	6,3
20.	40 °C	4,3
	60 °C	3,8
	90 °C	4,0

307896



d) Ejemplo de comparación = preparación de una mezcla adhesiva empleando un copolímero no injertado y pruebas de adhesión con ella

79 g del latex preparado según el ejemplo 1 a)

5. y constituido por una emulsión de un copolímero de etileno/propileno como tal, se mezclan con 129 g de una solución de la composición siguiente:

	resorcinol	11 g		
	formaldehído al 35%	17 g	<u>moles de resorcinol</u>	
10.	agua	100 g	moles de formaldehído	= 0,5
	sosa cáustica al 30%	1 g		

que se había dejado reposar durante 1 hora antes del uso.

A la mezcla de solución de latex y resorcinol/formaldehído se añaden 42,2 g de agua.

15. La proporción entre el peso del contenido de materia sólida de la solución y el del contenido de materia sólida del latex es igual a 0,59.

Al cabo de 48 horas de maduración, se inmerge la tela de rayón de cuenta cuadrada en la mezcla adhesiva y luego

20. se lo seca en una estufa a 80°C por evaporación del agua.

La cantidad total de adhesivo seco depositado es del 5%.

La tela tratada se coloca entre dos capas de una mezcla a base de copolímero de etileno/propileno, que tiene la com-

25. posición siguiente:



307896

Copolímero de etileno/propileno con viscosidad mooney  
mL (1+4) a 100°C = 20 y contenido de propileno

	de 62% en moles. . . . .	100 partes en peso		
	Negro de humo ISAF . . . . .	50	"	"
5.	Azufre . . . . .	0,3	"	"
	Peróxido de dicumilo al 100% . . . . .	4	"	"

Se vulcaniza el conjunto de tela y mezcla en una prensa durante 30 minutos, con presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> y temperatura de 140°C. El valor de adherencia es de 0,8 kg/cm a 23°C

10. E J E M P L O 2

83 g de latex de un copolímero de etileno/propileno injertado con ácido acrílico y preparado según el ejemplo 1 b), se mezcla con 129 g de una solución de la composición siguiente, envejecida durante 1 hora:

15.	resorcinol	11 g		
	formaldehído al 35%	17 g	$\frac{\text{moles de resorcinol}}{\text{moles de formaldehído}} = 0,5$	
	agua	100 g		
	sosa cáustica al 30%	1 g		

A la mezcla de solución de latex y resorcina/formalde-

20. hído se añaden 37,7 g de agua.

La proporción entre el peso del contenido sólido en la



solución de resorcinol/formaldehído y el peso del contenido sólido en el latex es de 0,59.

- Después de diversos tiempos de maduración, se inmerge la tela de cuenta cuadrada en la mezcla adhesiva y a continuación se la seca en una estufa a 80°C por evaporación del agua.
- 5.

La cantidad total de adhesivo seco depositado en las tiras es del 5%.

- Se preparan muestras para las pruebas de adherencia siguiendo el procedimiento que se ha descrito en los ejemplos anteriores. Los resultados se resumen en la tabla que sigue:
- 10.



307896

	Tiempo de maduración, en horas	Temperatura a la que se efectúan las prue- bas, en °C	Adherencia, en kg/cm
5.	0	20	7,2
		40	5,3
		60	3,5
		90	1,5
10.	24	20	8,5
		40	5,1
		60	4,4
		90	3,2
15.	72	20	9,0
		40	5,1
		60	4,5
		90	3,5

307896



E J E M P L O 3

Procediendo como en el ejemplo 1 a) se prepara una emulsión acuosa de un copolímero de etileno/propileno que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, de  $1,73 \times 10^2$  cc/g y que contiene 50% en moles de propileno.

Se concentra la emulsión acuosa hasta un residuo seco del 42,0%. A los 75 g del latex obtenido se añaden 0,3 g de hexametáfosfato sódico disueltos en 5 g de agua y luego, mientras se mantiene la masa en agitación, se le agregan 0,68 g de peróxido de benzoilo, mezclados con 0,5 g de Phenopon Co 436 y dispersos en 6 g de agua, y después 6 g de ácido acrílico disueltos en 13 g de agua. Se deposita la mezcla en un matraz de 4 tubuladuras provisto de agitador, refrigerador y burbujeador.

