REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria del Commercio
e dell'Artigianato

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzione, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 712865

U 489

Int. Cl. C08d

Montecatini - Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Febo Severini,
Augusto Portolani e Carlo Tavazzani

Data di deposito: 9 gennaio 1964

Data di concessione: 19 settembre 1966

Metodo per far aderire copolimeri olefinici a fibre naturali e sintetiche
e articoli così ottenuti

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per l'attacco adesivo di copolimeri elastomerici dell'etilene con alfa-olefine ad un substrato costituito da fibre naturali o sintetiche, superfici metalliche ossidate sulla superficie e a fibre di vetro ed ancora agli articoli formati così ottenuti; più in particolare si riferisce ad un procedimento per ottenere l'adesione di copolimeri elastomerici saturi ed amorfi dell'etilene col propilene o butene alle fibre, tessuti, filamenti, « cords » in rayon, nylon ed altre fibre poliammidiche, poliestere e fibre cellulosiche, mediante trattamento delle fibre con un lattice di copolimero etilene-propilene, addizionato di una resina fenolica e successiva vulcanizzazione.

Nella preparazione di articoli comprendenti uno strato gommoso ed un substrato costituito da fibre cellulosiche, riveste particolare importanza l'ottenimento di un attacco particolarmente tenace anche nelle condizioni più gravose di riscaldamento a seguito di sollecitazioni dinamiche. Tali problemi si incontrano, come è ben noto, ad esempio nella costruzione di pneumatici, di nastri trasportatori, di cinghie di trasmissione, di tessuti gommati ecc.

Il problema dell'adesione dello strato gommoso al substrato tessile va risolto con tecniche opportune che variano caso per caso a seconda del tipo di gomma e del tipo di fibra o tessuto. Sono stati introdotti di recente nella tecnica nuovi prodotti elastomerici sintetici costituiti da copolimeri dell'etilene

con alfa-oleine, in particolare dell'etilene con il propilene od il butene-1, con o senza carica rinforzante. Tali copolimeri vengono prodotti con sistemi catalitici a base di composti di metalli di transizione e composti metallorganici e sono caratterizzati da una struttura totalmente amorfa e priva di insaturazioni o di gruppi sostituenti a carattere polare.

Queste ultime caratteristiche che sono la causa dell'eccezionale resistenza all'invecchiamento, all'ossidazione ed agli agenti chimici dei prodotti ottenuti, rendono necessario per la reticolazione di tali prodotti, onde ottenere i requisiti meccanici ed elastici desiderati, l'impiego di nuovi agenti di vulcanizzazione a base di perossidi organici e zolfo, essendo totalmente inefficaci i normali sistemi di vulcanizzazione a base di zolfo-acceleranti.

L'assenza però di punti reattivi o gruppi polari nella macromolecola rende estremamente difficoltosa ed inefficace l'adesione di questi copolimeri sia con altri tipi di gomme, specie quelle insature, sia alle fibre tessili naturali e sintetiche.

In precedenti domande di brevetto della Richiedente, il problema dell'adesione fra copolimeri olefinici e le fibre tessili era stato risolto impiegando come adesivi soluzioni in solventi organici di copolimeri etilene-propilene clorosolfonati od innestati con acido maleico che erano in grado di aderire sia alla fibra, specialmente se trattata con le normali resine fenoliche, sia allo strato elasto-

40

45

50

55

60

65

70

merico tal quale, cioè non modificato. Per quanto questi metodi avessero dato risultati soddisfacenti, era tuttavia desiderabile poter lavorare con miscele acquose, anziché con soluzioni organiche che sono spesso pericolose per l'infiammabilità, la volatilità e la formazione di miscele esplosive con l'aria.

L'impiego di lattici acquosi presenta il vantaggio non indifferente che essi sono miscibili e compatibili con le soluzioni acquose di resine fenoliche tipo « novolacca » che vengono normalmente impiegate per incrementare l'adesione tra gomma e fibra.

