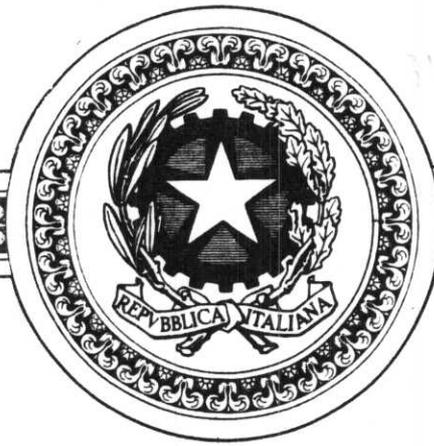


314
N. 770361

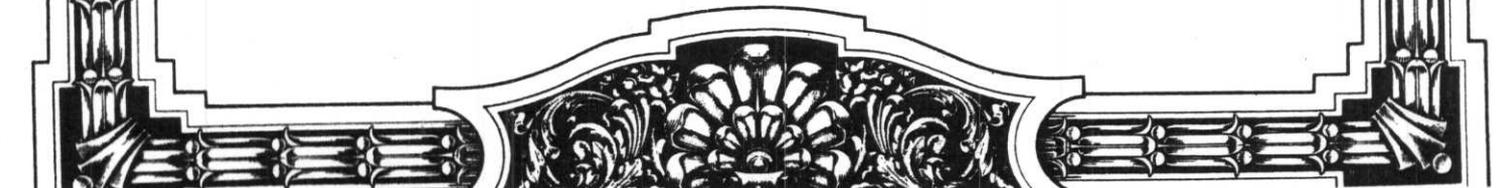


U 454

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



| | | | |
|--|--|---|-------------------------------------|
| MONTECATINI MONTECATINI EDISON s.p.a. DIVISIONE IMPIANTI Avviso concessione Brevetto in : E BREVETTI | | Stato ITALIA | |
| Argomento: Lattici acquosi di copolimeri ad innesto e loro preparazio- ne. | | Ns. rif.: U.544 | |
| | | Eventuale rif. licenziante DP/so | |
| Vi comunichiamo che il caso in riferimento ha dato luogo a un brevetto di cui Vi forniamo i dati. Distinti saluti. <p style="text-align: center;">B R E V E T T I</p> | | | |
| Titolo SOC. MONTECATINI - MILANO. | | | |
| Inventori Prof. Giulio Natta, Dr. Febo Severini, Dr. Augusto Portolani, P. Ch. Carlo Tavazzani. | | | |
| Titolo Lattici di copolimeri ad innesto di monomeri vinilici acidi su terpolimeri olefinici e loro preparazione" | | | |
| Data deposito 14/12/1964 | N. di dep. provv. 54.349 | N. di classifica 9.6534/64 | |
| Priorità | | | |
| Data rilascio 1/6/67 | Data visione pubblica 1/9/67 | N. di rilascio 770.361 | |
| Durata anni 15 | dal 14/12/64 | al 14/12/79 | Termine attuazione 1/9/70 |
| Termine pagamento tasse 14/12 | | Messa in opera formale = = = ogni anni | |
| con multa 6 mesi dal termine reg. | | | |
| Spett.le Istituto Unificato per le Ric. di Base "G. DONICANI" - SEDE e c.p.o. Istituto Unificato per le Ric. di Base "G. DONICANI" - Milano = e c.p.o. Prof. G. Natta " " " Dr. F. Severini " " " Dr. A. Portolani " " " Dr. C. Tavazzani " " " U N S E - Sede " " " DOTE C = | | DESTINATARIO Le D I R I / Sede Ist. Ric. D. NEGANI / Novara MONTESUD (dr. Policastro) Prof. Natta D O T E C 21/12/1964 Invio ovvio dep. descr. | |
| | | Milano 19/7/67 ce/ | |

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Lattici di copolimeri ad innesto di monomeri vinilici acidi su terpolimeri olefinici e loro preparazione"

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA-MILANO.

