



1967

328707

328707

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS COMPUESTOS A BASE DE TEXTILES Y COPOLIMEROS AMORFOS".

-----  
Memoria descriptiva

Es sabido que pueden fabricarse artículos de caucho industriales reforzados con inserciones textiles tratando las inserciones textiles con una dispersión acuosa de inmersión que contenga una resina reactiva de di- o poli-metilolfenol y un copolímero ternario insaturado injertado con acrilamida, consistente en etileno así como en propileno o butileno-(1) y un dieno o trieno no conjugado y vulcanizando los textiles así tratados dentro de una mezcla vulcanizable de un copolímero ternario insaturado.

Tales cuerpos compuestos a base de textiles y copolímeros ternarios insaturados poseen considerable importancia industrial puesto que la adherencia así lograda entre la inserción textil y el copolímero ternario insaturado vulcanizado puede conservarse incluso bajo cargas dinámicas tales



328707

como se desarrollan, por ejemplo, en las correas trapezoidales o en los neumáticos de vehículos automóviles.

Se ha descubierto ahora que se consigue de modo todavía más sencillo una buena resistencia de adherencia entre textiles y copolímeros ternarios insaturados, predominante o completamente amorfos, hechos a base de etileno con propileno o butileno-(1) y un dieno o trieno no conjugado,

a) tratando textiles en forma conocida con una dispersión acuosa de inmersión que contiene

1. una resina de di- o poli-metilolfenol preparada a partir de un fenol y formaldehído y

2. un látex de un copolímero ternario, insaturado, predominante o completamente amorfo, previamente tratado con oxígeno y/o donadores de oxígeno, obtenido a partir de etileno con propileno o butileno-(1) y un dieno o trieno no conjugado, copolimerizable con mono-olefinas, con 3 a 22 átomos de carbono;

b) los textiles así pre-tratados son empotrados en una mezcla vulcanizable de un copolímero ternario similar, pero no pre-tratado, predominante o totalmente amorfo, conteniendo la mezcla además azufre, aceleradores y otros componentes de mezcla usuales, y

c) a continuación, se vulcaniza el cuerpo compuesto obtenido, dándole la forma definitiva.

Si, de acuerdo con el método conocido como ensayo H y descrito por Lyons, Conrad y Nelson en "Rubber Chem. and Techn." 20 (1947) 268, se mide la resistencia de adherencia estática, por ejemplo, de un torcido de cordoncillo de rayón que ha sido empotrado en un cuerpo compuesto obtenido según el procedimiento arriba descrito, se obtienen valores de 9 - 12 Kp/10 mm de longitud de adherencia a temperaturas de medición de 20°C. y de 4 a 7 Kp/10 mm de longitud de adherencia a 120°C. Los valores de adherencia corresponden a los que se obtienen empleando copolimerizados injertados con acrilamida en la dispersión acuosa.

El procedimiento de acuerdo con el invento, en el cual, en lugar del copolímero injertado con acrilamida, se emplea un copolímero previamente tratado solamente con oxígeno y/o con adición de donadores de oxígeno, constituye, frente a ello, un considerable progreso técnico, porque permite prescindir del gasto de material y trabajo del injerto, que eleva

328707



1061

el precio de coste. Además, gracias a este procedimiento, se limita deseablemente el empleo de componentes ajenos al caucho en la dispersión de inmersión.

50 La posibilidad de uso del látex de copolímero previamente tratado con oxígeno para el procedimiento de acuerdo con el invento resultó sorprendente, ya que no podía esperarse que por el tratamiento previo con oxígeno y/o donadores de oxígeno pudiera conseguirse una modificación del copolímero que determinara un aumento de la resistencia de adherencia, como se  
55 consigue en el caso del injerto con acrilamida por la introducción de grupos carbonamida reactivos.

Para la fabricación de los látex de copolímero empleados en el procedimiento de acuerdo con el invento para la dispersión de inmersión, los copolímeros ternarios insaturados se disuelven adecuadamente en un disolvente orgánico adecuado, no miscible con agua, por ejemplo, hexano o benceno, con adición de un donador de oxígeno, por ejemplo, un compuesto peroxídico orgánico, como peróxido de dibenzofilo y/o haciendo pasar aire u oxígeno, se emulsiona esta solución en agua con ayuda de emulgentes y estabilizadores de la emulsión y, a continuación, se destila el disolvente  
60 a presión normal o reducida. Eventualmente, el látex así obtenido se concentra por centrifugación o por la adición de agentes de coagulación hasta el deseado contenido en sustancia sólida.