Nel caso dei copolimeri etilene-alfa-olefina, in particolare etilene-propilene od etilene-butene-1, non è normalmente possibile l'ottenimento di lattici acquosi stabili. Tali elastomeri vengono ottenuti con sistemi catalitici incompatibili con l'acqua per cui la loro preparazione in emulsione non è realizzabile. Partendo da loro soluzioni idrocarburiche è possibile ottenere in presenza di adatti agenti tensioattivi, generalmente solo mediante agitatori di tipo speciale ad elevatissimo numero di giri od ultrasuoni, emulsioni del tipo « olio in acqua », le quali però spesso danno luogo a coagulazione quando si cerca di eliminare il solvente; inoltre con il tempo si ha la separazione della fase organica da quella acquosa.

Scopo del presente trovato è ora un procedimento che consenta l'attacco adesivo dei copolimeri di etilene-alfa-olefina ad un substrato non compatibile quale una fibra naturale o sintetica mediante impiego di nuovi lattici acquosi privi di solvente e per successiva co-vulcanizzazione.

E' stato ora trovato che un attacco adesivo molto soddisfacente può essere ottenuto impiegando una dispersione acquosa, priva di solvente, di una resina fenolo-aldeide e di un lattice acquoso stabile di un copolimero etilene-alfa-olefina innestato con un monomero vinilico o vinilidenico avente un gruppo acido e contenente un tensioattivo anionico, detta dispersione essendo stata maturata per 10-80 ore prima dell'uso.

La presente invenzione riguarda pertanto un procedimento per ottenere l'adesione fra copolimero etilene-alfa-olefina tal quale ed un substrato non compatibile quale una fibra naturale o sintetica, mediante trattamento preliminare di tale fibra con una dispersione acquosa di una resina di fenolo-aldeide e di un lattice acquoso stabile di un copolimero etilene-alfa-olefina innestato con un monomero vinilico o vinilidenico avente un gruppo acido e contenente un tensioattivo anionico, detta dispersione essendo stata maturata per 10-80 ore prima dell'uso, quin-

di sulla fibra così pretrattata si applica uno strato di una miscela contenente un copolimero di etilene-alfa-olefina, agenti di vulcanizzazione, una carica rinforzante ed infine si vulcanizza il tutto riscaldando a 110-220°C., preferibilmente a 140-180°C.

I monomeri vinilici o vinilidenici acidi adatti, secondo il presente trovato, per l'innesto sul copolimero di etilene-alfa-olefina sono preferibilmente l'acido acrilico, l'acido metacrilico ed altri; essi vengono impiegati in quantità da 1 a 50 parti in peso per 100 parti di copolimero presente in emulsione.

I tensioattivi anionici adatti per la preparazione del lattice sono il sale ammonico del solfato di un alchilfenolo polietilenossietanolo, il laurilsolfato sodico, gli oleati, palmitati e stearati di sodio e potassio.

Il lattice acquoso di copolimero etilene-alfa-olefina viene preparato nel modo seguente. Si emulsiona una pasta al 3-30% in peso di un copolimero etilene-alfa-olefina in un solvente idrocarburico con una soluzione di 3-12 parti in peso di un tensioattivo anionico per 100 parti di copolimero, in una quantità d'acqua uguale od inferiore al peso del detto solvente idrocarburico. L'emulsione ottenuta viene liberata dal solvente idrocarburico per distillazione a pressione ridotta; l'emulsione acquosa viene quindi concentrata ancora per distillazione a pressione ridotta fino ad avere un contenuto secco del 25-50%, preferibilmente del 40-45%.

Tale emulsione concentrata può essere, se necessario, stabilizzata aggiungendovi una soluzione di un sale inorganico di fosforo, come ad esempio fosfato sodico, polifosfati ecc., per evitare la formazione di grumi. Sul copolimero in emulsione viene quindi eseguita una polimerizzazione ad innesto riscaldando ad una temperatura compresa tra 25° e 150°C l'emulsione acquosa concentrata del copolimero contenente il monomero vinilico o vinilidenico acido da innestare ed un iniziatore radicalico organico od inorganico.

