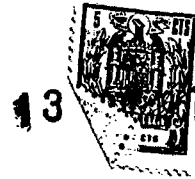


346042



Case S.108

346042

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

por "PROCEDIMIENTO PARA HACER ADHERIR ELASTÓMEROS OLEFÍNICOS FIBRAS TEXTILES NATURALES O SINTÉTICAS", favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILANO (Italia) Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la adhesión, a fibras naturales o sintéticas, de copolímeros elastoméricos saturados, de etileno con alfa-olefinas, o de un etileno de insaturación baja con una alfa-olefina y

5. un polieno, y a los artículos formados que así se obtienen; más particularmente, se refiere a un procedimiento para obtener la adhesión de dicho copolímeros elastoméricos, saturados o de grado bajo de insaturación, a fibras, telas, filamentos, cuerdas de algodón, rayon, nylon, poliésteres

10. y fibras de celulosa, por tratamiento de las fibras con un

POOR
QUALITY



13

= 346042

latex acuoso de un terpolímero de etileno-propileno-poliéno cíclico o acíclico no conjugado, al cual se ha añadido una resina fenólica, y vulcanización consecutiva de las patas reunidas.

5. El problema de obtener una adhesión eficaz entre las fibras textiles y los elastómeros, aún en condiciones más severas de esfuerzo y de temperatura, tiene particular importancia, por ejemplo, en la fabricación de neumáticos, cintas para transportadores, correas de transmisión, telas forradas de caucho y, en general, todos los productos manufacturados en que se desea la asociación de las características de un soporte fibroso, natural o sintético, con las de un material elastomérico.

15. Los productos elastoméricos sintéticos constituidos por copolímeros saturados de etileno con alfa-olefinas o que tienen grado bajo de insaturación a causa de un tercer comonomero poliénico son conocidos en la práctica; son, en particular, los copolímeros de etileno con propileno o, respectivamente, de etileno con propileno y un dieno o trieno-20. no conjugado, cíclico o acíclico, que se producen con ayuda de sistemas catalíticos apropiados a base de compuestos de metal de transición y compuestos organometálicos.

25. Dichos productos elastoméricos saturados o de grado bajo de insaturación se caracterizan por una estructura que es prevalentemente amorfa y carente, o casi carente, de



13

= 3 =

346042

grupos substituyentes de naturaloza polar o de puntos reactivos, estructura que, si por una parte da a sus productos vulcanizados excelente resistencia al envejecimiento, a la oxidación y a los agentes químicos, por otra parte vuelve

5. extremadamente difícil su adhesión tanto a otros tipos de caucho como a las fibras textiles naturales o sintéticas.

Recientemente se ha descrito un procedimiento para hacer adherir a fibras textiles un terpolímero insaturado de etileno-propileno y una diolefina no conjugada, tal como

10. díciclo-pentadieno o 1,4-hexadieno, procedimiento que comprende el tratamiento de las fibras con una resina condensada de resorcinol-formaldehido, sola o en combinación con un latex de caucho, y que se caracteriza en que la cantidad de materia sólida depositada en la fibra por dicho tratamiento

15. no debe exceder del 4% en peso de la fibra no tratada y en la proporción en peso de caucho contenido en el latex optativo respecto a la resina de resorcinol-formaldehido no debe ser superior a 4:1.

Entre los látices de caucho que, conforme a dicho

20. procedimiento, pueden emplearse en combinación con la resina de fenol-formaldehido, se mencionan los látices de caucho natural, de copolímero de butadieno-estireno, de copolímero de butadieno-vinilpiridina o butadieno-vinilpiridina-estireno, de copolímero de isobuteno-isopreno y asimismo los látices

25. de terpolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada. Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que

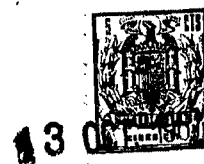


346042

este procedimiento, cuando se usan en particular látices de terpolímeros de insaturación baja de etileno/propileno/diolefina no conjugada junto con la resina de resorcinol-formaldehído, conduce a índices escasos e insatisfactorios de adhesión entre la fibra textil y los terpolímeros vulcanizables con azufre y aceleradores.