Se expulsa el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se inmerge el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación en una atmósfera de gas inerte.

Al cabo de 6 horas se ha terminado la polimerización. Se descargan 106,5 g de un latex fluido, del que no pueden separarse grumos por filtración y que tiene un residuo seco de 36,4%.

La cantidad de ácido acrílico combinado químicamente con el polímero, determinada por salificación con lejía



307896

potásica alcohólica del producto coagulado y exento de ácido poliacrílico libre por lavado con agua, es de 10%

5. 1 g del residuo que queda después de la extracción acuosa se trata durante 5 horas en ebullición con 500 g de tolueno y de goles insolubles, que, después de secado, constituyen el 50% del material inicial.

80 g de latex de copolímero de etileno/propileno injertado con ácido acrílico se mezclan con 129 g de una solución de la composición siguiente:

10. resorcinol . 11 g  
formaldehido 17 g  $\frac{\text{moles de resorcinol}}{\text{moles de formaldehido}} = 0,5$   
agua 100 g  
sosa cáustica al 30% 1 g

y se deja envejecer durante 1 hora antes del uso.

15. Se añaden 41 g de agua a la mezcla de solución de latex y resorcinol/formaldehido.

La proporción entre el peso de materia sólida contenida en la solución de resorcinol/formaldehido y el peso del contenido de materia sólida del latex es de 0,59.

20. Después de 48 horas de maduración, se inmerge la tela de rayón de cuenta cuadrada en la mezcla adhesiva y a continuación se le seca por evaporación del agua en una estufa a 80°C.

25. La cantidad total de adhesivo seco depositado en las tiras es de 5%.

307896



Se preparan muestras para pruebas de adherencia siguiendo las indicaciones de los ejemplos precedentes. El valor de adherencia es de 7 kg/cm a 25°C.

E J E M P L O 4

5. Procediendo como en el ejemplo 1 a) se prepara una emulsión acuosa de un copolímero de estileno/propileno que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, de  $1,96 \times 10^2$  cc/g y que contiene 62 moles % de propileno.
10. Se concentra la emulsión acuosa hasta un residuo seco de 41,8% por destilación del agua bajo presión reducida.  
75 g del latex preparado se añaden, mientras se mantiene la masa en agitación, a 0,675 g de peróxido de benzoilo mezclados con 1 g de Phenopon Co 436 y dispersos en 8 g de agua.
15. A continuación se agregan despacio a la masa, mantenida en agitación, 4,75 g de ácido metacrílico disueltos en 15,5 g de agua.  
Se deposita la mezcla en un matraz de 4 tubuladuras provisto de agitador, refrigerador y burbujeador.
20. Se expulsa el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se deposita el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación en una atmósfera de gas inerte.  
La polimerización queda terminada al cabo de 6 horas.

307896



Se descargan 105 g de un latex fluido, del que se separan 1 g de grumos y 104 g de un latex de aspecto homogéneo y con un contenido de residuo seco del 35%.

5. 10 g del latex se coagulan con acetona, y el precipitado se lava con agua hasta que se ha eliminado el ácido polimetacrílico libre.

10. La cantidad de ácido metacrílico unido químicamente al copolímero usado, según se determina por sulfatación con lejía potásica alcohólica del residuo después de extracción con agua, es del 9,5%.

1 g del residuo que queda después de la extracción acuosa, tratado durante 5 horas con 500 g de tolueno hirviente da geles insolubles, que, después de secado, constituyen el 60% del material inicial.

15. 75 g de latex de copolímero de etileno/propileno injertado con ácido metacrílico se mezclan con 129 g de una solución de la composición siguiente, que se deja envejecer durante 1 hora antes del uso:

	resorcinol	11 g	
20.	formaldehído al 35%	17 g	$\frac{\text{moles de resorcinol}}{\text{moles de formaldehído}} = 0,5$
	agua	100 g	
	sosa cáustica al 30%	1 g.	