Quando la polimerizzazione è completa, si scaricano lattici di aspetto omogeneo e fluido, dotati di elevata stabilità. Il copolimero innestato così ottenuto in lattice ha un contenuto di catene polimeriche del monomero vinilico o vinilidenico acido compreso tra 0,1 e il 40%. I migliori risultati di adesione si ottengono impiegando lattici di copolimeri contenenti quantità di polimero acido innestato comprese tra il 2 e il 25%.

Per la preparazione della dispersione acquosa il lattice di copolimero innestato viene addizionato di una soluzione acquosa di un fenolo polivalente e di un'aldeide; si impiega una soluzione di resina fenolo-aldei-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

de appena preparata o al massimo dopo circa un'ora dalla preparazione.

5 Il rapporto fra le quantità impiegate del copolimero innestato e della miscela fenolo polivalente-formaldeide può variare entro limiti molto ampi, ad esempio tra 0,1 : 1 e 1 : 1 in peso. Le miscele di fenolo polivalente-formaldeide contengono le due sostanze in rapporti varianti tra 0,1 : e 1 : 1 in peso. Quale fenolo polivalente è preferita la resorcina, e l'aldeide usata è la formaldeide.

10 Gli iniziatori radicalici organici impiegati per la polimerizzazione ad innesto sono perossidi organici quali il perossido di benzoile, il perossido di cumile, il di-terz.butilperossido ecc.; quelli inorganici sono ad esempio il persolfato ammonico o potassico; si possono usare anche miscele dei due tipi di iniziatori. L'iniziatore viene impiegato in quantità da 0,1 a 10 parti in peso, preferibilmente da 1 a 4 parti per 100 parti di copolimero. Impiegando come iniziatore il perossido di benzoile od un altro perossido organico, questo può essere aggiunto al lattice sotto forma di polvere o in soluzione in un solvente organico, come ad esempio toluolo, benzolo o tetraidrofurano, oppure ancora può essere disperso allo stato di pasta con un adatto tensioattivo avente la stessa natura di quello impiegato per la preparazione dell'emulsione iniziale del copolimero.

15 La quantità di monomero acido da innestare può essere aggiunta all'emulsione di copolimero in una volta sola oppure in tempi successivi nel corso della reazione. Poiché la reazione di polimerizzazione ad innesto può procedere di per sé anche con reticolazione del copolimero olefinico impiegato, è possibile ridurre questo fenomeno, se necessario, aggiungendo al lattice iniziale insieme al monomero ed all'iniziatore una sostanza capace di agire da trasferitore di catena, come ad esempio un idrocarburo alogenato o non alogenato quale tetracloruro di carbonio, tetrabromuro di carbonio, cloroformio, cloruro di metilene, tetralina, cumene ed altri, in quantità da 2 a 20 parti per 100 parti di copolimero presente nel lattice. Queste sostanze organiche, se impiegate, vengono allontanate dal lattice alla fine della polimerizzazione ad innesto per distillazione a pressione ridotta.

20 Il lattice acquoso del copolimero innestato risulta stabile e può essere conservato per mesi senza subire alterazioni.

25 Quando al lattice del copolimero innestato viene aggiunta la soluzione della resina resorcina-formaldeide, particolare importanza ai fini di buoni risultati finali di adesione assume il tempo di maturazione di detta resi-

na in presenza del lattice. Si è trovato che per ottenere migliori valori di adesione fra le fibre trattate con la sospensione e il copolimero, specie a caldo, si deve lasciar maturare la sospensione da 10 a 80 ore, preferibilmente da 50 a 70 ore. Tempi di maturazione maggiori provocano la formazione di geli. I copolimeri di etilene-alfa-olefina sono ottenuti, come è ben noto, mediante impiego di sistemi catalitici solubili o dispersi in idrocarburi, i quali sistemi sono costituiti da un composto di un metallo di transizione, in particolare da un composto di vanadio e da un composto metallorganico dell'alluminio. Esempi di componenti catalitici preferiti sono il tetracloruro, l'ossicloruro e l'acetilacetato di vanadio e, rispettivamente, alluminio trietile, alluminio tri-terz.butile e alluminio dietilmonocloruro; sono particolarmente preferiti i copolimeri dell'etilene con il propilene o il butene-1 aventi un tenore di etilene dal 20 all'80% in moli ed un peso molecolare da 50.000 a 500.000.