En una solicitud anterior de patente, la peticionaria ha descrito un procedimiento que permite lograr buenos índices de adhesión entre las fibras textiles y los copolímeros saturados o de insaturación baja de etileno con alfa-olefinas, por tratamiento de dichas fibras con mezclas adhesivas constituidas por un latex acuoso de un terpolímero de grado bajo de insaturación a base de etileno/propileno/diolefina no conjugada, modificado por halogenación o clorosulfonación, combinado con una resina de polifenol-formaldehído. De todos modos, en dicho procedimiento, para obtener índices de adhesión satisfactorios, es necesario hacer que dicho terpolímero de insaturación baja se modifique químicamente por halogenación o clorosulfonación antes de usarlo en la preparación del latex. En ausencia de modificación química, los látices a base de terpolímeros de insaturación baja, al reaccionar con resina de fenol-formaldehído, dan por el contrario índices de adhesión insatisfactorios para la mayoría de los usos prácticos.

Ahora se ha descubierto que se logran índices muy



346042

elevados de adhesión entre las fibras textiles y los terpolímeros olefínicos de insaturación baja o los copolímeros olefínicos saturados cuando se usan en las mezclas adhesivas del tipo antes indicado látices acuosos de terpolímeros

5. diolefínicos particulares de etileno/propileno/diolefina no conjugada, dotados de gran contenido de insaturación y de un contenido relativamente bajo de propileno.

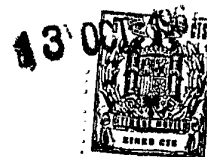
Dicho tipo de terpolímero no modificado químicamente no ha sido descrito todavía, y no podía esperarse, precisamente en vista de los resultados negativos de la adhesión obtenida al usar los látices de los terpolímeros normales de insaturación bajo no modificados químicamente, que una simple variación en su composición pudiera alterar de manera tan radical las propiedades adhesivas de los

10. látices preparados con ellos.

Este invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para la unión adhesiva, a fibras naturales o sintéticas, de mezclas a base de un copolímero saturado de etileno con una alfa-olefina^o de un terpolímero de etileno con una alfa-olefina y un polieno, que contienen los respectivos agentes vulcanizantes, el cual consiste: 1) en tratar dichas fibras con una composición adhesiva constituida por una dispersión acuosa de una resina de fenol-formaldehído y un latex de caucho acuoso que contiene uno o más agentes

20. tensioactivos, estando el pH de dicha dispersión ajustado a 7-8 y habiendo sido previamente madurada dicha dispersión

25.



346042

- por tiempos de 20 a 80 horas, hasta un contenido de materia sólida, en las fibras así tratadas, comprendido entre 5 y 20% en peso; 2) en secar hasta constancia de peso las fibras así tratadas; 3) en poner la fibra tratada y secada
5. en contacto directo con la mezcla del copolímero o terpolímero definido antes que contiene agentes vulcanizantes; y, por último, 4) en calentar a temperaturas comprendidas entre 110 y 240°C los artículos manufacturados ensamblados, caracterizándose el procedimiento en que el latex de caucho está
10. constituido por un terpolímero de insaturación elevada a base de etileno, propileno hasta el 20% en peso y 30 a 60% en peso de un polieno cíclico o acíclico que tiene enlaces dobles no conjugados, siendo la viscosidad Mooney ML (1+4) del terpolímero a 100°C de 50 a lo menos.
15. Las fibras naturales o sintéticas que pueden hacerse adherir a los copolímeros saturados e insaturados conforme a este invento pueden elegirse, por ejemplo, entre el algodón, el rayón, el nylon, los poliésteres y otras fibras de tipo celulósico, en forma, por ejemplo, de filamentos, telas aborronadas, etc.
20. Los terpolímeros de insaturación baja de etileno con una alfa-olefina presentes en las mezclas de revestimiento están constituidos por etileno, una alfa-olefina (de preferencia, propileno o buteno-1) y un polieno no conjugado,
25. cíclico o acíclico, elegido en el grupo constituido por el