Se añaden 46 g de agua a la mezcla de solución de latex y resorcinol/formaldehído. La proporción entre el

307896



peso de materia sólida contenida en la solución y el peso de materia sólida contenida en el latex es igual a 0,66.

- 5. Después de 40 horas de maduración, se inmerge la tela de rayón de cuenta cuadrada en la mezcla adhesiva y se la seca seguidamente por evaporación del agua en una estufa a 80°C.

La cantidad total de adhesivo depositado es del 5%.

- 10. La tela tratada se deposita entre dos capas de una mezcla a base de copolímero de etileno/propileno y que tiene las características siguientes:

Copolímero de etileno/propileno con viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 25 y contenido de propileno de 62% en moles. . . . . 100 partes en peso

- 15. Negro de humo ISAF . . . . . 50 " " "
- Azufre . . . . . 0,3 " " "
- Alfa, alfa'bis(tercibutil-peroxi)-  
-diisopropilbenceno (Peroxinan) (al 100%) 1,65 " " "

- 20. El conjunto de tela y mezcla se vulcaniza durante 30 minutos en una prensa con presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> y temperatura de 140°C.

El valor de adherencia es de 4,5 kg/cm a 25°C.



307896

EJEMPLO 5

5. Procediendo como en el ejemplo 1 a) se prepara una emulsión acuosa de un terpolímero de etileno/propileno/ciclo-octadieno-1,5 que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, de  $1,61 \times 10^2$  cc/g y que contiene 2% en moles de ciclooctadieno-1,5 y 57 en moles de propileno.

Se concentra la emulsión acuosa hasta un residuo seco del 35%.

10. A 230 g del latex obtenido se añaden, mientras se mantiene la masa en agitación, 1,66 g de peróxido de benzoilo disueltos en 20 g de tolueno y luego 15 g de ácido acrílico disueltos en una solución de 2 g de Phenopon Co 436 en 46 g de agua. Se deposita la mezcla en un matraz de 4 tubuladuras provisto de agitador, refrigerador y burbujeador. Luego  
15. se expulsa el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se deposita el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación en una atmósfera de gas inerte.

La polimerización queda terminada al cabo de 6 horas. Se descargan 314,5 gramos de un latex fluido, del que se  
20. separan por filtración 1,5 g de grupos y 313 g de un latex de aspecto homogéneo y con un residuo seco de 31,4%.

10 gramos del latex se coagulan con acetona, y el precipitado se lava con agua hasta que se elimina el ácido poliacrílico libre. La cantidad de ácido acrílico combina-

307896



do químicamente con el terpolímero, según se determina solidificando el residuo con lejía potásica alcohólica después de extracción con agua, es de 2,6 %.

5. El grano del residuo que queda después de la extracción acuosa, tratado durante 5 horas con 500 gramos de tolueno hirviente, da geles insolubles, que, después de secados, constituyen el 85% del material inicial.

10. 97 gramos del latex del terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 injertado con ácido acrílico se mezclan con 153 gramos de una solución de la composición siguiente:

resorcinol	11 g	
formaldehído al 35%	17 g	$\frac{\text{noles de resorcinol}}{\text{noles de formaldehído}} = 0,5$
agua	124 g	
15. sosa cáustica al 30%	1 g	

y se dejó envejecer la mezcla durante 1 hora antes del uso.

20. Después de 72 horas de maduración, la tela de rayón de cuenta cuadrada se inmerge en la mezcla adhesiva y luego se seca por evaporación del agua en una estufa a 80°C. La cantidad total de adhesivo seco depositado en la tela es del 5%.

25. La tela tratada se deposita entre dos capas de una mezcla a base de un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 que tiene un contenido de propileno de 48% en noles, un contenido de ciclooctadieno-1,5 de 2,3% en



noles y una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 27,5.