Con la dispersione adesiva finale si trattano le fibre o i tessuti nei modi convenzionali, per esempio per immersione, spalmatura, frizionatura ecc. lasciando poi essiccare le fibre trattate sino a peso costante.

Alle fibre trattate viene poi posta a contatto, secondo i modi più opportuni alle varie applicazioni e ben noti nella tecnica, la miscela a base di copolimeri etilene-alfa-olefina e contenente gli agenti vulcanizzanti, cioè un perossido organico quale generatore di radicali liberi ed un accettore di radicali liberi, quale lo zolfo ed eventualmente cariche rinforzanti e additivi. Il tutto viene poi sottoposto alla vulcanizzazione in pressa a temperature di 110°-220°C, preferibilmente di 140°-180°C, secondo procedimenti per sé noti. Sul materiale così ottenuto si esegue la misura dell'adesione tra tessuto e gomma mediante il « peeling test » secondo il metodo ASTM D-1876-61T.

Gli attacchi ottenuti secondo il presente trovato sono buoni a temperatura ambiente ma, cosa più importante, raggiungono a caldo (90°C) valori ancora molto soddisfacenti. Le cariche rinforzanti per il copolimero di etilene-alfa-olefina possono appartenere ad uno qualsiasi dei tipi di nerofumo oppure di carica minerale. Il perossido organico per la vulcanizzazione viene impiegato in quantità da 0,1 a 10 parti in peso per 100 parti di copolimero e lo zolfo in quantità inferiore alla metà in peso della quantità di perossido usato.

Le prove di adesione con tessuto di rayon sono state eseguite impiegando rayon quadro del commercio costituito da 12 maglie

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

ESEMPIO 2

- 5 g 83 di lattice di copolimero etilene-propilene
resorcina 11 g
- formaldeide al 35% 17 g
- 10 acqua 100 g
- soda caustica al 30% 1 g

lene innestato con acido acrilico preparato nell'esempio 1b) vengono mescolati con g. 129 di una soluzione avente la seguente composizione e lasciata maturare per 1 ora:

$$\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}} = 0,5$$

65
70

15 Alla miscela lattice-soluzione di resorcina-formaldeide si aggiungono g 37,7 di acqua. Il rapporto fra il peso di solido contenuto nella soluzione resorcina-formaldeide e quello contenuto nel lattice è 0,59.
20 Dopo tempi di maturazione diversi si immerge nella miscela adesiva il tessuto quadro di rayon che viene successivamente sec-

cato per evaporazione dell'acqua in stufa a 80°C. La quantità totale di adesivo secco depositato sulle strisce è del 5%. Operando come negli esempi precedenti vengono preparati i provini per misurare l'adesione.

I risultati sono riassunti nella Tabella seguente.

75
80

Tempo di maturazione ore	Temperatura alla quale vengono effettuate le misure di adesione °C	Adesione kg/cm
25	0	20
		40
		60
		90
30	24	7,2
		5,3
		3,5
		1,5
35	20	8,5
	40	5,1
	60	4,4
	90	3,2
40	72	9,0
		5,1
		4,5
		3,5