34604213 OCT 1953

- ciclo-octadieno-1,5, el dicitlo-pentadieno, el norbornadieno, el metilen-nornorneno, el 6-metil-4,7,8,9-tetrahidro-indeno, el hexadieno-1,4, el 4,8-dimetil-1,4,9-decatrieno, el ciclo-octadieno-1,4, el diclododecadieno-1,6, el heptadieno-1,6,
5. el 2-metilpentadieno, el ciclododecatrieno-1,5,9,5,6-dimetil-4,7,8,9-tetrahidro-indeno, etc.

- Dichos terpolímeros, obtenidos ordinariamente en presencia de catalizadores a base de compuestos de metales de transición (en especial, vanadio) y compuestos de aluminio orgánicos, tienen un peso molecular comprendido entre 50,000 y 500,000, y preferentemente entre 60,000 y 500,000, contienen de 20 a 80% en moles de etileno y de 0,1 a 18% en moles de dieno o trieno no conjugado y pueden vulcanizarse con sistemas a base de azufre y aceleradores o a base de agentes peroxidicos orgánicos.
- 10.
- 15.

- Los terpolímeros de insaturación alta de etileno con una alfa-olefina y un dieno o trieno no conjugado, cíclico o acíclico, que pueden utilizarse para la preparación de los látices de este invento contienen los mismos termonómeros que los terpolímeros mencionados antes o pueden contener un polieno diferente, aunque siempre elegido en la clase antes mencionada; no obstante, difieren sobre todo respecto a la composición porcentual de los monómeros.
- 20.

- En dichos terpolímeros, en efecto, la cantidad de propileno es la más pequeña posible que sea suficiente para obtener la solubilidad de los terpolímeros en los hidrocar-
- 25.



= 8 =

346042

buros, pues se ha descubierto que los copolímeros de etileno con una diolefina no conjugada suelen ser insolubles y por lo tanto no aptos para la latificación. En general, un contenido de 5 a 20% en peso de propileno es suficiente para

5. impartir la solubilidad deseada. La cantidad de dieno o trieno no conjugado en dichos terpolímeros de insaturación alta está comprendida entre 30 y 60% en peso.

10. Para obtener características de adherencia excelentes, se prefieren para dichos terpolímeros índices de viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C superiores a 60, aunque los índices más bajos dan también resultados satisfactorios de adherencia si se procede conforme a este invento.

15. Los terpolímeros de insaturación alta pueden obtenerse con los mismos sistemas catalíticos y las mismas técnicas que se emplean para la preparación de los terpolímeros de insaturación baja.

20. Los respectivos látices se preparan por procedimientos conocidos, análogos a los utilizados para la preparación de látices a base de terpolímeros de insaturación baja, optativamente modificados, a partir de soluciones del polímero en hidrocarburo, por formación de dispersiones acuosas que contienen agentes tensioactivos, adición a ellas de agentes formadores de crema, como por ejemplo la carboxi-metil-celulosa, y por, último, destilación del disolvente y concentración del latex hasta obtener un contenido de materia
- 25.

= 9 =

346042



sólida comprendido entre 10 y 40%.

En las mezclas de revestimiento pueden usarse también copolímeros saturados de etileno con propileno, que tengan un contenido de etileno de 20 a 80% en moles y un peso molecular comprendido entre 50,000 y 800,000, y preferentemente entre 60,000 y 500,000, que requieren para su vulcanización el uso de peróxidos orgánicos asociados con aceptores de radicales libres, como por ejemplo azufre, quinona-dioxima, cianurato de trialilo, etc.