La adición del donador de oxígeno y/o el paso de aire o de oxígeno puede realizarse también durante el emulsionado, después del emulsionado, después de la expulsión del disolvente orgánico por destilación o después de la concentración, preferiblemente a temperaturas de 0°C. hasta la temperatura de ebullición del disolvente o del látex. El tratamiento preliminar del copolímero con oxígeno o donadores de oxígeno puede tener lugar también antes de la disolución y el emulsionado, por ejemplo, amasando o laminando con aportación de aire. Además, tal tratamiento preliminar puede ejecutarse por la elección de condiciones de elaboración apropiadas al obtener el copolímero a partir de la mezcla de polimerización, tal como secado en corriente de aire en ausencia de antioxidantes.  
75

Los látex de copolímero empleados de acuerdo con el invento para la preparación de las dispersiones de inmersión, pueden prepararse según la Memoria de la patente belga No. 647.481, pudiendo realizarse al mismo tiempo  
80

328707



el tratamiento preliminar con oxígeno o donadores de oxígeno, por ejemplo, según el programa siguiente:

85 3000 g de una solución al 6% del copolímero ternario insaturado en hexano, reciben la adición de  
0,5 g de peróxido de dibenzofilo, y por medio de un agitador rápido de laboratorio se emulsionan con aportación de aire en un baño acuoso consistente en

90 3000 g de agua  
18 g de nonilfenol, condensado con 13 moles de óxido de etileno,  
3,6 g de dodecilsulfato sódico  
3,6 g de la sal sódica de un alcohol polivinílico acetalizado con ácido butiraldehidosulfónico. La duración de la emulsificación asciende a 4-90 minutos, preferiblemente 10-30 minutos. A continuación se elimina el hexano por destilación. El látex libre de hexano se separa, después de un reposo de varias horas, en una capa de látex concentrada superior con un contenido de sólidos de 45% aprox. y una fase de suero inferior prácticamente exenta de polímero.

100 El contenido en oxígeno total del copolímero emulsionado de este modo depende de la duración de la emulsificación y asciende a 0,1-3,0% en peso; para el procedimiento de acuerdo con el invento se emplean preferiblemente copolímeros con 0,5 a 2,5% en peso de contenido de oxígeno. Los contenidos de oxígeno suficientemente grandes pueden conseguirse con períodos de emulsificación correspondientemente prolongados con aportación de aire incluso sin adición de un donador de oxígeno. Para acortar la duración de la emulsificación es ventajoso, no obstante, añadir un donador de oxígeno, por ejemplo, peróxido de dibenzofilo, en cantidades de 0,1 a 3% en peso, preferiblemente de 0,2 a 2,0% en peso, referido al copolímero a emulsionar.

105 Los copolímeros ternarios insaturados empleados para la preparación del látex son accesibles de acuerdo con los procedimientos descritos en las Memorias de las patentes belgas Nos. 583.039 y 583.040 así como en la Memoria de la patente francesa No. 1.207.844 y de la Patente americana No. 2.933.480, con ayuda de catalizadores mixtos órgano-metálicos, y contienen 85 a 29% molar, preferiblemente 70 a 50% molar de etileno, 14,5 a 70% molar, 115 preferiblemente 22 a 49% molar, de propileno o butileno-(1) y 0,5 a 20%



1967

# 328707

molar, preferiblemente 1 a 10% molar, de dieno o trieno.

Para la preparaci3n de los copol3meros amorfos insaturados son apropiados diversos dienos o trienos pero, preferiblemente, se emplean aquellos que tienen dobles enlaces no conjugados, con 3 a 22 3tomos de carbono, preferiblemente con 5 a 16 3tomos de carbono. A ellos pertenecen por ejemplo:

120

a) dienos ac3clicos con dobles enlaces terminales, como propadieno, pentadieno-(1,4), 3-metil-pentadieno-(1,4), 3,3-dimetilpentadieno-(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);

125

b) dienos ac3clicos con un doble enlace terminal y uno central, como hexadieno-(1,4), heptadieno-(1,4), heptadieno-(1,5), 3-metilheptadieno-(1,5), 4-metil-heptadieno-(1,5), octadieno-(1,5), octadecadieno-(1,9), 6-metil-heptadieno-(1,5), 7-metiloctadieno-(1,6), 3,7-dimetil-octadieno-(1,6), 11-etiltridecadieno-(1,11);

130

c) dienos o trienos c3clicos como 1,3,5-trivinil-ciclohexano, 1,4-di-omega-butenilbenceno, ciclooctadieno-(1,5), 1,5-dimetilciclooctadieno-(1,5);

135

d) dienos bic3clicos, como biciclo-(2,2,1)-heptadieno-(2,5), 5-metilen-biciclo-(2,2,1)-hepteno-(2), bis-ciclopentadieno, dimetil-bis-ciclopentadieno, biciclo-(2,2,2)-octadieno-(2,5), 5-buten-(2)-il-biciclo-(2,2,1)-hepteno-(2), 5-(2-metil-buten-(2)-il-biciclo-(2,2,1)-hepteno-(2), 6-metil-biciclo-(4,3,0)-nonadien-(1,5), 5-etenil-biciclo-(2,2,1)-hepteno-(2).

140

Independientemente de su composici3n qu3mica, los copol3meros amorfos insaturados utilizables en calidad de caucho, se caracterizan todav3a por las siguientes propiedades f3sicas y anal3ticas:

$\eta$ esp.	medida en el viscos3metro I de Ubbelohde en decahidronaftalina a 135°C.		preferible
0,1		(dl/g)	
		0,5 - 5,5	1 - 3
	Viscosidad Mooney ML (1+4) 100°C (DIN 53.523)	15 - 160	50 - 110
	Dureza en el def3metro (DIN 53.514)	15 - 5000	400 - 2000
	Indice de yodo (adici3n de monocloruro de yodo seg3n Kuppe)	1,5 - 50	6 - 20

150

Los copol3meros amorfos insaturados pueden vulcanizarse en la forma

328707



1961

155 usual por medio de una combinación de azufre y aceleradores. Como aceleradores pueden emplearse los compuestos comerciales usuales, de la clase de los ditiocarbamatos, por ejemplo, dimetil-ditiocarbamato de cinc, o de la clase mercapto, por ejemplo, 2-mercapto-benzotiazol o N-ciclo-hexil-2-benzotiazil-sulfenamido, o de la clase del tiuram, por ejemplo, mono-  
160 di-sulfuro de tetrametil-tiuram. Son apropiadas también como aceleradores bases orgánicas como difenilguanidina, morfolina o disulfuro de morfolina.

Para la preparación de las resinas reactivas de di- o poli-metilolfenol empleadas de acuerdo con el procedimiento del invento, son apropiados; por ejemplo, según M.W. Wilson, "Adhesives Age", Abril de 1961, páginas 32 - 36, en principio todos los fenoles mono- o poli-valentes, sin sustituir o sustituidos, como el propio fenol, alcohilfenoles, resorcinol o pirogalol, pero, preferiblemente, se emplea un condensado resinoso de resorcinol y formaldehido. Este condensado se añade en forma de los precondensados comerciales usuales, con adición de más formaldehido, necesario para acabar la condensación, a la dispersión acuosa del copolímero, o se produce in situ a un valor pH de 7,5 a 9,5; preferiblemente de 8 a 9, a partir de resorcinol y formaldehido en la dispersión del copolímero.

165 La cantidad de la resina reactiva de di- o poli-metilolfenol empleada asciende a 10-40%, en peso, referida al copolímero seco; con preferencia se emplea de 15 a 25% en peso de resina, ya que con cantidades mayores el textil tratado se vuelve tan rígido que en ciertas circunstancias sufre con ello su resistencia dinámica y, por otra parte, con cantidades de resina menores, la resistencia o fuerza de adherencia es demasiado  
170 baja.

El contenido en materia sólida de las dispersiones preparadas según este procedimiento no debe ser menor de 15% en peso; para la preparación de los textiles, lo más apropiado es una dispersión con 15 a 20% de sólidos.

180 La relación formaldehido/resorcinol puede fluctuar entre aproximadamente 1 y 4 moles de formaldehido por mol de resorcinol; de preferencia, asciende a 1,5 a 3 moles de formaldehido por mol de resorcinol.

Si la resina de dimetilolfenol es producida in situ se necesita un tiempo de maduración de la dispersión resorcinol/formaldehido/copolímero

328707



185

antes de su empleo, dentro del cual su resorcinol y su formaldehído reaccionan para formar la resina de dimetilolfenol. Este período de maduración asciende al menos a 5-6 horas pero, sin inconveniente perjudicial para la resistencia de adherencia, puede extenderse a 70-100 horas.

190

La terminación de la condensación de la resina de dimetilolfenol tiene lugar con formación de los puentes de reticulación con el textil y con el caucho durante el secado del textil preparado que, con preferencia, se realiza de modo continuo en un canal de secado a 140-240°C. durante un tiempo de permanencia de 20 minutos a 5 segundos, según el valor de la temperatura.

195

La temperatura de secado y el tiempo de permanencia se ajustan en cada caso según la clase del textil y el método de acabado y serán indicados en esta Memoria a título de ejemplo únicamente. Gracias al tratamiento preliminar con la dispersión de resina/copolímero el textil experimenta un aumento de peso; este asciende, de acuerdo con la clase del tejido o del retorcido y el tiempo de permanencia del textil en la dispersión, a entre 1 y 15% en peso, preferiblemente 3 a 10% en peso, referido al peso del textil sin tratar. Los aumentos de peso demasiado importantes han de ser evitados, ya que de otro modo la rigidez del textil se hace demasiado grande.

200

205

El procedimiento de acuerdo con el invento permite, además, la preparación de cuerpos compuestos hechos de textiles y copolímeros amorfos saturados de etileno y propileno o butileno-(1) por el hecho de que sobre la capa de la mezcla vulcanizable que rodea a las inserciones textiles, mezcla compuesta del copolímero ternario insaturado, se aplica una capa de una mezcla vulcanizable de los copolímeros saturados de etileno y propileno o butileno-(1) y todo el cuerpo compuesto se vulcaniza dándole forma al mismo tiempo.

210

Los valores  $\eta_{\text{espec.}}$  indicados en los ejemplos siguientes se midieron en el viscosímetro de Ubbelohde I en decahidronaftalina a 135°C.

Ejemplo 1

215

Empleando un látex acuoso de una emulsión formada con aportación de aire de copolímero amorfo insaturado de 54,8% molar de etileno, 43% molar de propileno y 2,2% molar de bis-ciclopentadieno adicionada con 0,25% en peso de peróxido de dibenzoilo, con  $\eta_{\text{espec.}} = 2,5$  y una viscosidad Mooney de 79 ML (1+4) 100°C. se preparó una dispersión de copolímero/resina de dimetilolfenol compuesta por los siguientes componentes de la mezcla:

328707



1967

		<u>Partes en peso:</u>
220	Látex del copolímero tratado con peróxido de dibenzofilo y aire. (40% de sustancia seca en peso) .....	250
	Resorcinol .....	13
	Solución de formaldehído (37,4% CH <sub>2</sub> O) .....	19
	Agua .....	318
225		<hr/> 600

Después de incorporar los diversos componentes de la mezcla por agitación en el orden agua, resorcinol, solución de formaldehído, dispersión de copolímero, el valor pH de la mezcla se ajustó a 8,8 con ayuda de una solución acuosa de hidróxido sódico 2,5N y la mezcla se maduró a una temperatura de 20°C. Después de transcurrido un período de maduración de 26 horas, se sometió a tratamiento preliminar un torcido de cordoncillo de rayón muy resistente, de 1650 deniers, dos cabos, con esta dispersión de inmersión, en una instalación continua de preparación (con una tensión del hilo de 300 g, una velocidad de paso del hilo de 1,3 m/min. y un tiempo de permanencia de 180 segundos en el canal de secado calentado a 180°C.). La aplicación sobre el hilo ascendió a 4,8% en peso.

En cada caso doce de los hilos de cordoncillo previamente tratados, sometidos a una tensión de 250 g/hilo, fueron vulcanizados en una mezcla vulcanizable de un copolímero amorfo insaturado con la siguiente composición:

		<u>Partes en peso:</u>
240	Copolímero de 64,8% molar de etileno, 34% molar de propileno, 1,2% molar de bis-ciclo-pentadieno de <u>espec.</u> = 1,8; viscosidad Mooney 46 ML (1+4) 100°C... 0,1	100
245	Negro de humo comercial de alta resistencia a la abrasión .....	15,0
	Negro de humo comercial semi-reforzado .....	20,0
	Oxido de cinc .....	5,0
	Monosulfuro de tetra-metil-tiuram .....	1,3
	Azufre .....	1,0

La vulcanización duró 40 minutos a 160°C. con una presión de prensado de 20 a 25 Kp/cm<sup>2</sup>.

Los cuerpos de prueba constituyeran probetas de goma de 250 mm. de longitud, 10 mm. de anchura y 8 mm. de grueso, desde las cuales sobresalían



328707

255

los hilos de cordoncillo perpendicularmente al eje longitudinal de la probeta de goma en la distancia de 20 mm por ambos lados. Uno de los extremos de los hilos de cordoncillo se cortó a los haces de forma que coincidan con la superficie de las probetas de goma, de modo que los hilos de cordoncillo estaban empotrados en una longitud de 10 mm. en el vulcanizado.

260

Se midió en una máquina de ensayos a la rotura por tracción en estas probetas, con una velocidad de avance de 100 mm/min., la fuerza necesaria para extraer los hilos de cordoncillo en la dirección de su eje desde los cuerpos compuestos (ensayo H). La temperatura del ensayo ascendió a 20° y a 120°.

265

La fuerza de adherencia estática medida de este modo ascendió en promedio a 9,9 Kp/10 mm. a 20° y a 5,5 Kp/10 mm. a 120°C.

Ejemplos 2a - 2k

270

De acuerdo con el ejemplo 1, se trató previamente un torcido de cordoncillo de rayón con una dispersión conteniendo copolímero y resina de resorcinol/formaldehído y se vulcanizó dentro de la misma mezcla vulcanizable descrita en el ejemplo 1), mezcla constituida por un copolímero amorfo insaturado.

275

La composición del polímero de partida empleado para la preparación del látex de copolímero así como el contenido total en oxígeno después de añadir 0,3% de peróxido de dibenzofilo, referido al polímero de partida, en la preparación del látex y la fuerza de adherencia conseguida empleando esta dispersión de copolímero pueden desprenderse de la tabla siguiente. La aplicación sobre el hilo ascendió en todos los ensayos a entre 4 y 6%.....

Dieno	Dieno moles %	Etileno Moles %	Propileno moles %	$\eta_{\text{esp.}}$ 0,1 (dl/g)	ML (1+4) 100°C.	Contenido total de oxígeno del copolímero peso %	Ensayo H 20°C. 120°C (Kp/10 mm)
280 a) hexadieno-(1,4)	2,1	50,9	47	2,2	61	1,8	10,0 5,6
b) hexadieno-(1,5)	1,0	63	36	2,2	51	1,9	10,1 4,8
c) hexadieno-(1,5)	3,0	58	39	2,3	87	1,6	9,9 6,1
d) ciclo-octadieno-(1,5)	1,0	53	46	2,6	96	2,0	10,7 -
e) ciclo-octadieno-(1,5)	2,2	61,8	36	2,4	75	2,1	10,8 5,5
285 f) 1,5-dimetil-ciclooctadieno-(1,5)	1,7	60,3	38	1,9	73	2,2	11,7 5,9
g) 5-buten-(2)-il-biciclo-(2,2.1)-hepteno-(2)	1,8	67,2	31	2,4	91	1,7	9,9 4,9
h) bis-ciclopentadieno	1,2	67,8	31	1,6	45	0,8	9,0 4,8
i) bis-ciclopentadieno	3,1	64,9	32	1,7	47	2,0	10,5 4,9
k) bis-ciclopentadieno	2,1	56,9	41	2,6	107	2,4	11,7 5,8

328707



AR. 1967

328707



1967

328707

Ejemplo 3

295 Empleando un látex acuoso de un copolímero amorfo insaturado previamente tratado como en el Ejemplo 1, preparado a partir de 57,6 moles % de etileno, 40 moles % de propileno y 2,4 moles % de 5-(2-metil-buten-(2)-il)-bicielo-(2,2,1)-hepteno-(2) con  $\eta_{sp}/c = 2,5$  y una viscosidad Mooney de 104 ML (1+4) 100°C., fué preparada una dispersión de copolímero/resina de dimetilolfenol. La resina de dimetilolfenol fué añadida en forma de un precondensado comercial acuosoluble de resorcinol y formaldehido.

300 La dispersión copolímero/resina contenía los siguientes componentes:

Partes en peso:

305	Látex al 40% del copolímero amorfo previamente tratado con aire y con adición de peróxido de dibenzofilo .....	250
	Solución de precondensado acuosa de resorcinol/formaldehido (al 50%) .....	25,8
	Solución de formaldehido (37,4% CH <sub>2</sub> O) .....	11,3
	Agua .....	<u>384,0</u>
		671,1

310 El valor del pH fué ajustado a 8,8 mediante una solución de amoniaco al 25%. El contenido total en sustancia sólida de la dispersión copolímero/resina ascendió a 17% aproximadamente en peso.