85
90
95
100

ESEMPIO 3

- 45 Operando come nell'esempio 1a) si prepara una emulsione acquosa di un copolimero etilene-propilene avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,73.10² cc/g e contenente 50 moli % di propilene. L'emulsione acquosa viene concentrata fino ad un residuo secco del 42,0%.
- 50 A g 75 del lattice ottenuto si aggiungono g 0,3 di sodio esametafosfato sciolti in g 5 di acqua e quindi, sempre tenendo in agitazione la massa, si aggiungono g 0,68 di perossido di benzoile miscelati a g 0,5 di Fe-penon Co 436 e dispersi in g 6 di acqua e infine g 6 di acido acrilico disciolti in g 13 di acqua.
- 55 La miscela viene posta in un pallone a quattro colli munito di refrigerante, agitato-
- 60

re e gorgogliatore. Si elimina l'aria facendo gorgogliare azoto attraverso la massa e il pallone viene posto in bagno a 85°C mantenendo la massa in agitazione in atmosfera di gas inerte. Dopo 6 h la polimerizzazione è completa. Si scaricano g 106,5 di lattice fluido che per filtrazione non lascia separare grumi e ha un residuo secco del 36,4%.

La quantità di acido acrilico legata chimicamente al copolimero è determinata per salificazione con potassa alcoolica sul prodotto coagulato e privato per lavaggio con acqua dell'acido poliacrilico libero è del 10%. g 1 del materiale residuo all'estrazione acquosa trattato all'ebollizione per 5 ore con 500 g di toluolo forniscono geli insolubili che, dopo essiccamento, rappresentano il 50 per cento del materiale iniziale.

105
110
115
120

g 80 di lattice di copolimero etilene-propilene

copolimero etilene-propilene — Viscosità Mooney

	MI (1 + 4) 100°C = 20	100	parti in peso	
5	Nerofumo ISAF	50	» » »	65
	Zolfo	0,3	» » »	
10	Dicumilperossido 100%	4	» » »	70
	Il sistema tessuto-miscela viene vulcanizzato tenendolo per 30 minuti sotto pressa alla pressione di 40 kg/cm ² e alla temperatura di 140°C. Il valore dell'adesione ha i seguenti valori alle diverse temperature di misura:			
15			Peeling Test forza legante kg/cm	75
	T°C			
	20°C		6,3	
20	40°C		4,3	
	60°C		3,8	80
	90°C		4,0	
25	d) Contro-esempio. Preparazione miscela adesiva usando copolimero non innestato e prove di adesione. g 79 del lattice preparato nell'esempio 1a) e costituito da una emulsione del copolimero etilene-propilene tal quale vengono miscelati con g 129 di una soluzione avente la seguente composizione e lasciata maturare un'ora prima dell'impiego:			85
30	resorcina	11 g	$\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}} = 0,5$	90
	formaldeide al 35%	17 g		
35	acqua	100 g		
	soda caustica al 30%	1 g		95
40	Alla miscela lattice-soluzione di resorcina-formaldeide si aggiungono g 42,2 di acqua. Il rapporto fra il peso di solido contenuto nella soluzione e quello contenuto nel lattice è uguale a 0,59.			100
45	Dopo un tempo di maturazione di 48 ore, si immerge nella miscela adesiva il tessuto quadro di rayon che viene successivamente seccato per evaporazione dell'acqua in stufa a 80°C. La quantità totale di adesivo secco depositato è del 5%. Il tessuto trattato viene posto fra due strati di una miscela a base di copolimero etilene-propilene avente la seguente composizione:			105
	Copolimero etilene-propilene, viscosità Mooney			
50	ML (1 + 4) 100° = 20	100	parti in peso	110
	Nerofumo ISAF	50	» » »	
55	Zolfo	0,3	» » »	
	Dicumilperossido 100%	4	» » »	115
60	Il sistema tessuto-miscela viene vulcanizzato tenendolo per 30 minuti in pressa alla pressione di 40 kg/cm ² ed alla temperatura di 140°C. Il valore dell'adesione è di 0,8 kg/cm a 23°C.			120

per cm di cord ed avente un diametro di 0,65 millimetri.

L'invenzione è illustrata dai seguenti esempi che non hanno valore limitativo, intendendosi che varianti potranno essere apportate al modo di operare descritto restando sempre nell'ambito del presente trovato.