5. La composición adhesiva para el tratamiento de la fibra se prepara mezclando el latex de terpolímero de insaturación alta con una dispersión acuosa de resina de resorcinol-formaldehído, ajustando el pH del medio a 7-8 aproximadamente y manteniendo dicho índice constante, por ejemplo mediante una solución tampón a base de H_3BO_3 y NaOH.

10. En la mezcla adhesiva, la relación ponderal de resorcinol a terpolímero está comprendida en la escala de 1:1 a 1:3, mientras que la relación molar de resorcinol a formaldehído está comprendida entre 1.0 y 2.0.

15. Con la composición adhesiva madurada por tiempos de 20 a 80 horas, las fibras naturales o sintéticas se tratan mediante procedimientos y métodos conocidos, hasta un contenido de materia sólida de 5 a 20% respecto a la fibra, medido por el aumento de peso.

20. La adhesión final se logra poniendo en contacto

25.



346042

las fibras tratadas y las mezclas de elastómero olefínico saturado o insaturado que contienen los agentes vulcanizantes y otros ingredientes, si los hay (aceites extensores, plastificantes, rellenos de refuerzo, antioxidantes, pigmentos, etc.), y calentando a temperatura de 110 a 240°C los artículos así ensamblados, por el tiempo necesario para que se realice la vulcanización.

10. A título de ejemplo se describen a continuación la preparación de un latex a base del polímero de insaturación alta.

15. A una solución acuosa de emulgentes, constituida por 7,5 g de Triton X-100 (polioximetilato de octilfenol, producto comercial de la Rohm & Haas) y 0,75 g de sulfato sódico de laurilo por litro de agua, se añade, con agitación enérgica (turboagitador Kothoff), una solución heptánica que contiene 3 a 5% del terpolímero de insaturación alta; al cabo de 30 minutos de agitación, se efectúa otra adición de 1 g de carboximetilcelulosa por litro de agua presente en la emulsión.

20. Después de 10 minutos más de agitación, se pasa la emulsión al embudo separador, donde se depara en el curso de 24 horas parte del agua en exceso. El resto de la suspensión, colocado en un matraz de 3 cuellos, se somete a destilación del disolvente en corriente de nitrógeno, bajo ligero vacío y con agitación continua. La temperatura del baño calefactor de agua no debe exceder de 65-70°C. Cuando se ha eliminado

25.



346042

todo el disolvente, se concentra el latex todavía más por calentamiento (65-70°C) en agitación, hasta una concentración del orden de 30 a 40% del terpolímero presente.

5. En todos los ejemplos que siguen, los cuales ilustran este invento sin limitar su alcance, las mediciones de la adhesión se efectuaron por el método de descortezamiento ASTM D-413/49.

EJEMPLO 1

10. Se realizó una serie de pruebas en las que se utilizaron látexes de terpolímeros con diferente contenido de propileno y de polieno.

15. Una tela abordonada de rayón (urdimbre = 25 hilos por cm; trama = 9 hilos por cm) se trató con mezclas adhesivas a base de terpolímeros de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindono, de la composición que se indica en la Tabla 1; la mezcla adhesiva, preparada como se ha expuesto antes, tenía la composición siguiente:

	Agua destilada	19 g
	Resorcinol	2,2 g
20.	Formalina (al 40%)	2,27 g
	NaOH (al 10%) hasta pH	8
	Solución tampón	2 g
	Latex de terpolímero (al 23%)	20 g

346042



Resorcinol/formaldehido = 1:1,5 en moles

Resorcinol/terpolímero = 1:2, en peso.

Después de secar, se obtuvo un aumento de peso de la fibra del 7%.