La mezcla tiene la composición siguiente:

	Terpolímero	100 partes en peso
	Negro de humo HAF	50 "
5.	Oxido de zinc	3 "
	Acido esteárico	0,5 "
	Fenil-beta-naftilamina	1 "
	Disulfuro de tetraciltiureno	1 "
	Disulfuro de mercaptobenzotiazol	1 "
10.	Azufre	2 "

Se vulcaniza el conjunto de tela y mezcla en una prensa, con presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> y a temperatura de 150°C, durante 50 minutos. El coeficiente de adhesión es de 5 kg/cm a 25°C.

EJEMPLO 6

15. Procediendo como en el ejemplo 1 a) se prepara una emulsión acuosa de un copolímero de etileno/propileno que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, de  $1,37 \times 10^2$  cc/g y que contiene 50 noles % de propileno.

20. Se concentra la solución acuosa hasta un residuo seco de 40%.

A 397 g del latex preparado se añaden 1,5 g de hexanetafosfato sódico disueltos en 56 g de agua y luego, mientras

307896



se mantiene la masa en agitación, se agregan 3,45 g de peróxido de benzoilo, 16 g de metacrilato recién destilado y 16,5 g de ácido acrílico disueltos en 50 g de agua.

- Se deposita la mezcla en un matraz de 4 tubuladuras, equipado con refrigerador, agitador y burbujeador. Se expulsa el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se coloca el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación en una atmósfera de gas inerte. La polimerización queda terminada al cabo de 7 horas. Se descargan 540 g de latex ligeramente flúido; filtrándolo, no se produce separación de grumos y el latex separado tiene un residuo seco del 36,5%.

- El ácido acrílico y el metacrilato combinados con el polímero, según se determina por salificación con hidróxido potásico alcohólico del producto coagulado y exento de ácido poliacrílico libre por medio de lavado con agua, es del 12%, expresado en forma de ácido acrílico.

- 1 g del residuo que queda después de la extracción acuosa, tratado a temperatura de ebullición, durante 5 horas, con 500 g de tolueno, de geles insolubles en tolueno, que, después de secados, constituyen el 71% del material de partida.

- 80 g del latex de un copolímero de etileno/propileno injertado con ácido acrílico y metacrilato se mezclan con 129 g de una solución de la composición siguiente:

307896



resorcinol	11 g	
formaldehído al 35%	17 g	$\frac{\text{moles de resorcinol}}{\text{moles de formaldehído}} = 0,5$
agua	100 g	
hidróxido sódico al 30%	1 g	

5. Se añaden 41 g de agua a la mezcla de solución de latex y resorcinol/formaldehído.

Después de 70 horas de maduración, la tela de rayon comercial de ceunta cuadrada se inmerge en la mezcla adhesiva. A continuación se le seca por evaporación del agua en una estufa a 80°C. Procediendo como en los ejemplos anteriores se preparan muestras para ensayo a fin de medir la adherencia, la cual presenta un coeficiente de 7 kg/cm a 25°C.

E J E M P L O 7

a) Preparación del latex acuoso de terpolímero

15. Se prepara un latex acuoso utilizando un terpolímero de estileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 que tiene las características siguientes:

viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 55; viscosidad intrínseca en tolueno a 30°C =  $1,61 \times 10^2$  cc/g; contenido de propileno = 57,4% en moles; contenido de ciclooctadieno = 1,39% en moles.

Las impurezas capaces de obstaculizar la reacción de

307896



injerto se han eliminado del terpolímero sometiendo el polimerizado bruto a extracción con acetona en un extractor Kumagawa durante 170 horas.

100 g de este material se suspenden en 900 g de tolueno.

5. A la pasta así obtenida se añaden 12 g de Fenopon CO 436 y 900 g de agua desionizada y luego se somete la masa durante 15 minutos a la acción de un emulsionador mecánico Ultra Turrax.

10. Se obtiene una emulsión de aspecto homogéneo, de la que se elimina el disolvente orgánico por destilación del azeótropo tolueno/agua de la masa mantenida en agitación bajo la presión reducida de 40 mm de Hg. bajo nitrógeno.