ESEMPIO 1

10 a) Preparazione del lattice acquoso del copolimero - g 100 di un copolimero etilene-propilene avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di $1,96 \cdot 10^2$ cc/g
 15 e contenente 62 moli % di propilene viene impastato con g 200 di toluolo. Alla pasta così ottenuta si aggiungono g 12 di Fenopon Co 436 (1) e g 900 di acqua e la massa viene quindi sottoposta per 15 minuti all'azione di
 20 un emulsionatore meccanico Ultra Turrax (2). Si ottiene un'emulsione di aspetto omogeneo che viene liberata dal solvente distillando l'azeotropo toluolo-acqua dalla massa tenuta in agitazione alla pressione ridotta di
 25 40 mm Hg in atmosfera di azoto. L'emulsione acquosa viene successivamente concentrata fino a un residuo secco del 37% per distillazione dell'acqua sempre a pressione ridotta.

30 (1) Fenopon Co 436 è il nome commerciale del sale ammonico del solfato di un alchilfenolpolietilenossietanolo avente un titolo in sostanza attiva del 55%.

35 (2) Ultra Turra è il nome commerciale di un emulsionatore meccanico prodotto dalla Janke Kunkel K. G.

40 b) Polimerizzazione ad innesto.
 A g 170 del lattice preparato in (a) vengo-

	resorcina	11 g	
45	formaldeide al 35%	68 g	
	acqua	100 g	
	soda caustica al 30%	1 g	

50 Il rapporto fra il peso di solidi contenuto nella soluzione e quello contenuto nel lattice è di 0,87. Dopo un tempo di maturazione di 72 ore si immerge nella miscela adesiva preparata il tessuto quadro di rayon che viene successivamente seccato per evaporazio-

ne aggiunti tenendo la massa in agitazione g. 1,35 di perossido di benzoile impastati con g 1,3 di Fenopon Co 436 e dispersi in g 14 di acqua. Alla massa sempre in agitazione vengono successivamente aggiunti lentamente g 12,1 di acido acrilico glaciale distillato di fresco e disciolto in g 14 di acqua deionizzata. La miscela viene posta in un reattore a quattro colli munito di agitatore, refrigerante e gorgogliatore. Si elimina l'aria facendo gorgogliare azoto attraverso la massa e il pallone viene posto in un bagno a 85°C, mantenendo la massa in agitazione in atmosfera di gas inerte. Dopo 6 ore la polimerizzazione è completa. Si scaricano g 212 di un lattice fluido da cui per filtrazione vengono separati g 3 di grumo e g 209 di lattice di aspetto omogeneo avente un residuo secco del 35%.

g 10 di lattice vengono coagulati con acetone e il precipitato viene lavato con acqua fino ad eliminazione dell'acido poliacrilico libero.

La quantità di acido acrilico legata chimicamente al polimero determinata per salificazione con potassa alcoolica del residuo all'estrazione acquosa è del 10,6%.

g 1 del materiale residuo all'estrazione acquosa trattata per 5 ore con 500 g di toluolo all'ebollizione forniscono geli insolubili che dopo essiccamento rappresentano il 50% del materiale iniziale.

c) Preparazione di miscela adesiva usando copolimero innestato e prove di adesione.

g 83 del lattice di copolimero etilene-propilene innestato con acido acrilico preparato nell'esempio 1b) vengono miscelati con g 129 di una soluzione avente la seguente composizione e lasciata maturare per un'ora prima dell'impiego.

$$\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}} = 0,125$$

ne dell'acqua in stufa a 80°C. La quantità totale di adesivo secco depositato sul tessuto è del 5%. Il tessuto trattato viene posto fra due strati di mescola a base di copolimero etilene-propilene e avente la seguente composizione:

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

lene innestato con acido acrilico vengono mescolati con g 129 di una soluzione avente la seguente composizione e lasciata maturare per un'ora prima dell'impiego:

	resorcina	g 11	$\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}} = 0,5$	
5	formaldeide 35%	g 17		65
	acqua	g 100		
10	soda caustica 30%	g 1		70

15 Alla miscela lattice-soluzione di resorcina-formaldeide si aggiungono g 41 di acqua. Il rapporto fra il peso di solido contenuto nella soluzione resorcina-formaldeide è quello contenuto nel lattice è di 0,59. Dopo un tempo di maturazione di 48 ore si immerge nella miscela adesiva il tessuto quadro di rayon che viene successivamente seccato per evaporazione dell'acqua in stufa a 80°C. La quantità totale di adesivo secco depositato sulle strisce è del 5%. Operando come negli esempi precedenti vengono preparati i provini per misurare l'adesione che ha un valore di 7 kg/cm a 25°C.