- 5. La tela así tratada se juntó, para la medición ulterior del descortezamiento, con una mezcla elastomérica de la composición siguiente:

	Terpolímero de etileno/propileno (42%) molar/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (1% molar), ML (1+4) a 100°C = 100	65)	
10.	Polialquilbencenos ramificados (Preadix 8, producto comercial de la I.C.I.R.)	35)	100
	Negro de humo HAF			30
	Oxido de zinc			5
	Fenilbotanaftilamina			1
15.	Mercaptobenzotiazol			0,5
	Disulfuro de tetrametiltiouramo			1
	Azufre			2

vulcanización a 150°C durante 60 minutos

- 20. La Tabla 1 que sigue informa de los índices de adhesión de la fibra con el terpolímero, medidos a 25°C y 90°C, en función de la viscosidad Mooney y del porcentaje de insaturación del terpolímero utilizado para la preparación del latex, así como del tiempo de maduración de las mezclas adhesivas respectivas.



= 13 =

346042

Tabla 1

Características de los terpolímeros empleados para la preparación del latex			Adhesión, en kg/cm, después de maduración por el número de horas siguiente								
			0		24		48		72		
ML(1+4)100°C	Peso de polie no, %	Peso de propi leno %	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C	
Ensayos comparativos	113	3,5	40	2	1	1,8	0,8	1,75	0,5	1,7	0,9
	60	15	25	2,2	1	3,7	1,7	5,5	3	6,5	3,2
	31	23	20	1,8	0,5	1,8	0,9	1,5	0,7	1,8	0,5
	40	35	18	2	1,1	3,5	1,7	4,5	2,5	4,5	2,5
	31	44	15	2,8	1,7	4,7	2,2	6,7	3,5	8	4
Ensayos según el invento	55	30	17	4,1	2,2	12	7,4	14	7,5	9,1	4,3
	50	45	16	4,6	2,5	16 +	9,2+	16 +	9,4 +	12,3	5
	80	35	20	2,7	1,6	6,5	3,5	11,5	5,7	11	5,5
	60	45	15	5	2,7	18 +	10 +	18 +	10 +	14	7 +
	120	53	12	2,8	1,75	18 +	9,5+	18 +	9,5 +	14,5	7,5 +
	120	57	12	3	1,7	18 +	10 +	18 +	9,5 +	15	8 +

+ El índice de la adhesión de la fibra al caucho es más alto que el índice de resistencia al desgarro de la mezcla adhesiva



346042

EJEMPLO 2

5. Unas telas abandonadas de nylon (urdimbre = 11 hilos por cm; trama = 5 hilos por cm) y de algodón (urdimbre = 13 hilos por cm; trama = 10 hilos por cm) se trataron, por procedimientos de la práctica conocida, con una mezcla adhesiva de la composición que se ha descrito en el Ejemplo 1 y que comprendía un latex de terpolímero de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, preparada a partir de un terpolímero con un contenido de propileno del 12% en peso y un contenido de 5-metiltetrahidroindeno del 53% en peso, con viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C > 120, y después del secado se halló un aumento en peso de la fibra igual a 7,5%.

10. Las telas así tratadas se reunieron luego con una mezcla elastomérica a base de terpolímero de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, de insaturación baja, tal como se ha descrito antes en el Ejemplo 1, y luego se vulcanizaron a 150°C durante 60 minutos.

15. La tabla 2 que sigue indica los índices de adhesión de las diferentes fibras a la mezcla de revestimiento, medidas a 25°C y 90°C, en función del tiempo de maduración de la mezcla adhesiva.

- 20.



346042

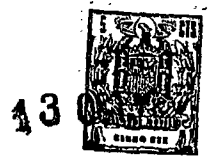
Tabla 2

Tipo de tela abordonada		Nylon		algodón		
		25°	90°	25°	90°	
Temperatura para la medición de la adhesión (°C)		25°	90°	25°	90°	
5.	Adhesión, en kg/cm, después de..... horas de maduración	{ 0	3,0	1,2	3,2	1,3
		{ 24	14,2	7,5 ⁺	7,5	4,0
		{ 48	17,5 ⁺	9,5 ⁺	14,0	8,5 ⁺
		{ 72	17,0 ⁺	10,0 ⁺	13,5	8,5 ⁺

10. + El índice de la adherencia de la fibra al caucho es mayor que el índice de resistencia al desgarró de la mezcla adhesiva.