15. Luego se concentra la emulsión acuosa destilando el agua hasta obtener una emulsión que tiene un residuo seco de 41,5%.

b) Polimerización de injerto

20. A 352 g del latex preparado según a) de este Ejemplo se añaden 3,45 g de peróxido de benzoilo, mezclado con 1,42 g de Fenopon CO 436 y disperso en 20 g de agua. Se mantiene la masa en agitación y luego se agregan 1,42 g de hexametáfosfato sódico, disueltos en 20 g de agua, y luego 37,5 g de una mezcla constituida por 80% de ácido acrílico y 20% de ácido metacrílico, disueltos en 66 g de agua desionizada.

Se deposita la mezcla en un reactor de 4 tabuladuras,



provisto de agitador, condensador de reflujo y burbujeador.

Se elimina el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa agitada y se coloca el matraz en un baño mantenido a 85°C, mientras se tiene la masa en agitación continua bajo

5. una atmósfera de gas inerte.

Al cabo de 6 horas se ha terminado la polimerización.

Se descargan 501 g de latex, de los que se separan por filtración 4 g de material coagulado.

10. El latex es fluido y tiene aspecto homogéneo y un residuo seco de 37%.

Se coagulan en acetona 10 g del latex y se lava el precipitado con agua caliente hasta haber eliminado los homopolímeros libres.

15. La cantidad de ácido combinado químicamente con el polímero, según se determina mediante salificación del residuo con potasa alcohólica, después de extracción acuosa, es de 9,2%.

#### EJEMPLO 8

20. A 67 g del latex preparado en el Ejemplo 7, a), que tiene un residuo seco de 41,5%, se añaden 0,61 g de peróxido de benzoilo mezclados con 0,5 g Fenopon CO 436 y dispersos en 5 g de H<sub>2</sub>O.

Luego se agregan 0,21 g de hexametáfosfato sódico en 5 g de agua y 5 g de ácido crotonico en 39 g de agua desionizada.



Se deposita la mezcla en un reactor de 4 tubuladuras, provisto de agitador, condensador de reflujo y burbujeador.

Se elimina el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se coloca el matraz en un baño mantenido a 95°C, mien-

5. tras se tiene la masa en agitación bajo una atmósfera de gas inerte.

Al cabo de 6 horas se ha terminado la polimerización.

Se descargan 122 g de un latex fluido y homogéneo, que tiene un residuo seco de 27,8%.

10. 10 g del latex se coagulan en acetona y el precipitado se lava abundantemente con agua hasta que se ha eliminado el ácido libre.

15. La cantidad de ácido crotonico combinado químicamente con el polímero, según se determina mediante salificación del residuo con potasa alcohólica, después de extracción acuosa, es de 4%.

#### E J E M P L O 9

Procediendo como en el Ejemplo 7, a), y utilizando el mismo terpolímero que se ha indicado en el Ejemplo 7, a),

20. extraído con acetona, se prepara un latex acuoso que tiene un residuo seco de 45,5%.

A 140 g de este latex se agregan, mientras se mantiene la masa en agitación, 1,22 g de peróxido de benzoilo mezclados



con 0,6 g de Fenopon CO 436 y disueltos en 10 g de agua.

Luego se añaden 0,6 g de hexametáfosfato sódico, disueltos en 10<sup>g</sup> de agua, y 12,5 g de ácido metacrílico glacial recién destilado, disueltos en 36 g de agua desionizada.

5. Se coloca la mezcla en un reactor de 4 tubuladuras, provisto de agitador, condensador de reflujo y burbujeador.

Se elimina el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se deposita el matraz en un baño termostático mantenido a 95°C, mientras se tiene la masa en agitación continua bajo

10. atmósfera de gas inerte;

Al cabo de 6 horas se ha terminado la polimerización.

Se descargan 210 g de latex, de los que se separan, por filtración, 1,5 g de material coagulado.

15. El latex injertado tiene aspecto fluido y homogéneo y presenta un residuo seco de 37%.

10 g del latex se coagulan en acetona y el precipitado se lava con agua caliente hasta que queda eliminado el ácido polimetacrílico libre.

20. La cantidad de ácido metacrílico combinado químicamente con el polímero, según se determina por salificación del residuo con potasa alcohólica, después de extracción acuosa, es de 12,2%.