ESEMPIO 4

30 Operando come nell'esempio 1a) si prepara una emulsione acquosa di un copolimero etilene-propilene avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di $1,96 \cdot 10^2$ cc/g e contenente 62 moli % di propilene.

35 L'emulsione acquosa viene concentrata fino ad un residuo secco del 41,8% per distillazione dell'acqua a pressione ridotta. A g 75 del lattice preparato vengono aggiunti, tenendo la massa in agitazione, g 0,675 di perossido di benzoile miscelati con g 1 di Fe-nopon Co 436 e dispersi in 8 g di acqua.

Successivamente alla massa sempre tenu-

	resorcina	g 11	$\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}} = 0,5$	
	formaldeide 35%	g 17		
50	acqua	g 100		110
	soda caustica 30%	g 1		

55 Alla miscela lattice-soluzione di resorcina-formaldeide si aggiungono g 46 di acqua. Il rapporto fra il peso di solido contenuto nella soluzione e quello contenuto nel lattice è uguale a 0,66.

60 Dopo un tempo di maturazione di 40 ore si immerge nella miscela adesiva il tessuto

ta in agitazione vengono aggiunti lentamente g 4,75 di acido metacrilico sciolto in g 15,5 di acqua. La miscela viene posta in un pallone a quattro colli munito di agitatore refrigerante e gorgogliatore. Si elimina l'aria facendo gorgogliare azoto attraverso la massa e il pallone viene posto in un bagno ad 85°C mantenendo la massa in agitazione in una atmosfera di gas inerte.

Dopo 6 ore la polimerizzazione è completa. Si scaricano g 105 di un lattice fluido da cui per filtrazione si separano g 1 di grumo e g 104 di lattice di aspetto omogeneo avente un residuo secco del 35%.

g 10 del lattice vengono coagulati con acetone e il precipitato viene lavato con acqua fino ad eliminazione dell'acido polimetacrilico libero.

La quantità di acido polimetacrilico legata chimicamente al copolimero impiegato e determinata per salificazione con potassa alcoolica del materiale residuo all'estrazione acquosa è del 9,5%.

g 1 del materiale residuo all'estrazione acquosa trattato per 5 ore con 500 g di toluolo all'ebollizione forniscono geli insolubili che dopo essiccamento rappresentano il 60 per cento del materiale iniziale.

g 75 del lattice di copolimero etilene-propilene innestato con acido metacrilico vengono miscelati con g 129 di una soluzione avente la seguente composizione e lasciata maturare un'ora prima dell'impiego.

	resorcina	g 11	$\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}} = 0,5$	
	formaldeide 35%	g 17		
50	acqua	g 100		110
	soda caustica 30%	g 1		

quadro di rayon che viene successivamente seccato per evaporazione dell'acqua in stufa a 80°C. La quantità totale di adesivo depositata è del 5%. Il tessuto trattato viene posto fra due strati di miscela a base di copolimero etilene-propilene avente le seguenti caratteristiche:

copolimero etilene-propilene viscosità Mooney

ML (1 + 4) 100°C = 25

5	Nerofumo ISAF	100 parti in peso
	Zolfo	50 » » »
		0,3 » » »

- 10 alfa, alfa'-bis(terz. butil-perossi)-diisopropilbenzene (Peroximon) (100%) 1,65 parti in peso.
Il sistema tessuto-mescola viene vulcanizzato tenendolo per 30 minuti in pressa alla pressione di 40 kg/cm² ed alla temperatura di 140°C.
15 Il valore dell'adesione è di 4,5 kg/cm a 25°C.

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

peso del detto solvente idrocarburico e lo emulsione così ottenuta viene dapprima liberata dal solvente idrocarburico e quindi concentrata fino ad avere una emulsione con un contenuto secco del 25-50%, preferibilmente del 40-45%.

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per l'attacco adesivo alle fibre naturali e sintetiche dei copolimeri elastometrici saturi e amorfi dell'etilene con alfa-olefine, caratterizzato dal fatto che la fibra o l'articolo formato con detta fibra viene trattato con una dispersione acquosa di una resina fenolo-aldeide e di un lattice acrilico o vinilideno innestato con un monomero alfa-olefina innestato con un gruppo acido vinilico o vinilideno avente un gruppo acido contenente un tensioattivo anionico, detta dispersione essendo stata maturata per 10-80 ore prima dell'uso, quindi sulla fibra comescola contenente un copolimero di etilene-alfa-olefina, agenti di vulcanizzazione una carica rinforzante ed infine si vulcanizza il tutto riscaldando a 110°-220°C, preferibilmente
2. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il copolimero innestato ha un contenuto di catene polimeriche del monomero vinilico o vinilideno acido impiegato compreso tra 0,1 e 40 parti in peso per 100 parti di copolimero.
3. - Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui i monomeri vinilici e vinilidenoici acidi sono l'acido acrilico e l'acido metacrilico.
4. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il lattice acquoso contenente il copolimero di etilene-alfa-olefina ed un tensioattivo anionico è ottenuto emulsionando una pasta al 3-30% in peso del copolimero etilene-alfa-olefina in un solvente idrocarburico con una soluzione di 3-12 parti in peso di un tensioattivo anionico per 100 parti di copolimero, in una quantità d'acqua uguale od inferiore al
5. - Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui il copolimero in emulsione concentrata viene sottoposto successivamente ad una polimerizzazione ad innesto a temperature comprese tra 25° e 150°C mediante impiego di un iniziatore radicalico organico od inorganico, il monomero innestato essendo l'acido acrilico oppure l'acido metacrilico.
6. - Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il copolimero innestato presente nel lattice ha un contenuto di catena polimeriche del monomero acrilico o metacrilico compreso tra 0,1 e il 40% sul peso del copolimero, preferibilmente tra 2 e il 25%.
7. - Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 6, caratterizzato dal fatto che, prima di procedere all'innesto del copolimero, la emulsione viene stabilizzata contro la formazione di grumi con la soluzione di un sale inorganico di fosforo.
8. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, in cui il tensioattivo anionico è scelto dal gruppo comprendente il sale ammonico del solfato di un alchilfenolo polietilenossietanolo, il lauril solfato sodico, gli oleati, palmitati e stearati di sodio e potassio.
9. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, in cui la resina fenolo-aldeide è una resina resorcinol-formaldeide.
10. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, in cui il copolimero di etilene-alfa-olefina non modificato da far aderire alla fibra e quello innestato impiegato per la miscela adesiva sono preferibilmente copolimeri di etilene-propilene oppure etilene-butene-1, aventi un peso molecolare compreso tra 50.000 e 500.000 ed un contenuto di etilene dal 20 all'80% in moli.
11. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, in cui gli agenti vulcanizzanti sono costituiti da un perossido organico e da zolfo.
12. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la fibra è costituita da rayon.

13. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la forma che la fibra è costituita da una poliammide (nylon).

5 14. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la fibra è di cotone.

10 15. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la fibra è costituita da Terylene.

16. - Procedimento secondo quanto descritto ed esemplificato.

17. - Articoli vulcanizzati ottenuti col procedimento secondo le rivendicazioni e gli esempi precedenti. 15

18. - Pneumatici ottenuti col procedimento secondo quanto descritto ed esemplificato.

19. - Organi di trasporto e di trasmissione quali nastri trasportatori e cinghie di trasmissione, ottenuti col procedimento secondo quanto descritto ed esemplificato. 20