EJEMPLO 3

15. Una tela abordonada de rayon (véase el Ejemplo 1) se trató con una mezcla adhesiva que comprendía un latex de terpolímero de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, de la misma composición que se ha descrito en el Ejemplo 2, y luego se secó, con lo que se obtuvo un aumento en peso de la fibra correspondiente al 7%. La tela así tratada se puso en contacto con mezclas elastoméricas A, B y C, de la composición que se ha descrito en el Ejemplo 1, pero que comprendían, en lugar del terpolímero de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-
- 20.



= 16 =
346042

tetrahidroindeno, los respectivos terpolímeros que se reseñan a continuación:

- A) Terpolímero de etileno/propileno (36% molar)/1,4-hexadieno (1,35% molar) ML (1+4) a 100°C = 80
- 5. B) Terpolímero de etileno/propileno (29% molar)/dicitropentadieno (1,7% molar) ML (1+4) a 100°C = 130
- C) Terpolímero de etileno/propileno (32,8% molar)/metileno-norborneno (0,98 % molar) ML (1+4) a 100°C = 90.

Luego se vulcanizó a 150°C durante 60 minutos.

10. La tabla 3 que sigue indica los índices de la adhesión entre la tela de rayon y las diversas mezclas elastoméricas, medida a 25°C y 90°C, en función de los tiempos de maduración de la mezcla adhesiva.

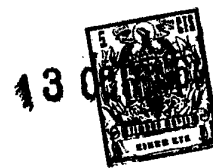
Tabla 3

15.

Tipo de mezcla elastomérica		A		B		C		
		25°	90°	25°	90°	25°	90°	
20.	Adhesión, en kg/cm,	{ 0 { 24 { 48 { 72	2,5	1,2	3,0	1,5	2,5	1,2
	después de.....		4,5	2,2	5,5	2,7	6,0	3,0
	horas de maduración		8,0	4,5	11,0 ⁺	5,5 ⁺	9,0 ⁺	5,0 ⁺
			10,0	5,0 ⁺	11,0 ⁺	5,5 ⁺	9,5 ⁺	5,0 ⁺

⁺ El índice de la adherencia de la fibra al caucho es mayor que el índice de resistencia al desgarrar de la mezcla adhesiva.

25.



346042

EJEMPLO 4

Una tela abandonada de rayon (véase el Ejemplo 1) se trató con una mezcla adhesiva que comprendía un latex de terpolímero de etileno/propileno/diciclopentadieno, pre-

5. preparado a partir de un terpolímero con un contenido de propileno del 15% en peso, y un contenido de diciclopentadieno del 50% en peso, con viscosidad Mooney (1+4) a 100°C = 55; dicha mezcla adhesiva tenía la composición siguiente:

	Agua destilada	10,5 g
10.	Resorcinol	1,32 g
	Formalina	1,98 g
	NaOH (al 10%) hasta pH	8
	Solución tampón	1,25 g
	Latex de terpolímero (al 20%)	13,2 g
15.	Resorcinol/formaldehido =	1:1,5 en moles
	Resorcinol/terpolímero =	1:2 en peso

Después del secado se obtuvo un aumento de peso de la fibra igual al 8%.

20. La tela así tratada se reunió luego en una mezcla elastomérica a base de terpolímero de metileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, de la composición que se ha descrito en el Ejemplo 1, y se vulcanizó a 150°C durante 60 minutos.

25. La Tabla 4 que sigue informa de los índices de adhesión entre el terpolímero elastomérico y la tela de rayon,



346042

medidos a 25° y 90°C, en función del tiempo de maduración de la mezcla adhesiva.