315 Después de un tiempo de maduración de 28 horas a 20°C., como se ha descrito en el Ejemplo 1, un torcido de cordoncillo muy resistente, de tereftalato de polietilenglicol, previamente tratado según la Memoria de la Patente británica No. 952.512 con 2,2-bis-(4-glicidilfenil)-propano, de 1000 deniers, dos cabos, fué previamente tratado con esta dispersión de copolímero/resina según el ejemplo 1; la aplicación sobre el hilo ascendió a 4,8% en peso. El torcido de cordoncillo de poliéster previamente tratado de este modo fué vulcanizado a 150°C. durante 20 minutos dentro de una mezcla para carcasas que tenía la siguiente composición:

320



AR. 1967

328707

Partes en peso:

325	Copolímero de 57,9% molar de etileno, 41% molar de propileno, 1,1% molar de 5-(2-metil-buten-(2)-il)-biciclo-(2,2,1)-hepteno-(2) .....	27,0
	<u>η espec.</u> = 1,5; viscosidad Mooney = 44 ML (1+4) 100°C. ... 0,1	
330	Copolímero de 56,8% molar de etileno, 42% molar de propileno, 1,2% molar de 5-(2-metil-buten-(2)-il)-biciclo-(2,2,1)-hepteno-(2) .....	53,0
	<u>η espec.</u> = 2,5; viscosidad Mooney = 110 ML (1+4) 100°C... 0,1	
	Aceite mineral nafténico, no colorante, constante viscosidad-densidad = 0,870 .....	20,0
	Negro de humo comercial muy resistente a la abrasión .....	15,0
	Negro de humo comercial semi-reforzado .....	20,0
335	Oxido de cinc .....	3,0
	Monosulfuro de tetra-metil tiuram .....	1,3
	Azufre .....	1,0

La fuerza de adherencia determinada en el ensayo H ascendió a 10,4 Kp/10 mm a una temperatura del ensayo de 20°C. y de 5,8 Kp/10 mm a 120°C.

340 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 8 de Julio de 1.965 bajo el número F 46 551 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES  
=====

- 345 1). Procedimiento para la fabricación de cuerpos compuestos a base de textiles y copolímeros predominante o totalmente amorfos ternarios, insaturados, hechos a partir de etileno, así como de propileno o butileno-(1) y un dieno o trieno no conjugado, copolimerizable con mono-olefinas, con 3 a 22 átomos de carbono, caracterizado porque
- 350 a) se tratan estructuras textiles del modo conocido con una dispersión de inmersión acuosa que contiene
- 1) una resina reactiva de di- o poli-metilolfenol preparada a partir de un fenol y formaldehído, y
  - 2) un látex de un copolímero ternario, predominante o totalmente amorfo,



328707

- 355 insaturado, tratado con oxígeno y/o donadores de oxígeno, preparado a partir de etileno, así como de propileno o butileno-(1) y un dieno o trieno no conjugado, copolimerizable con mono-olefinas, con 3 a 22 átomos de carbono;
- 360 b) se empotran las estructuras textiles previamente tratadas en una mezcla vulcanizable de un copolímero análogo insaturado, predominante o totalmente amorfo, ternario, conteniendo la mezcla además azufre y aceleradores y otros componentes de mezcla usuales, y
- c) a continuación, se vulcanizan los cuerpos compuestos así preparados dando la forma definitiva.
- 365 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque el copolímero insaturado, predominante o totalmente amorfo contiene 85-29 moles % de etileno, 14,5-70,5 moles % de propileno o butileno-(1) y 0,5-20 moles % de dieno o trieno.
- 370 3). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque el copolímero insaturado, total o predominantemente amorfo, empleado como látex acuoso, contiene 0,5-2,5% en peso de oxígeno total.
- 4). Un procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado porque el oxígeno combinado en el copolímero ternario se introduce por adición de 0,1 a 3,0% en peso de peróxido de dibenzofilo, referido al copolímero, durante la preparación del látex, con aportación de aire.
- 375 5). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado porque la cantidad de la resina de di- o poli-metilolfenol, reactiva, asciende a 10-40% en peso del copolímero insaturado.
- 380 6). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado porque la resina reactiva de di- o poli-metilolfenol se forma in situ a partir de resorcinol y formaldehído.
- 7). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado porque la resina reactiva de di- o poli-metilolfenol se añade en forma de un precondensado acuosoluble de resorcinol y formaldehído a la dispersión acuosa del copolímero insaturado.
- 385 8). "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS COMPUESTOS A BASE DE



328707

TEXTILES Y COPOLIMEROS AMORFOS".

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

Madrid, 5 de Julio de 1.966