+++++

La presente invenzione si riferisce a lattici acquosi di una nuova classe di copolimeri ad innesto di monomeri vinilici o vinilidenici acidi su terpolimeri olefinici, ed alla loro preparazione; essa si riferisce pure all'impiego di tali lattici per varie applicazioni.

E' noto che nella tecnica usuale per realizzare la preparazione di composti innestati in emulsione di gomme naturali e sintetiche, i monomeri da innestare devono essere capaci di rigonfiare la gomma che viene impiegata. E' altresì noto che se si impiega molto sapone, i monomeri tendono a polimerizzare dando luogo a formazione di omopolimeri.

E' stato ora sorprendentemente trovato che monomeri acidi solubili in acqua sono capaci di copolimerizzare in presenza di un'emulsione acquosa di un terpolimero a bassa insaturazione innestandosi sui detti terpolimeri, nonostante lo impiego di quantità elevate di tensioattivi, i quali sono necessari in elevata quantità per poter preparare l'emulsione del terpolimero olefinico da innestare.

In una precedente domanda di brevetto della Richiedente, è

stato descritto un procedimento per la preparazione di emulsioni acquose di copolimeri ad innesto di monomeri acidi su copolimeri saturi e amorfi di etilene-alfa-olefina, in particolare di etilene-propilene e di etilene-butene-1.

Il presente trovato riguarda un procedimento per la preparazione di lattici acquosi di polimeri ad innesto, caratterizzato dal fatto che un terpolimero olefinico a bassa insaturazione in emulsione acquosa con un tensioattivo anionico si sottopone ad una polimerizzazione ad innesto con un monomero vinilico o vinilidenico acido solubile in acqua, in presenza di un iniziatore radicalico; esso riguarda altresì i lattici di tali copolimeri ad innesto e il loro impiego per varie applicazioni.

Tra i monomeri vinilici o vinilidenici solubili in acqua che sono adatti per l'innesto in emulsione acquosa, secondo il presente trovato, vengono citati ad esempio l'acido acrilico, l'acido metacrilico, i loro esteri alchilici, miscele di acido acrilico e metacrilico, miscele dei singoli acidi acrilico o metacrilico con i loro esteri alchilici, l'acido sorbico, l'acido muconico, l'acido crotonico e i loro esteri alchilici. Detti monomeri vinilici o vinilidenici solubili in acqua vengono impiegati in quantità comprese fra 1 e 50 parti in peso pre 100 parti di terpolimero presente nell'emulsione acquosa. La quantità di monomero da innestare può essere aggiunta in una volta sola o in tempi successivi nel corso della reazione.

ne. Inoltre possono essere anche usati miscele di monomeri diversi.

Per la polimerizzazione ad innesto vengono impiegati iniziatori capaci di fornire radicali liberi quali ad esempio perossidi ed idroperossidi organici, diazocomposti organici come perossido di benzoile, p.cloro-benzoil-perossido, dicumilperossido, di-terziario-butil-perossido, terz-butilidroperossido, idroperossido di cumene, diazobutirronitrile, diazoaminobenzolo ecc. Possono anche essere usati perossidi misti come l'acetilbenzoilperossido o perossidi inorganici come ad esempio il persolfato potassico o ammonico e l'acqua ossigenata. Inoltre è possibile impiegare come iniziatori, miscele Redox costituite da perossidi scelti fra quelli indicati e da un riducente come ad esempio solfato ferroso, acetilacetonato di ferro, polietilenammina ecc.

L'impiego di miscele Redox permette di realizzare la reazione di innesto a temperature più basse di quelle impiegabili con i perossidi organici soli.

L'iniziatore viene impiegato in quantità da 0,1 a 10 parti in peso, preferibilmente da 1 a 4 parti, per 100 parti di terpolimero.

L'iniziatore deve essere disperso nell'emulsione alla quale può essere aggiunto in soluzione in un solvente organico come ad esempio toluolo, benzolo, dimetilftalato o nello stesso monomero da innestare.

L'iniziatore può essere miscelato con un tensioattivo anionico che viene impiegato in quantità uguali o minori dell'iniziatore.

I terpolimeri olefinici a bassa insaturazione che vengono innestati sono i terpolimeri di etilene/alfa-olefina/diene ciclico o aciclico a doppi legami coniugati o non coniugati. Particolarmente preferiti sono i terpolimeri etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 ed etilene/propilene/biciclopentadiene; possono però essere impiegati anche terpolimeri in cui l'alfa-olefina è butene-1 e pentene-1, ed in cui il diene è scelto tra butadiene, isoprene ed esadiene-1,4. Tali terpolimeri sono ottenuti mediante impiego di catalizzatori stereospecifici, e sono caratterizzati dalla presenza di 0,05-1 doppi legami per 100 atomi di carbonio o da un contenuto in diene dal 1 al 20% in moli, da un contenuto in etilene dal 20 all'80% in moli e da un peso molecolare compreso tra 50,000 e 500,000. Per ottenere elevati valori di innesto è necessario impiegare terpolimeri esenti da sostanze capaci di impedire o comunque di limitare la reazione d'innesto quali ad esempio gli anti-ossidanti e le piccole quantità di diolefine o di oligomeri ricchi di diolefine presenti talvolta nei grezzi di polimerizzazione. A tale scopo materiali adatti alla preparazione di copolimeri ad innesto possono essere ottenuti ad esempio in laboratorio estraendo i grezzi di polimerizzazione con acetone in estrattori Kumagawa.

Si prepara un lattice acquoso del terpolimero sia grezzo sia lavato con acetone, quindi a tale lattice vengono aggiunti, mantenendo la massa in agitazione, il monomero o la miscela di monomeri da innestare e l'iniziatore radicalico impastato con un tensioattivo anionico.

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

Il lattice acquoso del terpolimero viene preparato nel modo seguente. Si emulsiona una pasta all'1-30% in peso di un terpolimero in un solvente idrocarburico con una soluzione di 1-30 parti in peso di un tensioattivo anionico per 100 parti di terpolimero, 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 che viene continuata per concentrare l'emulsione fino da avere un contenuto secco del 25-50%.

Per aumentare la stabilità del lattice può essere necessario aggiungere all'emulsione acquosa concentrata piccole quantità di un sale inorganico di fosforo come ad esempio fosfato sodico, polifosfati, ecc. Sul terpolimero in emulsione viene quindi eseguita la polimerizzazione ad innesto. La massa viene posta in un reattore munito di agitatore, refrigerante a

ricadere e gorgogliatore. Si elimina l'aria facendo gorgogliare azoto, quindi la reazione d'innesto viene condotta riscaldando ad una temperatura scelta fra quelle comprese nell'intervallo tra 25° e 150°C e fino a completa polimerizzazione dei monomeri.

Il prodotto innestato è costituito in gran parte da catene del polimero ottenuto per polimerizzazione del monomero polare, innestate sulle catene del terpolimero prevalentemente in corrispondenza alle posizioni in cui si sono formati i radicali liberi per trasferimento di catena (atomi di carbonio terziario o gruppi non saturi).

Il prodotto grezzo contiene inoltre una certa quantità di omopolimero polare non legato formatosi per azione di radicali liberi a basso peso molecolare provenienti dalla scissione omolitica degli iniziatori radicalici mentre i radicali liberi ad alto peso molecolare legati alla catena polimerica vengono principalmente utilizzati per la reazione di innesto e solo in piccola parte possono portare a reticolazione delle catene.

Il prodotto grezzo dell'innesto è perciò costituito da molecole innestate costituite da catene di polimero polare innestate sulle catene terpolimeriche, da omopolimero polare non innestato ed eventualmente da piccole quantità di terpolimero che non ha reagito.

I lattici acquosi dei polimeri ad innesto così ottenuti hanno

l'aspetto di materiali fluidi omogenei, dotati di grande stabilità meccanica. I polimeri ad innesto ottenuti in emulsione hanno un contenuto di catene polimeriche innestate del monomero vinilico o vinilidenico acido compreso tra 0,1 e 40 parti in peso per 100 parti di terpolimero.

I lattici acquosi preparati secondo il procedimento del presente trovato forniscono per essiccamento films flessibili e aderenti a supporti diversi che rendono questi materiali impiegabili nel campo delle vernici all'acqua.

La capacità dei gruppi carbossilici di reagire con sostanze polibasiche come ad esempio poliammine, ossidi di metalli polivalenti ecc., con reticolazione del materiale permettono di ottenere dalle emulsioni films dotati di buone proprietà elastiche con elevata resistenza ai solventi e capaci di forti adesioni su superfici polari di tipo vetroso o metallico o su fibre naturali e sintetiche.

Le proprietà adesive dei films che si ottengono dai lattici preparati secondo il procedimento del presente trovato ne rendono possibile l'impiego per realizzare l'adesione per contatto fra superfici aventi caratteristiche simili o diverse, come ad esempio per adesione di elastomeri idrocarburi da olefine, quali ad esempio gli stessi terpolimeri usati per l'innesto, a tessuti di fibre naturali e sintetiche, per adesione legno-metallo, ecc., per l'ottenimento di tessuti non-tessuti e nella tecnologia del cuoio sintetico. Per

ottenere alti valori di adesione tra elastomero e fibra, al lattice del terpolimero innestato si aggiunge una soluzione acquosa di resina fenolo-aldeide e la dispersione acquosa così ottenuta si lascia maturare per 10-80 ore prima dell'uso. La non appiccicosità del film ottenibile per evaporazione dell'acqua rende i lattici utilizzabili nel campo degli ausiliari tessili come impermeabilizzanti, per l'approntamento di tessuti lava-indossa e come ammorbidenti per resine antipiega. Inoltre possono essere utilizzati nell'industria cartaria per trattamenti superficiali del manufatto. Gli esempi che seguono hanno soltanto valore illustrativo senza limitare in alcun modo il trovato.

ESEMPIO 1

a) Preparazione del lattice acquoso del terpolimero.

Si prepara un lattice acquoso impiegando un terpolimero etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 avente le seguenti caratteristiche: viscosità Mooney M1 (1+4) 100°C = 55; viscosità intrinseca in toluolo a 30°C = $1,61 \times 10^2$ cc/g; % in moli di propilene = 57,4; % in moli di cicloottadiene = 1,39 e privato delle impurezze capaci di deprimere la reazione di innesto per estrazione del grezzo di polimerizzazione con acetone in Kumagawa per 170 ore. 100 g di questo materiale vengono sospesi in 900 g di toluolo. Alla pasta così ottenuta si aggiungono g 12 di Fenopon CO 436⁽¹⁾, 900 g di acqua deionizzata e quindi la massa

viene sottoposta per 15 minuti all'azione di un emulsionatore meccanico Ultra Turrax⁽²⁾. Si ottiene una emulsione di aspetto omogeneo che viene liberata dal solvente organico distillando l'azeotropo toluolo-acqua dalla massa tenuta in agitazione alla pressione ridotta di 40 mmHg in atmosfera di azoto. L'emulsione acquosa viene successivamente concentrata per distillazione dell'acqua sino ad avere una emulsione avente un residuo secco del 41,5 %.

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

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

b) Polimerizzazione ad innesto.

A g 352 del lattice preparato in a) vengono aggiunti sotto agitazione g 3,45 di perossido di benzoile impastati con g 1,42 di Fenopon CO 436 e dispersi in g 20 di acqua. Alla massa in agitazione vengono successivamente aggiunti g 1,42 di sodio esametafosfato disciolti in 20 g di acqua e g 37,5 di una miscela costituita dall'80 % di acido acrilico e del 20 % di acido metacrilico disciolto in 66g di acqua deionizzata. La miscela viene posta in un reattore a quattro colli munito di agitatore, refrigerante a ricadere, gorgogliatore. Si elimina l'aria facendo gorgo-

gliare azoto attraverso la massa in agitazione e il pallone viene posto in un bagno termostato a 85°C, mantenendo la massa in continua agitazione e sotto atmosfera di gas inerte. Dopo 6 ore la polimerizzazione è completa. Si scaricano 501 g di lattice da cui per filtrazione si separano g 4 di materiale coagulato. Il lattice si presenta fluido e di aspetto omogeneo ed ha un residuo secco del 37%. g 10 di lattice vengono coagulati in acetone e il precipitato lavato a caldo con acqua fino ad eliminazione degli omopolimeri liberi. La quantità di acido legata chimicamente al polimero, determinata per salificazione con potassa alcoolica del residuo all'estrazione acquosa è del 9,2%.

ESEMPIO 2

A g 67 del lattice preparato nell'esempio 1 a) e avente un residuo secco del 41,5 %, vengono aggiunti tenendo la massa in agitazione g 0,61 di perossido di benzoile impastato con 0,5 g di Fenopon CO 436 e dispersi in 5 g di H₂O. Successivamente si aggiunge g 0,21 di sodio esametafosfato in 5 g d'acqua e g 5 di acido crotonico in 39 g 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 bagno termostato a 95°C mantenendo la massa in agitazione e in atmosfera di gas inerte. Dopo 6 ore la po-

limerizzazione è completa. Si scaricano 122 g di lattice fluido ed omogeneo avente un residuo secco del 27,8%. g 10 di lattice vengono coagulati in acetone e il precipitato lavato abbondantemente con acqua fino ad eliminare l'acido libero. La quantità di acido crotonico legata chimicamente al polimero, determinata per salificazione con potassa alcolica del residuo all'estrazione acquosa è del 4%.

ESEMPIO 3

Operando come nell'esempio 1 a) ed impiegando lo stesso terpolimero definito nell'esempio 1 a) estratto con acetone si prepara un lattice acquoso avente un residuo secco del 45,5%. A g 140 di questo lattice vengono aggiunti tenendo la massa in agitazione g 1,22 di perossido di benzole impastato con g 0,6 di Fenopon CO 436 e disciolti in 10 g di acqua.

Successivamente vengono aggiunti, sempre sotto agitazione, rispettivamente g 0,6 di sodicesametafosfato sciolti in 10g di acqua e g 12,5 di acido metacrilico glaciale distillato di fresco disciolto in 36 g di acqua deionizzata. La miscela viene posta in un reattore a quattro colli munita di agitatore, refrigerante a ricadere, gorgogliatore. Si elimina l'aria

facendo gorgogliare azoto attraverso la massa e il pallone viene posto in un bagno termostato a 95°C mantenendo la massa in continua agitazione e in atmosfera di gas inerte. Dopo 6 ore la polimerizzazione è completa. Si scaricano g 210 di lattice da cui per

filtrazione si separano g 1,5 di materiale coagulato. Il lattice innestato ha un aspetto fluido ed omogeneo e presenta un residuo secco del 37 %.

g 10 di lattice vengono coagulati in acetone e il precipitato lavato a caldo con acqua fino ad eliminazione dell'acido polimetacrilico libero. La quantità di acido metacrilico legato chimicamente al polimero determinato per salificazione con potassa alcoolica del residuo all'estrazione acquosa è del 12,2 %.

ESEMPIO 4

Operando come nell'esempio 1 a) si prepara un lattice acquoso avente un residuo secco del 41,5 % impiegando un terpolimero etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 privato delle impurezze capaci di deprimere la reazione di innesto per estrazione del grezzo di polimerizzazione con acetone in Kumagawa per 170 ore ed avente le seguenti caratteristiche: viscosità Mooney M1 (1+4) 100°C = 27; viscosità intrinseca in toluolo a 30° = $1,38 \times 10^2$ cc/g; % in moli di propilene = 47,9; % in moli di cicloottadiene-1,5 = 1,08. A g 360 di questo lattice vengono aggiunti, tenendo la massa in agitazione, g 3,2 di perossido di benzoile impastati con g 1,6 di Fenopen CO 436 o dispersi in 32 g di acqua. Alla massa sempre in agitazione vengono successivamente aggiunti g 1,4 sodioesametafosfato in 29 g di acqua e g 28 di acido acrilico glaciale distillato di fresco e disciolto in g 44 di acqua deionizzata. La mi

scela viene posta in un reattore a quattro colli muniti di agitatore, refrigerante a ricadere 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 h la polimerizzazione è completa.

Si scaricano 499 g di lattice fluido di aspetto omogeneo avente un residuo secco del 36,5 %. 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 10,2 %. Tale prodotto può essere usato per rendere aderenti alle fibre tessili cellulose, ad esempio quelle usate per la fabbricazione dei pneumatici, gli elastomeri olefinici saturi od a bassa insaturazione che presentano di per sé incompatibilità con le fibre cellulosiche.

ESEMPIO 5

Operando come nell'esempio 1 a) si prepara un lattice acquoso impiegando un terpolimero grezzo etilene-propilene-diciclopentadiene avente una viscosità intrinseca a 30°C in toluolo di $1,61 \times 10^2$ cc/g e contenente il 48 % in moli di propilene e l'1 % in moli di diciclopentadiene.

L'emulsione viene concentrata per distillazione di toluolo

e di acqua fino ad ottenere una emulsione acquosa avente un residuo secco del 36 %.

A 230 g di questo lattice si aggiungono sotto agitazione g 1,66 di perossido di benzoile sciolti in 20 g di toluolo e quindi g 15 di acido acrilico distillato di fresco e disciolti in una soluzione di g 2 di Fenopon CO 436 in g 46 di acqua. La miscela viene posta in un pallone a quattro colli munito di agitatore refrigerante e gorgogliatore. Si elimina l'aria facendo passare azoto attraverso la massa e si immerge il pallone in un bagno termostato a 85°C mantenendo la massa in continua agitazione e in atmosfera di gas inerte. Dopo 6 ore la polimerizzazione è completa. Si scaricano g 314 di lattice da cui per filtrazione vengono separati g 1,5 di prodotto coagulato.

Il lattice si presenta fluido ed omogeneo ed ha un residuo secco del 31,5 %.

Per evaporazione dell'acqua si ottengono films continui elastici, aderenti fortemente al supporto di vetro. Le proprietà meccaniche del film sono: carico di rottura = 54,15 kg/cm²

allungamento a rottura = 385 %

g 10 di lattice vengono coagulati in acetone ed il coagulato viene lavato con acqua fino ad eliminazione dell'acido poliacrilico omopolimero. La quantità di acido acrilico legata chimicamente al polimero determinata per salificazione con potassa alcoolica del residuo all'estrazione acquosa è del

12,6 %.

ESEMPIO 6.

Operando come nell'esempio 1 a) si prepara una emulsione acquosa di un terpolimero etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di $1,6 \times 10^2$ cc/g e contenente il 2,3% in moli di cicloottadiene-1,5 ed il 48 % in moli di propilene.

L'emulsione acquosa viene concentrata fino ad un residuo secco del 36 %.

A g 230 del lattice ottenuto si aggiungono g 1,66 di perossido di benzoile sciolti in g 20 di toluolo e quindi sempre tenendo in agitazione la massa g 15 di acido acrilico disciolti in una soluzione di g 2 di Fenopon CO 436 in g 46 di acqua.

La miscela viene posta in un pallone a quattro colli munito di refrigerante agitatore 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 ore la polimerizzazione è completa. Si scaricano g 314,5 di lattice da cui per filtrazione vengono separati g 1,5 di grumo e g 313 di lattice di aspetto omogeneo avente un residuo secco del 31,4 %.

10 grammi di lattice vengono coagulati con acetone e il precipitato viene lavato con acqua fino ad eliminare l'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 2,6 %.

1 grammo del materiale residuo all'estrazione acquosa trattato per 5 ore con 500 g di toluolo all'ebollizione fornisce geli insolubili in toluolo che dopo essiccamento rappresentano l'85 % del materiale iniziale.

97 grammi del lattice di terpolimero etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 innestato con acido acrilico vengono miscelati con g 153 di una soluzione avente la seguente composizione e lasciata maturare un'ora prima dell'impiego.

| | | | | | |
|---------------|------|-------|--|---|-------|
| Resorcina | 11 g | | | | |
| | | | | $\frac{\text{moli resorcina}}{\text{moli formaldeide}}$ | = 0,5 |
| Formaldeide | 35 % | 17 g | | | |
| Acqua | | 124 g | | | |
| Soda caustica | 30% | 1 g | | | |

Dopo un tempo di maturazione di 72 ore si immerge nella miscela adesiva preparata 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 sul tessuto è del 5 %.

Il tessuto trattato viene posto fra due strati di mescola a base di terpolimero etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 avente 48 % in moli di propilene, 2,3 % in moli di cicloottadiene-1,5 ed una viscosità Mooney ML (1+4) 100°C = 27,5.

La mescola ha la seguente composizione:

| Terpolimero | 100 | parti | in | peso |
|-------------------------------|-----|-------|----|------|
| Nerofumo HAF | 50 | '' | '' | '' |
| Ossido di zinco | 3 | '' | '' | '' |
| Acido stearico | 0,5 | '' | '' | '' |
| Fenil-beta-naftilamina | | '' | '' | '' |
| Tetrametiltiuramedisolfuro | 1 | '' | '' | '' |
| Mercapto-benzotiazoldisolfuro | 1 | '' | '' | '' |
| Zolfo | 2 | '' | '' | '' |

Il sistema tessuto miscela viene vulcanizzato tenendolo a 150°C per 50 minuti sotto pressa alla pressione di 40 kg/cm².

Il valore dell'adesione è di 5 kg/cm a 25°C.

RIVENDICAZIONI

- 1) Lattici acquosi di copolimeri ad innesto di un monomero vinilico o vinilidenico acido solubile in acqua su di un terpolimero olefinico a bassa insaturazione contenenti un tensioattivo anionico.
- 2) Lattici acquosi secondo la rivendicazione 1, in cui il monomero vinilico o vinilidenico innestato è scelto dal gruppo comprendente acido acrilico, acido metacrilico, i loro esteri alchilici, miscele di acido acrilico e metacrilico, miscele dell'acido acrilico con un suo estere alchilico, miscele dell'acido metacrilico con un suo estere alchilico, acido sorbico, acido muconico, acido crotonico e i loro esteri alchilici.
- 3) Lattici acquosi secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui

il terpolimero innestato ha un contenuto di catene polimeriche del monomero vinilico o vinilidenico acido compreso tra 0,1 e 40 parti in peso per 100 parti di terpolimero.

4) Lattici secondo quanto descritto ed esemplificato.

5) Procedimento per la preparazione di lattici acquosi di polimeri ad innesto, caratterizzato dal fatto che un terpolimero definito a bassa insaturazione in emulsione acquosa con un tensioattivo anionico si sottopone ad una polimerizzazione ad innesto con un monomero vinilico o vinilidenico acido solubile in acqua, in presenza di un iniziatore radicalico miscelato o meno con un tensioattivo anionico.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il monomero vinilico o vinilidenico acido solubile in acqua è scelto dal gruppo comprendente acido acrilico, acido metacrilico, gli esteri alchilici dell'acido acrilico, gli esteri alchilici dell'acido metacrilico, miscele di acido acrilico e acido metacrilico, miscele di acido acrilico con un suo estere alchilico, miscele di acido metacrilico con un suo estere alchilico, acido sorbico, acido muconico, acido crotonico e i loro esteri alchilici.

7) Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 6, in cui i monomeri vinilici o vinilidenici solubili in acqua vengono impiegati in quantità comprese tra 1 e 50 parti in peso per 100 parti di terpolimero.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni 5-7, in cui l'iniziatore

ziatore radicalico viene impiegato in quantità da 0,1 a 10 parti in peso, preferibilmente da 1 a 4 parti in peso per 100 parti di terpolimero.

9) Procedimento secondo le rivendicazioni 5-8, in cui l'iniziatore radicalico è un composto scelto dal gruppo comprendente perossidi organici, idroperossidi organici, diazocomposti organici, perossidi inorganici e miscele di uno dei perossidi sopra indicati con una sostanza riducente.

10) Procedimento secondo le rivendicazioni 5-9, in cui l'iniziatore radicalico è impiegato in soluzione in un solvente organico.

11) Procedimento secondo le rivendicazioni 5-10, in cui il tensioattivo è impiegato in quantità uguali o minori dello iniziatore radicalico usato.

12) Procedimento secondo le rivendicazioni 5-11, in cui il terpolimero olefinico a bassa insaturazione è preferibilmente un terpolimero di etilene/propilene/cicloottadiene-1,5 o dicitlopentadiene oppure un terpolimero di etilene/buten-1/cicloottadiene-1,5 o dicitlopentadiene, aventi un contenuto in etilene dal 20 all'80 % in moli e in diene dall'1 al 20 % in moli, ed un peso molecolare compreso tra 50.000 e 500.000.

13) Procedimento secondo quanto descritto e rivendicato.

14) Films flessibili ottenuti per essiccamento dei lattici definiti nelle rivendicazioni 1-4.

15) Una composizione adesiva formata da una dispersione acquosa di una resina fenolo-aldeide e di un lattice come definito nelle rivendicazioni 1-4, detta dispersione essendo stata maturata per 10-80 ore prima dell'uso.

16) Procedimento per l'attacco adesivo alle fibre naturali e sintetiche dei terpolimeri elastomerici olefinici a bassa insaturazione costituiti da etilene/propilene/diene ciclico o aciclico, 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 acquoso stabile di un terpolimero di etilene/propilene/diene ciclico o aciclico che è stato 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, quindi sulla fibra così pretrattata si applica uno strato di una miscela contenente un terpolimero di etilene/propilene/diene ciclico o aciclico, agenti di vulcanizzazione, una carica rinforzante ed infine si vulcanizza il tutto riscaldando a 110°-220°C, preferibilmente a 140°-180°C.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il monomero innestato è un monomero vinilico o vinilidenico acido solubile in acqua ed è scelto dal gruppo comprendente acido acrilico, acido metacrilico, gli esteri alchilici dell'acido acrilico, gli esteri alchilici dell'acido metacri

lico, miscele di acido acrilico e acido metacrilico, miscele di acido acrilico con un suo estere alchilico, miscele di acido metacrilico con un suo estere alchilico, acido sorbico, acido muconico, acido crotonico e i loro esteri alchilici.

18) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17, in cui la fibra è costituita da rayon.

19) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17, in cui la fibra è costituita da una poliammide (nylon).

20) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17, in cui la fibra è di cotone.

21) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17, in cui la fibra è costituita da terylene.

Milano,

DP/ga