Tabla 4

5.	Temperatura para medir la adhesión, en °C	25°C	90°C
	Adhesión, en kg/cm, (0	3,6	1,7
	después de..... (24	7,5	4,0
	horas de maduración (48	10,5	5,0 ⁺
10.	(72	11,0	5,5 ⁺

⁺ El índice de la adherencia de la fibra al caucho es mayor que el índice de resistencia al desgarro de la mezcla adhesiva.

15.

EJEMPLO 5

Una tela abordonada de rayón (véase el Ejemplo 1) se trató con una mezcla adhesiva que comprendía un latex de terpolímero de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno. El tratamiento se efectuó según procedimiento de la práctica conocida, y el latex en cuestión se preparó a partir de un terpolímero con un contenido de 15% en peso de propileno y 45% en peso de 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, y con viscosidad

20.



= 19 **346042**

Mooney ML (1+4) a 100°C = 60. Dicha mezcla se compuso tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5. Las fibras así tratadas se secaron y se comprobó un aumento del peso de la fibra de 7,5%. Se las reunió con una mezcla elastomérica de copolímero a base de etileno/propileno de la composición siguiente:

	Copolímero de etileno/propileno (45% molar) ML (1+4) a 100°C = 25	100
	Negro de humo HAF	30
10.	Oxido de Zinc	5
	2',2',4-Trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada	0,5
	Azufre	0,28
	Alfa,alfa'-bis-(tercibutil-peroxi)- -diisopropilbenceno	1,65.

15. Por último, las capas reunidas se vulcanizaron a 165°C durante 40 minutos.

20. La tabla 5 que sigue indica los índices de adhesión entre la mezcla a base de copolímero y la tela de rayón, medidos a 25°C y 90°C, en función de los tiempos de maduración de la mezcla adhesiva.

Tabla 5

346042

Temperatura para medir la adhesión (°C)		25°	90°
5.	Adhesión, en kg/cm,) 0	3,2	1,25
	después de.....) 24	14,0 ⁺	7,5 ⁺
	horas de maduración) 48	13,5 ⁺	7,5 ⁺
) 72	13,0 ⁺	7,0 ⁺

10. ⁺ El índice de adherencia de la fibra al caucho es mayor que el índice de la resistencia al desgarramiento de la mezcla adhesiva.

EJEMPLO 6

15. Con el latex de terpolímero de etileno/propileno/6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 5, se preparó una mezcla adhesiva de la composición siguiente:

20.	Agua destilada	6,6 g
	Resorcinol	2,2 g
	Formalina (al 40%)	1,2 g
	NaOH (al 10%) . hasta pH	8



346042

Solución tampón 6,25 g

Latex de terpolímero
(al 40 %) 11 g

5. Con ella se trataron 100 m² de tela de cordón de rayón tipo 2200/3, de la que se emplea de ordinario para la fabricación de neumático.

10. La tela se cauchutó luego con la mezcla de terpolímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 y por último se la utilizó para la fabricación de neumáticos por unión (según la práctica conocida para la fabricación de neumáticos de 5.20/14 de 2 capas) con una banda de rodadura completada con paredes laterales, obtenida por extrusión en una hilera plana y compuesta del modo siguiente:

15.	Terpolímero de etileno/propileno (42% molar)-6-metil-4,7;8,9-tetra hidroindeno (1% molar), de viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 100	65)	
	Polialquilbencenos ramificados (Preadix 8, producto comercial de la I.C.I.R.)	35)	100
	Negro de humo ISAF)	55
20.	Oxido de zinc)	5
	Fenil-beta-naftilamina)	1
	Acido esteárico)	0,5
	Mercaptobenzotiazol)	0,5
	Disulfuro de tetrametiltiouramo)	1
25.	Azufre)	2



13 OCT. 1967

346042

5. Los neumáticos, vulcanizados en un molde con vapor a 15 atmósferas, en camisa y vivo, por una duración de 15 minutos, se utilizaron a continuación para pruebas de fatiga en rueda de vehículo, a la velocidad de 60 km/hora y con una carga de 600 kg por eje, sin que se presentara ni el más ligero aflojamiento de la adherencia entre la banda de rodadura de terpolímero y las capas o telas.