#### E J E M P L O 10

Procediendo como en el Ejemplo 7, a), se prepara un

307896



- latex acuoso que tiene un residuo seco de 41,5%, utilizando un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 al que se ha eximido de las impurezas capaces de obstaculizar la reacción de injerto por extracción del polimerizado bruto
5. con acetona en un extractor Kumagawa durante 170 horas, y que tiene las características siguientes:
- viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 27
  - viscosidad intrínseca (en tolueno a 30°C) =  $1,38 \times 10^2$  cc/g
  - contenido de propileno = 47,9% en moles
10. - contenido de ciclooctadieno-1,5 = 1,08% en moles.

Mientras se mantiene la masa en agitación, se añaden a 360 g de este latex 3,2 g de peróxido de benzoilo, mezclados con 1,6 g de Fenopon CO 436 y dispersos en 32 g de agua.

- A la masa todavía mantenida en agitación, se agregan
15. luego 1,4 g de metafosfato sódico en 29 g de agua y 28 g de ácido acrílico glacial, recién destilado, disueltos en 44 g de agua desionizada.

Se deposita la mezcla en un reactor de 4 tubuladuras, provisto de agitador, condensador de reflujo y burbujeador.

20. Se elimina el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se coloca el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación bajo atmósfera de gas inerte.

Al cabo de 6 horas está terminada la polimerización.

- Se descargan 499 g de un latex fluido, de aspecto homogéneo y con un residuo seco de 36,5%.
- 25.

307896



10 g del latex se coagulan con acetona y el precipitado se lava hasta que queda eliminado el ácido poliacrílico libre.

La cantidad de ácido acrílico combinado químicamente con el polímero, según se determina por salificación del residuo

5. con potasa alcohólica, después de extracción acuosa, es de 10,2%.

Este producto puede utilizarse para efectuar la adherencia entre las fibras textiles de celulosa (por ejemplo, las que se usan para la fabricación de neumáticos) y elastómeros

10. olefínicos saturados o de insaturación baja, que por si solos son incompatibles con las fibras celulósicas.

#### E J E M P L O 11

- Procediendo como en el Ejemplo 7, a), se prepara un latex acuoso utilizando un terpolímero bruto de etileno/propileno/diciclopentadieno que tiene una viscosidad intrínseca (en tolueno a 30°C) de  $1,61 \times 10^2$  cc/g y que contiene 48% en moles de propileno y 1% en moles de diciclopentadieno.
- 15.

- Se concentra la emulsión por destilación del tolueno y el agua, hasta obtener una emulsión acuosa con un residuo seco de 36%.
- 20.

A 230 g de este latex, se añaden, agitando, 1,66 g de peróxido de benzoilo, disueltos en 20 g de tolueno, y luego 15 g de ácido acrílico recién destilado, disueltos en una solución de 2 g de Fenopen CO 436 en 46 g de agua.

307896



Se deposita la mezcla en un matraz de 4 tubuladuras, provisto de agitador, condensador de reflujo y burbujeador.

- Se elimina el aire haciendo pasar nitrógeno por la masa y se inmerge el matraz en un baño termostático a 85°C, mientras
5. se mantiene la masa en agitación continua y bajo atmósfera de gas inerte.

Al cabo de 6 horas se ha terminado la polimerización.

Se descargan 314 g de latex, de los que se separan, por filtración, 1,5 g de producto coagulado.

10. El latex aparece fluido y homogéneo y tiene un residuo seco de 31,4%.

Por evaporación del agua se obtienen películas elásticas continuas, que se adhieren fuertemente a un soporte de vidrio.

Las propiedades mecánicas de las películas son:

15. - resistencia a la tracción = 54,15 kg/cm<sup>2</sup>  
- alargamiento en la rotura = 385%.

10 g del latex se coagulan en acetona, y el producto coagulado se lava con agua hasta que se ha eliminado el homopolímero (ácido poliacrílico).

20. La cantidad de ácido acrílico combinado químicamente con el polímero, según se determina por salificación del residuo con potasa alcohólica, después de extracción acuosa, es de 12,6%.



307896

E J E M P L O 12

- Procediendo como en el Ejemplo 7, a), se prepara una emulsión acuosa de un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadecano-1,5 que tiene una viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, de  $1,61 \times 10^2$  cc/g y que contiene 2,5% en moles de ciclooctadecano-1,5 y 48% en moles de propileno.
- 5.

Se concentra la emulsión acuosa hasta un residuo seco de 36%.

- A 230 g del latex obtenido, se añaden 1,66 g de peróxido de benzoilo, disueltos en 20 g de tolueno, y luego, siempre manteniendo la masa en agitación, 15 g de ácido acrílico disueltos en una solución de 2 g de Fenopon CO 436 en 46 g de agua.
- 10.

- Se deposita la mezcla en un matraz de 4 tubuladuras, provisto de agitador, condensador de reflujo y burbujeador.
- 15.

Se elimina el aire haciendo burbujear nitrógeno en la masa y se coloca el matraz en un baño a 85°C, mientras se mantiene la masa en agitación bajo atmósfera de gas inerte.

Al cabo de 6 horas queda terminada la polimerización.

- Se descargan 314,5 g de latex, de los que se separan, por filtración, 1,5 g de grumos y 313 g de un latex de aspecto homogéneo y con un residuo seco de 31,4%.
- 20.

10 g del latex se coagulan con acetona, y el precipitado se lava con agua hasta que queda eliminado el ácido poliacrí-

307896



lico libre.

La cantidad de ácido acrílico combinado químicamente con el polímero, según se determina por salificación con potasa alcohólica del residuo de la extracción acuosa, es de 2,6%.

5. 1 g del residuo de la extracción acuosa, tratado durante 5 horas con 500 g de tolueno al punto de ebullición, da geles insolubles en tolueno, que, después de secado, constituyen el 85% del material de partida.

10. 97 g del latex de terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 injertado con ácido acrílico se mezclan con 155 g de una solución de la composición siguiente, que se ha madurado durante 1 hora antes de usarla:

- resorcinol, 11 g
- formaldehído al 35%, 17 g
- 15. - agua, 124 g
- hidroxido sódico al 30%, 1 g
- proporción molar de resorcinol/formaldehído = 0,5.

20. Después de un tiempo de maduración de 72 horas, la tela de rayon cuadrada se inmerge en la mezcla adhesiva así preparada y se seca consecutivamente por evaporación del agua en una estufa a 80°C.

25. La tela tratada se coloca entre dos capas de una mezcla a base de un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 que tiene un contenido de propileno de 48% en moles, un contenido de ciclooctadieno-1,5 de 2,5% en moles y una

307896



viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 27,5.

La mezcla tiene la composición siguiente:

		100 partes en peso			
	- Terpolímero				
	- Negro de humo HAF	50	"	"	"
5.	- Oxido de zinc	3	"	"	"
	- Acido esteárico	0,5	"	"	"
	- Etil-beta-naftilamina	1	"	"	"
	- Disulfuro de tetrametiltiouramo	1	"	"	"
	- Disulfuro de mercaptobenzotiazol	1	"	"	"
10.	- Azufre	2	"	"	"

El sistema tela-mezcla se vulcaniza durante 50 minutos en una prensa, con presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> y a la temperatura de 150°C.

El coeficiente de adhesión es de 5 kg/cm a 25°C.



3.07896

### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes italianas de 9.1.64 y 14.12.64, núms. 334/64 y Prov. 54.369, respectivamente, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Un procedimiento para preparar látices acuosos de copolímeros injertados, que se caracteriza por el hecho de que un copolímero de etileno/alfa-olefina, saturado, o un terpolímero olefínico de insaturación baja, en una emulsión acuosa, se somete a polimerización de injerto con un monómero ácido de vinilo o vinilideno, soluble en agua, con ayuda de un iniciador de radicales, que está mezclado o no con un agente tensioactivo aniónico.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero ácido de vinilo o vinilideno, soluble en agua, se elige en el grupo que comprende el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos del ácido acrílico, los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico, mezclas de ácido acrílico con un éster alquílico del mismo, mezclas de ácido metacrílico con un éster alquílico del mismo, el ácido sórbico, el ácido



macónico, el ácido crotonico y sus ésteres alquílicos.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que los monómeros ácidos de vinilo o vinilideno, solubles en agua, se usan en cantidad de 1 a 50 partes en peso por 100 partes de copolímero o terpolímero.
4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el iniciador de radicales se usa en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso (y preferentemente de 1 a 4 partes en peso) por 100 partes de copolímero o terpolímero.
10. 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que el iniciador de radicales se elige en el grupo que comprende los peróxidos orgánicos, los hidroperóxidos orgánicos, los compuestos diazónicos orgánicos, los peróxidos inorgánicos y las mezclas de uno de dichos peróxidos con una substancia reductora.
15. 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que el iniciador de radicales se usa en disolución en un disolvente orgánico.
7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente tensioactivo se usa en cantidades inferiores o iguales a las del iniciador de radicales.
20. 8. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

307896



- 1 a 7, en el que el copolímero de etileno/alfa-olefina es preferentemente un copolímero de etileno/propileno o de etileno/buteno-1 que tiene un contenido de etileno de 20 a 80% en moles y un peso molecular de 50,000 a 500,000.
5. 9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el terpolímero olefínico de insaturación baja es preferentemente un copolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 o dicitlopentadieno o un copolímero de etileno/buteno-1/ciclooctadieno-1,5 o dicitlopentadieno, que
10. tienen un contenido de etileno de 20 a 80% en moles, un contenido de dieno de 1 a 20% en moles y un peso molecular de 50,000 a 500,000.
10. Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, para la unión adhesiva a fibras naturales y sintéticas de polímeros de etileno elastómeros y amorfos, que se caracteriza por el hecho de que
15. la fibra, o el artículo hecho con dicha fibra, se trata con una dispersión acuosa de resina de fenolaldehído y de latex acuoso y estable de un polímero elastómero amorfo de etileno, injertado con un monómero de vinilo o vinilideno ácido,
20. soluble en agua, que contiene un agente tensioactivo aniónico, madurándose dicha dispersión durante 10 a 80 horas antes del uso, y luego se aplica a la fibra así tratada previamente

307896



una capa de una mezcla que contiene el polímero elastomérico de etileno, agentes de curado y un relleno de refuerzo y luego se vulcaniza toda la mezcla calentándola a 110-120°C, y preferentemente a 140-180°C.

5. 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, que se caracteriza por el hecho de que el latex acuoso que contiene el polímero etilénico y un agente tensioactivo aniónico se obtiene emulsionando una pasta que contiene 1 a 30% en peso de polímero etilénico en un disolvente hidrocarburo, con una solución de 1 a 30% partes en peso de un agente tensioactivo aniónico por 100 partes de polímero en una cantidad de agua igual o inferior al peso del citado disolvente hidrocarburo, y la emulsión resultante se oxime del disolvente hidrocarburo y luego se concentra hasta un contenido seco de 25-50%, y preferentemente 40 a 45%.
10. 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el copolímero en emulsión concentrada se somete subsiguientemente a polimerización, de injerto a temperaturas del orden de 25 a 150°C, empleando un iniciador de radicales orgánicos o inorgánicos y siendo el monómero injertado el ácido acrílico o el ácido metacrílico.
15. 20.

307896



13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que, antes de injertar el polímero, se estabiliza la emulsión, para evitar la formación de grumos, con una solución de una sal de fósforo inorgánico.
- 5.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la resina de fenolaldehído es una resina de resorcinol-formaldehído.
15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la fibra se compone de rayon.
- 10.
16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la fibra se compone de una poliamida (nylon).
- 15.
17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la fibra es una fibra de algodón.
18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la fibra se compone de Terylene.
- 20.

307896



19. Un procedimiento para preparar látexes acuosos de copo-  
límicos injertados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
descriptiva que consta de 48 hojas foliadas y escritas a máqui-  
na por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 7 ENE 1965

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

v, f,