13



= 23 =

346042

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 28.860 A/66 del 14 de Octubre de 1966.

- 5. 1. Procedimiento para hacer adherir elastómeros olefínicos a fibras textiles naturales o sintéticas, en esencia para la unión adhesiva a fibras naturales o sintéticas de mezclas a base de un copolímero saturado de etileno con una alfa-olefina, o de un terpolímero de etileno con una alfa-olefina y un polieno, que contienen los respectivos agentes vulcanizantes, procedimiento caracterizado porque consiste en:
 - 1) tratarse dichas fibras con una composición adhesiva constituida por una dispersión acuosa de una resina de fenol-formaldehído y latex de caucho que contiene uno o más agentes tensioactivos, estando ajustado el pH de dicha dispersión a 7-8 y habiendo sido madurada previamente dicha dispersión por tiempos de 20 a 80 horas, hasta un contenido de materia sólida de la fibra tratada comprendido entre 5 y 20% en peso;
 - 2) secarse hasta peso constante las fibras así tratadas;
 - 3) juntarse la fibra tratada y secada, por contacto directo, con la mezcla del copolímero o terpolímero definido antes
- 10.
- 15.
- 20.

346042



que contiene agentes vulcanizantes; y luego 4) calentarse a temperaturas comprendidas entre 110° y 240° C los productos manufacturados compuestos, y que se caracteriza en que el latex de caucho está constituido por un terpolímero de insaturación alta a base de etileno, hasta el 20% en peso de propileno y de 30 a 60% en peso de un polieno cíclico o acíclico que tiene enlaces dobles no conjugados, cuya viscosidad Mooney (1+4) a 100°C es a lo menos igual a 50.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el polieno cíclico o acíclico del terpolímero es un dieno o trieno elegido en el grupo que comprende el ciclooctadieno-1,5, el dicitropentadieno, el norbornadieno, el metilennorborneno, el 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, el hexadieno-1,4, el 4,8-dimetil-1,4,9-decatriono, el ciclooctadieno-1,4, el ciclo-dodecadieno-1,6, el heptadieno-1,6, el 2-metil-pentadieno, el ciclo-dodecatriono-1,5,9 y el 5,6-dimetil-4,7,8,9-tetrahidroindeno.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los terpolímeros de insaturación alta que se usan en el latex tienen un peso molecular comprendido entre 70,000 y 800,000, y preferentemente entre 80,000 y 500,000, un contenido de propileno de 5 a 20% en peso y un contenido de polieno de 30 a 60% en peso.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que los terpolímeros de insaturación

13 001



= 25 =

346042

baja que se hacen adherir a la fibra tienen un peso molecular comprendido entre 50,000 y 800,000, y preferentemente entre 60,000 y 500,000, un contenido molar de etileno de 20 al 80% y un contenido de polieno de 0,1 a 18%.

5. 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el copolímero de etileno/alfa-olefina que se hace adherir a la fibra es preferentemente un copolímero de etileno/propileno o de etileno/buteno-1 con un peso molecular comprendido entre 60,000 y 500,000 y un contenido molar de etileno de 20 a 80%.

6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que los agentes vulcanizantes de la mezcla de copolímero o terpolímero están constituidos por un peróxido orgánico y azufre.

15. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que los agentes vulcanizantes de la mezcla de terpolímero están constituidos por azufre y aceleradores.

20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la fibra consiste en una poliamida (Nylon).

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la fibra consiste en algodón.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la fibra consiste en rayón.

13 OCT. 1967



= 26 =

346042

11. Procedimiento para hacer adherir elastómeros olefínicos a fibras textiles naturales o sintéticas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Octubre de 1967

JAIMÉ ISERN

E. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA