

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 —  
 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
 —  
 SERVICE  
 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 1.298

N° 1.426.420

Classification internationale **PARIS C 33 f — D 06 m**



**Latex de copolymères greffés de monomères acides de vinyle ou vinylidène sur des polymères d'oléfines et procédé de préparation de ces latex.** (Invention : Giulio NATTA, Febo SEVERINI, Augusto PORTOLANI et Carlo TAVAZZANI.)

Société dite : MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA résidant en Italie.

**Demandé le 8 janvier 1965, à 14<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 20 décembre 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 5 de 1966.)

(2 demandes de brevets déposées en Italie les 9 janvier 1964, sous le n° 334/1964, et 14 décembre 1964, sous le n° 26.534/1964, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des latex aqueux de copolymères greffés de monomères acides de vinyle ou de vinylidène sur des copolymères et des terpolymères d'oléfines ainsi qu'un procédé pour la préparation de ces latex. Elle concerne aussi diverses applications de ces latex, plus particulièrement en vue de la liaison de polymères élastomères de l'éthylène avec des  $\alpha$ -oléfines et éventuellement avec un diène cyclique ou acyclique, à un substrat constitué par des fibres naturelles ou synthétiques, à des surfaces métalliques superficiellement oxydées et à des fibres de verre, ainsi qu'aux articles façonnés obtenus de ces matières.

On sait que dans la technique usuelle de préparation de composés greffés en émulsion de caoutchoucs naturels ou synthétiques, les monomères à greffer doivent être propres à faire gonfler le caoutchouc utilisé. On sait aussi qu'en cas d'utilisation d'une grande quantité de savon, les monomères tendent à polymériser, ce qui conduit à la formation d'homopolymères.

La demanderesse a maintenant trouvé de façon inattendue que les monomères acides hydrosolubles peuvent être copolymérisés en présence d'une émulsion aqueuse d'un copolymère saturé d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine ou d'un terpolymère à faible insaturation et être greffés sur ces copolymères ou terpolymères malgré l'utilisation des grandes quantités d'agents surfactifs qui doivent être présentes pour permettre la préparation de l'émulsion du terpolymère d'oléfine à greffer.

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de latex aqueux de copolymères greffés, caractérisé par le fait qu'un copolymère saturé amorphe d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine ou un terpolymère d'oléfine à faible insaturation, en émulsion aqueuse avec un agent surfactif anionique, est

soumis à une polymérisation par greffe avec un monomère acide hydrosoluble de vinyle ou de vinylidène, en présence d'un initiateur à radicaux qui est éventuellement mélangé avec un agent surfactif anionique.

D'autres objets de l'invention sont les latex aqueux des copolymères greffés ci-dessus ainsi que diverses applications de ces latex.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour lier des copolymères ou terpolymères élastomères d'oléfines à un substrat non compatible, tel qu'une fibre naturelle ou synthétique, par application des latex aqueux ci-dessus et covulcanisation subséquente.

L'invention a également pour objet les articles vulcanisés résultant de la liaison par vulcanisation dans laquelle on utilise les latex ci-dessus.

Parmi les monomères hydrosolubles de vinyle ou de vinylidène qui sont propres à être greffés en émulsion aqueuse suivant la présente invention, on peut mentionner par exemple les suivants : l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, leurs esters alcoylliques, des mélanges d'acide acrylique et d'acide méthacrylique, des mélanges d'acide acrylique ou méthacrylique avec leurs esters alcoylliques, l'acide sorbique, l'acide muconique, l'acide crotonique et leurs esters alcoylliques.

On utilise ces monomères hydrosolubles de vinyle ou de vinylidène en des quantités comprises entre 1 et 50 parties en poids pour 100 parties en poids du copolymère ou du terpolymère présent dans l'émulsion aqueuse.

La quantité de monomère à greffer peut être ajoutée en une seule fois ou par portions successives pendant la réaction. On peut aussi utiliser des mélanges de différents monomères.

Pour la polymérisation par greffe, on peut utiliser

des initiateurs propres à fournir des radicaux libres, tels que par exemple : les peroxydes et hydroperoxydes organiques, les composés organiques diazoïques tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de p. chlorobenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-tert-butyle, l'hydroperoxyde de cumène, le diazobutyronitrile, le diazoaminobenzène etc. On peut aussi utiliser des peroxydes mixtes tels que le peroxyde d'acétylbenzoyle, ou des peroxydes minéraux tels que par exemple le persulfate de potassium ou d'ammonium et l'eau oxygénée.

Comme initiateurs, on peut utiliser aussi des mélanges oxyréducteurs consistant en peroxydes pris parmi ceux énumérés ci-dessus et en un agent réducteur tel que par exemple le sulfate ferreux, l'acétylacétonate de fer, la polyéthylène-amine, etc.

L'utilisation de mélanges oxyréducteurs permet d'effectuer la réaction de greffe à des températures inférieures à celles qui peuvent être employées avec des peroxydes organiques solubles.

On utilise l'initiateur en quantités comprises entre 0,1 et 10 parties en poids, de préférence entre 1 et 4 parties en poids, pour 100 parties en poids de polymère ou de terpolymère.

L'initiateur doit être dispersé dans l'émulsion à laquelle il peut être ajouté par exemple en solution dans un solvant organique tel que par exemple le toluène, le benzène, le phtalate de diméthyle, ou dans le monomère même qu'il s'agit de greffer. L'initiateur peut être mélangé avec un agent surfactif anionique que l'on utilise en quantités égales ou inférieures à la quantité de l'initiateur à radicaux utilisés.

On prépare les copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine et les terpolymères à faible insaturation en utilisant des systèmes catalytiques solubles ou dispersés dans des hydrocarbures et consistant en un composé de métal de transition, particulièrement de vanadium, et un composé organométallique d'aluminium. Comme exemples de composants catalytiques utilisés de préférence, on peut indiquer d'une part le tétrachlorure, l'oxychlorure et l'acétylacétonate de vanadium, d'autre part le triéthylaluminium, le tri-tert. butylaluminium et le monochlorure de diéthyl-aluminium.

Parmi les copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine, on préfère les copolymères d'éthylène avec le propylène et le butène.1 ayant une teneur en éthylène comprise entre 20 et 80 % en moles et un poids moléculaire compris entre 50 000 et 500 000.

Les terpolymères d'oléfine à faible insaturation que l'on greffe sont les terpolymères éthylène/ $\alpha$ -oléfine/diène cyclique ou acyclique à doubles liaisons conjuguées ou non conjuguées.

Particulièrement préférables sont les terpolymères éthylène/propylène/cyclooctadiène.1.5 et éthylène/propylène/dicyclopentadiène. On peut aussi utiliser des terpolymères dans lesquels l'oléfine

est le butène.1 ou le pentène.1 et dans lesquels le diène est pris parmi le butadiène, l'isoprène et l'hexadiène.1.4.

Ces terpolymères se caractérisent par la présence de 0,05 à 1 double liaison par 100 atomes de carbone ou par une teneur en diène comprise entre 1 et 20 % en moles, par une teneur en éthylène comprise entre 20 et 80 % en moles et par un poids moléculaire compris entre 50 000 et 500 000.

Afin d'obtenir des taux de greffe élevés, il faut utiliser des terpolymères exempts de substances qui seraient susceptibles de gêner ou de limiter la réaction de greffe, par exemple d'antioxydants et des petites quantités de dioléfines ou d'oligomères riches en dioléfines qui sont quelquefois présentes dans les produits bruts de polymérisation.

A cet effet, on peut obtenir des matières propres à la préparation des copolymères greffés, par exemple au laboratoire, en extrayant les produits bruts de polymérisation avec de l'acétone dans un extracteur Kumagawa.

On prépare un latex aqueux en utilisant un copolymère ou un terpolymère (brut ou lavé à l'acétone); on ajoute à ce latex, tout en maintenant la masse en agitation, le monomère ou le mélange de monomères à greffer, puis l'initiateur à radicaux, mélangé ou non avec un agent surfactif anionique.

Des agents surfactifs anioniques propres à la préparation du latex sont : le sel d'ammonium ou le sulfate d'un alcoylphénol polyéthylène-oxyéthanol, le lauryl-sulfate de sodium, les oléates, palmitates et stéarates de sodium et de potassium.

On prépare comme suit le latex aqueux du copolymère d' $\alpha$ -oléfine et d'éthylène : on prend une pâte à 1-30 % en poids d'un copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine et on l'émulsifie dans un solvant hydrocarbure avec une solution de 1 à 30 parties en poids d'un agent surfactif anionique pour 100 parties de copolymère, dans une quantité d'eau égale ou inférieure au poids du solvant hydrocarbure.

On élimine le solvant hydrocarbure de l'émulsion obtenue en distillant sous pression réduite. On concentre ensuite à nouveau l'émulsion aqueuse par distillation sous pression réduite, jusqu'à une teneur en matière sèche de 25 à 50 %, de préférence de 40 à 45 %.

Si nécessaire, cette émulsion concentrée peut être stabilisée par l'addition d'un sel minéral de phosphore tel que le phosphate de sodium, des polyphosphates etc., afin d'éviter la formation de grumeaux. On effectue ensuite la polymérisation à greffe sur le copolymère en émulsion en chauffant à une température comprise entre 25 et 150 °C l'émulsion aqueuse concentrée du copolymère contenant le monomère acide de vinyle ou de vinylidène à greffer ainsi qu'un initiateur à radicaux organique ou inorganique.

Quand la polymérisation est terminée, on retire

de l'appareil des latex fluides et homogènes qui présentent une grande stabilité.

Le copolymère greffé ainsi obtenu a une teneur de 0,1 à 40 % en chaînes polymères du monomère acide de vinyle ou de vinylidène. Du point de vue de l'adhésion, les meilleurs résultats sont obtenus quand on utilise des latex de copolymère contenant de 2 à 25 % de polymère acide greffé.

Le produit greffé comprend en majeure partie des chaînes polymères qui ont été formées par polymérisation du monomère polaire greffé sur les chaînes de terpolymère, de façon prépondérante dans les positions où des radicaux libres sont formés par transfert de chaîne (atomes de carbone tertiaire ou groupements insaturés).

Le produit brut contient en outre une certaine quantité d'homopolymère polaire libre dont la formation est due aux radicaux libres à faible poids moléculaire qui proviennent de la dégradation homolytique de l'initiateur à radicaux, tandis que les radicaux libres à poids moléculaire élevé qui sont liés à la chaîne du polymère sont en majeure partie utilisés pour la réaction de greffe et très peu seulement pour la réticulation des chaînes. Le produit greffé brut consiste par conséquent en molécules greffées formées par des chaînes de polymère polaire greffées sur les chaînes de copolymère ou de terpolymère, en un homopolymère polaire non greffé et éventuellement en de petites quantités de copolymère ou terpolymère n'ayant pas réagi.

Les latex aqueux des copolymères greffés se présentent comme des matières fluides et homogènes qui ont une grande stabilité mécanique.

Les latex aqueux préparés suivant le procédé de la présente invention donnent, par séchage, des pellicules flexibles qui sont propres à adhérer sur divers supports, ce qui rend ces matières utilisables dans le domaine des peintures à l'eau.

La faculté des groupes carboxyle de réagir avec des substances polybasiques, telles que par exemple les polyamines, les oxydes métalliques polyvalents etc., avec réticulation de la matière, permet d'obtenir à partir des latex des pellicules qui ont de bonnes propriétés élastomères, une grande résistance aux solvants et la faculté d'adhérer fortement sur des surfaces polaires de verre ou de métaux ou sur des fibres naturelles et synthétiques.

Les caractéristiques d'adhésivité des pellicules obtenues à partir des latex préparés suivant le procédé de la présente invention permettent de les utiliser pour réaliser une adhésion par contact entre des surfaces ayant des caractéristiques similaires ou différentes, par exemple pour faire adhérer des élastomères hydrocarbonés d'oléfines (comme le copolymère éthylène/ $\alpha$ -oléfine ou le terpolymère utilisé pour la greffe) à des fibres naturelles ou synthétiques, pour faire adhérer du bois sur du métal, pour obte-

nir des tissus non tissés et dans la technique du cuir synthétique.

Le caractère non collant de la pellicule obtenue par l'évaporation de l'eau permet d'utiliser les latex comme agents auxiliaires dans la fabrication des textiles, par exemple comme agents d'imperméabilisation, pour le finissage des tissus n'ayant pas besoin de repassage et comme résines destinées à la fabrication de tissus infroissables. On peut les utiliser en outre dans l'industrie du papier pour le traitement superficiel du produit fabriqué.

Dans la fabrication d'articles qui consistent en une couche caoutchouteuse et une couche consistant en fibres celluloseuses, il est extrêmement important de réaliser une liaison particulièrement solide même dans les conditions de chauffage les plus sévères (par exemple celles résultant de charges dynamiques).

Comme on le sait, de tels problèmes se présentent par exemple dans la fabrication des bandages pneumatiques, des courroies transporteuses, des courroies de transmission et des tissus caoutchoutés.

Le problème de l'adhésion entre des copolymères d'oléfines et des fibres textiles a déjà été résolu par l'utilisation comme adhésifs de solutions dans des solvants organiques contenant des copolymères éthylène-propylène qui sont chlorosulfonés ou greffés avec l'acide maléique et qui sont propres à adhérer aussi bien à la fibre, particulièrement lorsqu'elle a été traitée par des résines phénoliques usuelles, qu'à la couche élastomère telle qu'elle est, c'est-à-dire sans modification.

Bien que ces procédés aient donné des résultats satisfaisants, il était très désirable de travailler en présence d'un mélange aqueux, au lieu des solutions organiques qui sont souvent dangereuses en raison de leur inflammabilité, de leur volatilité et du risque de formation de mélanges explosifs avec l'air.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'une liaison par adhésion très satisfaisante peut être réalisée en utilisant une dispersion aqueuse, exempte de solvant, d'une résine phénol-aldéhyde et d'un latex aqueux stable d'un polymère élastomère d'éthylène greffé avec un monomère de vinyle ou de vinylidène ayant un groupe acide et contenant un agent surfactif anionique, cette dispersion ayant subi un vieillissement de dix à quatre-vingts heures avant son utilisation.

Suivant ce procédé pour lier des polymères élastomères d'éthylène à un substrat non compatible tel qu'une fibre naturelle ou synthétique, on traite cette fibre d'abord par une dispersion aqueuse consistant en une résine phénol-aldéhyde et un latex aqueux stable d'un polymère élastomère d'éthylène greffé avec un monomère de vinyle ou de vinylidène ayant un groupe acide et contenant un agent surfactif anionique, laquelle dispersion a été soumise à un vieillissement de dix à quatre-vingts heures

avant d'être utilisée, puis on applique sur la fibre ainsi traitée une couche consistant en un mélange qui contient le polymère élastomère d'éthylène, des agents de vulcanisation et une charge de renforcement, et on vulcanise finalement le tout par chauffage à 110-220 °C, de préférence à 140-180 °C.

Pour préparer la dispersion aqueuse, on mélange le latex de polymère greffé avec une solution aqueuse d'un phénol polyvalent et d'un aldéhyde.

Le rapport entre les quantités de polymère greffé et de mélange de phénol polyvalent et de formaldéhyde peut varier entre de larges limites, par exemple entre 0,1 : 1 et 1 : 1 en poids.

Les mélanges de phénol polyvalent et de formaldéhyde contiennent ces substances dans des rapports variables entre 0,1 : 1 et 1 : 1 en poids.

Comme phénol polyvalent, on utilise de préférence le résorcinol et comme aldéhyde le formaldéhyde.

Comme la polymérisation par greffe peut se produire aussi par réticulation du polymère d'oléfine utilisé lui-même, on peut, si nécessaire, réduire ce phénomène en ajoutant au latex initial, ensemble avec le monomère et l'initiateur, une substance propre à agir comme transfert de chaîne, telle qu'un hydrocarbure halogéné ou non, par exemple le tétrachlorure de carbone, le tétrabromure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le tétrahydronaphtalène, le cumène et d'autres, en proportions de 2 à 20 parties pour 100 parties du copolymère présent dans le latex.

Quand on utilise ces substances organiques, on les élimine du latex à la fin de la polymérisation par greffe, en le distillant sous pression réduite.

Le latex aqueux du polymère greffé est stable et peut être conservé pendant des mois sans s'altérer.

Quand on ajoute au latex de polymère greffé la solution de résine résorcinol-formaldéhyde, le temps de maturation de cette résine en présence du latex est d'une importance particulière quand on veut obtenir de bons résultats finals quand à l'adhésion.

La demanderesse a trouvé que les meilleures valeurs d'adhésion entre les fibres traitées par la suspension et le polymère, particulièrement quand le traitement se fait à chaud, sont obtenues quand la suspension est soumise à une maturation de dix à quatre-vingts heures, de préférence de cinquante-cinq à soixante-dix heures. Des temps de maturation plus longs causent la formation de gels.

On traite les fibres ou les tissus par la dispersion adhésive finale suivant les techniques usuelles, par exemple par immersion, étalément, friction, etc., puis on laisse sécher les fibres ainsi traitées jusqu'à poids constant.

Les fibres sont ensuite mises en contact, par les procédés connus les plus usuels dans cette technique, avec le mélange à base de copolymère ou terpolymère contenant des agents de vulcanisation, c'est-à-

dire un peroxyde organique comme générateur de radicaux libres et un accepteur de radicaux libres tel que le soufre, éventuellement des charges de renforcement et des additifs. Quand on utilise le terpolymère, on peut utiliser aussi des agents de vulcanisation à base de soufre et d'accélérateurs.

On soumet ensuite toute la masse à la vulcanisation dans une presse, à une température de 110 à 220 °C, de préférence de 140 à 180 °C, suivant les procédés connus.

Sur la matière obtenue, on effectue l'essai de pelage suivant la norme ASTM D-1876-61T pour évaluer l'adhésion entre le tissu et le caoutchouc.

L'adhésion que l'on obtient quand on opère suivant la présente invention est bonne à la température ambiante et, ce qui est plus important, elle atteint des valeurs encore très satisfaisantes à des températures plus élevées (90 °C).

La charge de renforcement pour le copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine et pour le terpolymère peut appartenir à n'importe quel type de noir de carbone ou de charge minérale.

Dans la vulcanisation, on utilise le peroxyde organique en proportion de 0,1 à 10 parties en poids pour 100 parties de copolymère ou de terpolymère et on utilise le soufre en une quantité qui est inférieure à la moitié de la quantité en poids du peroxyde utilisé.

Les essais d'adhésion avec des tissus de rayonne ont été effectués en utilisant des carrés de rayonne commerciaux comprenant 12 mailles par centimètre et faits en cordons d'un diamètre de 0,65 mm.

L'invention sera illustrée par les exemples ci-après, qui n'en limitent pas la portée; les modifications qui peuvent être apportées aux modes de réalisation décrits sont aussi couverts par la protection de l'invention.

*Exemple 1.* — a. Préparation du latex aqueux de copolymère :

On prend 100 g d'un copolymère éthylène-propylène ayant une viscosité intrinsèque de  $1,96 \times 10^2$  cm<sup>3</sup>/g déterminé dans le toluène à 30 °C et contenant 62 % en moles de propylène et on les mélange avec 900 g de toluène. A la pâte ainsi obtenue, on ajoute 12 g de « Phenopon Co 436 » et 900 g d'eau (Phenopon Co 436 est une dénomination commerciale du sel d'ammonium du sulfate d'un alcoyl-phénol-polyéthylène-oxyéthanol, d'une teneur de 55 % en substance active). On soumet ensuite la masse pendant quinze minutes à l'action d'un diffuseur mécanique « Ultra Turrax » (dénomination commerciale d'un diffuseur mécanique fabriqué par la Société Janke Kunkel K. G.). On obtient une émulsion d'aspect homogène, dont on élimine le solvant en distillant le mélange azéotrope de toluène et d'eau de la masse maintenue en agitation sous une pression réduite de 40 mm Hg sous atmosphère d'azote.

On concentre ensuite l'émulsion aqueuse par distillation de l'eau sous pression réduite, jusqu'à un résidu sec de 37 %.

**b. Polymérisation par greffe :**

On prend 170 g du latex préparé suivant *a.* et on les ajoute sous agitation à 1,35 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 1,3 g de « Phenopon Co 436 » et dispersé dans 14 g d'eau. A la masse maintenue sous agitation, on ajoute ensuite lentement 12,1 g d'acide acrylique glacé fraîchement distillé et dissous dans 14 g d'eau désionisée. On place le mélange dans un réacteur à quatre cols muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain à 85 °C, tout en maintenant la masse sous agitation dans une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée. On décharge 212 g d'un latex liquide, dont on sépare par filtrage 3 g de grumeaux et 209 g

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	68 g
Eau.....	100 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g

Le rapport du poids de la matière solide contenue dans la solution et celui de la matière solide contenue dans le latex est de 0,87 : 1.

Au bout d'une maturation de soixante-douze heures, on plonge le carré de tissu de rayonne dans le mélange adhésif préparé et on le sèche ensuite en évaporant l'eau dans un four à 80 °C.

La quantité totale d'adhésif sec fixé sur le tissu est de 5 %.

On place le tissu traité entre deux couches d'un mélange à base de copolymère éthylène-propylène ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Copolymère éthylène-propylène viscosité Mooney ML (1 + 4) 100° C = 20; teneur en propylène 62 % en moles.....	100
Noir de carbone ISAF.....	50
Soufre.....	0,3
Peroxyde de dicumyle à 100 %.....	4

On vulcanise l'ensemble du tissu et du mélange pendant trente minutes dans une presse sous une

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	17 g
Eau.....	100 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g

Au mélange de latex et de solution résorcinol-formaldéhyde, on ajoute 42,2 g d'eau.

Le rapport entre le poids de la matière solide

d'un latex présentant un aspect homogène et contenant 35 % de résidu sec.

On fait coaguler 10 g de latex avec de l'acétone et on lave le précipité à l'eau jusqu'à ce que l'acide polyacrylique libre soit éliminé. La quantité d'acide acrylique chimiquement lié au polymère, que l'on détermine par salification du résidu à la potasse alcoolique, après extraction à l'eau, est de 10,6 %.

On prend 1 g du résidu après extraction à l'eau, on le traite pendant cinq heures avec 500 g de toluène bouillant et on obtient des gels insolubles qui, après séchage, équivalent à 50 % de la matière initiale.

**c. Préparation d'un mélange adhésif en utilisant un copolymère greffé et essais d'adhésion de ce mélange adhésif :**

On prend 83 g de latex d'un copolymère éthylène-propylène greffé avec l'acide acrylique, préparé suivant l'exemple 1*b.*, et on les mélange avec 129 g d'une solution de la composition suivante, qui a été soumise au vieillissement pendant une heure avant d'être utilisée :

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,125.$$

pression de 40 kg/cm<sup>2</sup> et à la température de 140 °C. Les valeurs d'adhésion aux différentes températures sont les suivantes :

Température °C	Essai de pelage, solidité de la liaison
	kg/cm
20.....	6,3
40.....	4,3
60.....	3,8
90.....	4,0

**d. Exemple de comparaison :** Préparation d'un mélange adhésif en utilisant un copolymère non greffé et essai d'adhésion de ce mélange adhésif.

On prend 79 g du latex préparé suivant l'exemple 1*a.* consistant en une émulsion de copolymère éthylène-propylène tel quel et on les mélange avec 129 g d'une solution ayant la composition suivante, qui a été laissée au repos pendant une heure avant d'être utilisée :

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,5.$$

contenue dans la solution et celui de la matière solide contenue dans le latex est de 0,59 : 1

Au bout d'un temps de maturation de quarante

huit heures, on plonge le carré de tissu de rayonne dans le mélange adhésif, puis on le sèche dans un four à 80 °C par évaporation de l'eau.

La quantité totale de l'adhésif sec déposée est de 5 %.

On place le tissu traité entre deux couches d'un mélange à base de copolymère éthylène-propylène ayant la composition suivante :

(Voir composition, colonne ci-contre)

On vulcanise l'ensemble du tissu et du mélange dans une presse pendant trente minutes à une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup>, à la température de 140 °C. La valeur d'adhésion est de 0,8 kg/cm à 23 °C.

Exemple 2. — On prend 83 g de latex d'un copo-

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	17 g
Eau.....	100 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g

Au mélange de latex et de solution résorcinol-formaldéhyde, on ajoute 37,7 g d'eau.

Le rapport entre le poids de la matière solide contenue dans la solution résorcinol-formaldéhyde et celui de la matière solide contenue dans le latex est de 0,59 : 1.

Après différents temps de maturation, on plonge le carré de tissu dans le mélange adhésif, puis on le sèche dans un four à 80 °C en évaporant l'eau.

La quantité totale d'adhésif sec fixé sur les bandes est de 5 %.

On prépare des échantillons pour les essais d'adhésion, suivant le mode opératoire décrit dans les exemples précédents. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Temps de maturation	Température d'exécution des essais	Adhésion
heures	°C	kg/cm
0.....	20	7,2
	40	5,3
	60	3,5
	90	1,5
24.....	20	8,5
	40	5,1
	60	4,4
	90	3,2
72.....	20	9,0
	40	5,1
	60	4,5
	90	3,5

Exemple 3. — En opérant comme il a été décrit à l'exemple 1a, on prépare une émulsion aqueuse

Parties  
en poids

Copolymère éthylène-propylène : viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100 °C = 20;	100
teneur en propylène : 62 %.....	100
Noir de carbone ISAF.....	50
Soufre.....	0,3
Peroxyde de dicumyle à 100 %.....	4

l'émulsion éthylène-propylène greffé avec de l'acide acrylique, préparé suivant l'exemple 1b, et on les mélange avec 129 g d'une solution ayant la composition suivante et ayant été soumise à un vieillissement d'une heure :

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,5.$$

d'un copolymère éthylène-propylène ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans le toluène à 30 °C de  $1,73 \times 10^2$  cm<sup>3</sup>/g et contenant 50 % en moles de propylène.

On concentre l'émulsion aqueuse jusqu'à un résidu sec de 42,0 %. A 75 g du latex obtenu, on ajoute 0,3 g d'hexaméthaphosphate de sodium dissous dans 5 g d'eau et ensuite, tout en maintenant la masse en agitation, on ajoute 0,68 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 0,5 g de « Phenopon Co 436 » et dispersé dans 6 g d'eau, puis 6 g d'acide acrylique dissous dans 13 g d'eau.

On place le mélange dans un flacon à quatre cols muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on plonge le flacon dans un bain à 85 °C, tout en maintenant la masse en agitation dans une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée. On décharge 106,5 g de latex fluide qui ne contient pas de grumeaux et dont le résidu sec solide est de 36,4 %.

La proportion d'acide acrylique chimiquement lié au copolymère, déterminée par salification à la potasse alcoolique du produit coagulé débarrassé par lavage à l'eau de l'acide acrylique libre, est de 10 %.

On prend 1 g du résidu après extraction à l'eau, on le traite pendant cinq heures avec 500 g de toluène bouillant et on obtient des gels insolubles qui, après séchage, constituent 50 % de la matière initiale.

On prend 80 g du latex de copolymère éthylène-propylène greffé avec l'acide acrylique et on les mélange avec 129 g d'une solution de la composition suivante, ayant été soumise à un vieillissement d'une heure avant d'être utilisée :

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde.....	17 g
Eau.....	100 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g

Au mélange de latex et de solution résorcinol-formaldéhyde, on ajoute 41 g d'eau.

Le rapport entre le poids de la matière solide contenue dans la solution résorcinol-formaldéhyde et celui de la matière solide contenue dans le latex est de 0,59 : 1.

Après quarante-huit heures de maturation, on plonge le carré de tissu de rayonne dans le mélange adhésif, puis on le sèche en évaporant l'eau dans un four à 80 °C.

La proportion totale d'adhésif sec déposé sur les bandes est de 5 %.

On prépare des échantillons pour des essais d'adhésion suivant les exemples précédents. La valeur d'adhésion est de 7 kg/cm à 25 °C.

*Exemple 4.* — En opérant comme il a été décrit à l'exemple 1a., on prépare une émulsion aqueuse d'un copolymère éthylène-propylène ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans le toluène à 30 °C de  $1,96 \times 10^3$  cm<sup>3</sup>/g et contenant 62 % en moles de propylène.

On concentre l'émulsion aqueuse jusqu'à un résidu sec de 41,8 % par distillation de l'eau sous pression réduite.

On ajoute 75 g du latex ainsi préparé, tout en maintenant la masse en agitation, à 0,675 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 1 g de « Phenopon Co 436 » et dispersé dans 8 g d'eau.

A la masse maintenue en agitation, on ajoute ensuite lentement 4,75 g d'acide méthacrylique dissous dans 15,5 g d'eau.

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	17 g
Eau.....	100 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g

On ajoute 46 g d'eau au mélange de latex et de solution résorcinol-formaldéhyde. Le rapport entre le poids de la matière solide contenue dans la solution et celui de la matière solide contenue dans le latex est de 0,66 : 1.

Après une maturation de quarante heures, on plonge un carré de tissu de rayonne dans le mélange adhésif, puis on le sèche en évaporant l'eau dans un four à 80 °C.

La proportion totale d'adhésif déposé est de 5 %.

On place le tissu traité entre deux couches d'un mélange à base de copolymère éthylène-propylène

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,5.$$

On place le mélange dans un flacon à quatre cols muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain à 85 °C tout en maintenant la masse en agitation dans une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On décharge 105 g d'un latex fluide dont on sépare 1 g de grumeaux et 104 g de latex présentant un aspect homogène et contenant un résidu sec de 35 %.

On fait coaguler 10 g du latex par l'acétone et on lave le précipité à l'eau jusqu'à ce que l'acide polyméthacrylique libre ait été éliminé. La proportion d'acide méthacrylique chimiquement lié au copolymère utilisé, déterminée par salification à la potasse alcoolique du résidu après extraction à l'eau, est de 9,5 %.

On prend 1 g du résidu après extraction à l'eau, on le traite pendant cinq heures avec 500 g de toluène bouillant et on obtient des gels insolubles qui, après séchage, constituent 60 % de la matière initiale.

On prend 75 g du latex de copolymère éthylène-propylène greffé avec l'acide méthacrylique et on les mélange avec 129 g d'une solution de la composition suivante, ayant été soumise à un vieillissement d'une heure avant d'être utilisée :

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,5.$$

ayant les caractéristiques suivantes :

	Parties en poids
Copolymère éthylène-propylène; viscosité Mooney ML (1 + 4) 100 °C = 25; teneur en propylène : 62 % en moles..	100
Noir de carbone ISAF.....	50
Soufre.....	0,3
α,α' - bis (tert.butyl - peroxy) - diiso-propylbenzène (Peroximon) à 100 %.....	1,65

On vulcanise l'ensemble du tissu et du mélange pendant trente minutes dans une presse, sous

une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup> à la température de 140 °C.

La valeur d'adhésion est de 4,5 kg/cm à 25 °C.

*Exemple 5.* — En opérant comme il a été décrit à l'exemple 1a., on prépare une émulsion aqueuse d'un terpolymère éthylène-propylène-cyclooctadiène.1.5 ayant une viscosité intrinsèque, déterminée dans le toluène à 30 °C, de  $1,61 \times 10^2$  cm<sup>3</sup>/g et contenant 2 % en moles de cyclooctadiène.1.5 et 57 % en moles de propylène.

On concentre l'émulsion aqueuse jusqu'à un résidu sec de 36 %. A 230 g du latex obtenu, on ajoute, tout en maintenant la masse en agitation, 1,66 g de peroxyde de benzoyle dissous dans 20 g de toluène, puis 15 g d'acide acrylique dissous dans une solution de 2 g de « Phenopon Co 436 » dans 46 g d'eau. On place le mélange dans un flacon à quatre cols muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain à 85 °C tout en maintenant la masse en agi-

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	17 g
Eau.....	124 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g

Après soixante-douze heures de maturation, on plonge un carré de tissu de rayonne dans le mélange adhésif et on le sèche en faisant évaporer l'eau dans un four à 80 °C. La proportion totale d'adhésif sec déposé sur le tissu est de 5 %.

On place le tissu traité entre deux couches d'un mélange à base de terpolymère éthylène-propylène-cyclooctadiène.1.5 ayant une teneur en propylène de 40 % en moles, une teneur en cyclooctadiène.1.5 de 2,3 % en moles et d'une viscosité Mooney ML (1 + 4) 100 °C de 27,5.

Ce mélange a la composition suivante :

	Parties en poids
Terpolymère.....	100
Noir de carbone HAF.....	50
Oxyde de zinc.....	3
Acide stéarique.....	0,5
Phényl-β-naphtylamine.....	1
Disulfure de tétraméthylthiuram.....	1
Disulfure de mercaptobenzothiazol.....	1
Soufre.....	2

On vulcanise l'ensemble du tissu et du mélange dans une presse, sous une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup>, à une température de 150 °C, pendant cinquante minutes. La valeur d'adhésion est de 5 kg/cm à 25 °C.

*Exemple 6.* — En opérant comme il a été décrit à

tation dans une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée. On décharge 314,5 g d'un latex fluide dont on sépare par filtrage 1,5 g de grumeaux et 313 g d'un latex présentant un aspect homogène et contenant un résidu sec de 31,4 %.

On fait coaguler 10 g du latex par de l'acétone et on lave le précipité à l'eau jusqu'à ce que l'acide polyacrylique libre soit éliminé. La proportion d'acide acrylique chimiquement lié au terpolymère, déterminée par salfication à la potasse alcoolique du résidu après extraction à l'eau, est de 2,6 %.

On prend 1 g du résidu après extraction à l'eau, on le traite pendant cinq heures avec 500 g de toluène bouillant et on obtient des gels insolubles qui, après séchage, représentent 85 % de la matière initiale.

On prend 97 g du latex de terpolymère éthylène-propylène-cyclooctadiène.1.5 greffé avec l'acide acrylique et on les mélange avec 153 g d'une solution ayant la composition suivante, que l'on a soumise à un vieillissement d'une heure avant de l'utiliser :

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,5.$$

l'exemple 1a., on prépare une émulsion aqueuse d'un copolymère éthylène-propylène ayant une viscosité intrinsèque, déterminée dans le toluène à 30 °C, de  $1,37 \times 10^2$  cm<sup>3</sup>/g et contenant 50 % en moles de propylène.

On concentre l'émulsion aqueuse jusqu'à un résidu sec de 40 %.

On dissout 1,5 g d'hexamétophosphate de sodium dans 56 g d'eau et on l'ajoute à 397 g du latex préparé; ensuite, tout en maintenant la masse en agitation, on ajoute 3,45 g de peroxyde de benzoyle, 16 g d'acrylate de méthyle fraîchement distillé et 16,5 g d'acide acrylique dissous dans 50 g d'eau.

On introduit le mélange dans un flacon à quatre cols équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un dispositif de barbotage. On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on introduit le flacon dans un bain à 85 °C, tout en maintenant la masse en agitation dans une atmosphère de gaz inerte. Au bout de sept heures, la polymérisation est terminée. On décharge 540 g d'un latex légèrement fluide. Quand on le filtre, il n'y a pas de séparation de grumeaux et le latex filtré contient un résidu sec de 36,5 %.

La proportion d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle liés au copolymère, déterminée par salfication à l'hydroxyde de potassium alcoolique du produit coagulé et purifié par lavage à l'eau pour éliminer l'acide polyacrylique libre, est de 12 %, exprimée en acide acrylique.

On prend 1 g du résidu après extraction de l'eau, on le traite à la température d'ébullition pendant cinq heures avec 500 g de toluène et on obtient des gels insolubles dans le toluène qui, après séchage, représentent 71 % de la matière de départ.

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	17 g
Eau.....	100 g
Hydroxyde de sodium à 30 %.....	1 g

On ajoute 41 g d'eau au mélange de latex et de solution résorcinol-formaldéhyde.

Après soixante-dix heures de maturation, on plonge dans le mélange adhésif un carré commercial de tissu de rayonne et on le sèche ensuite par évaporation de l'eau dans un four à 80 °C. On prépare des échantillons d'essai en opérant comme il a été décrit dans les exemples précédents pour mesurer l'adhésion dont la valeur est de 7 kg/cm à 25 °C.

*Exemple 7. — a. Préparation du latex aqueux de terpolymère.*

On prépare un latex aqueux en utilisant un terpolymère éthylène/propylène/cyclooctadiène.1.5 ayant les caractéristiques suivantes :

Viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100 °C =	55;
Viscosité intrinsèque dans le toluène à 30 °C =	$1,61 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;
Teneur en propylène =	57,4 % en moles;
Teneur en cyclooctadiène =	1,39 % en moles.

Les impuretés susceptibles de gêner la réaction de greffe ont été éliminées du terpolymère en soumettant le polymérisat brut à une extraction à l'acétone dans un extracteur Kumagawa pendant cent soixante-dix heures.

On suspend 100 g de cette matière dans 900 g de toluène. A la pâte ainsi obtenue, on ajoute 12 g de « Phenopon CO 436 » et 900 g d'eau désionisée et on soumet la masse pendant quinze minutes à l'action d'un émulsificateur mécanique « Ultra Turrax ».

On obtient une émulsion d'apparence homogène de laquelle on élimine le solvant organique par distillation du mélange azéotrope toluène-eau de la masse maintenue en agitation sous la pression réduite de 40 mm Hg sous atmosphère d'azote.

On concentre ensuite l'émulsion aqueuse en chassant l'eau par distillation jusqu'à ce qu'on obtienne une émulsion contenant 41,5 % de résidu sec.

*b. Polymérisation par greffe.*

A 352 g du latex préparé selon l'exemple 7a., on ajoute 3,45 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 0,42 g de « Phenopon CO 436 » dispersé dans 20 g d'eau. On maintient la masse en agitation et on y ajoute 1,42 g d'hexaméthaphosphate de sodium

On prend 80 g du latex de copolymère éthylène-propylène greffé à l'acide acrylique et de l'acrylate de méthyle et on les mélange avec 129 g d'une solution ayant la composition suivante :

$$\frac{\text{Moles de résorcinol}}{\text{Moles de formaldéhyde}} = 0,5.$$

dissous dans 20 g d'eau, puis 37,5 g d'un mélange consistant en 80 % d'acide acrylique et 20 % d'acide méthacrylique dissous dans 60 g d'eau désionisée.

On place le mélange dans un réacteur à quatre cols muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse en agitation et on place le flacon dans un bain maintenu à 85 °C, tout en maintenant la masse en agitation continue sous une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On sort 501 g de latex dont on sépare par filtrage 4 g de matière coagulée.

Le latex est fluide, apparaît homogène et contient un résidu de 37 % de matière sèche.

On fait coaguler 10 g de ce latex dans l'acétone et on lave le précipité à l'eau chaude jusqu'à élimination des homopolymères libres.

La proportion d'acide chimiquement lié au polymère, déterminée par salfication à la potasse alcoolique du résidu préalablement extrait à l'eau, est de 9,2 %.

*Exemple 8. — A* 67 g du latex préparé suivant l'exemple 7a., contenant un résidu sec de 41,5 %, on ajoute 0,61 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 0,5 g de « Phenopon CO 436 » et dispersé dans 5 g d'eau.

On ajoute ensuite 0,21 g d'hexaméthaphosphate de sodium dans 5 g d'eau et 5 g d'acide crotonique dans 39 g d'eau désionisée.

On place le mélange dans un réacteur à quatre cols muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain maintenu à 95 °C, tout en maintenant la masse en agitation dans une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On sort 122 g d'un latex homogène contenant un résidu de matière sèche de 27,8 %.

On fait coaguler 10 g de ce latex dans l'acétone et on lave le précipité abondamment à l'eau jusqu'à ce que l'acide libre soit éliminé.

La proportion d'acide crotonique chimiquement

lié au polymère, déterminée par salification à la potasse alcoolique du résidu préalablement extrait à l'eau, s'élève à 4 %.

*Exemple 9.* — En opérant comme dans l'exemple 7a., et en utilisant le terpolymère décrit dans l'exemple 7a., extrait à l'acétone, on prépare un latex aqueux contenant un résidu de 45,5 % de matière sèche.

A 540 g de ce latex, maintenu en agitation, on ajoute 1,22 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 0,6 g de « Phenopon CO 436 » et dispersé dans 10 g d'eau.

On ajoute ensuite 0,6 g d'hexaméthaphosphate de sodium dissous dans 10 g d'eau et 12,5 g d'acide méthacrylique glacé fraîchement distillé, dissous dans 36 g d'eau désionisée.

On place le mélange dans un réacteur à quatre cols muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain maintenu à 95 °C, tout en maintenant la masse en agitation dans une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On sort 210 g d'un latex dont on sépare par filtrage 1,5 g de matière coagulée. Le latex greffé apparaît fluide et homogène et contient un résidu de 37 % de matière sèche.

On fait coaguler 10 g de ce latex dans l'acétone et on lave le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce que l'acide polyméthacrylique libre soit éliminé.

La proportion d'acide méthacrylique chimiquement lié au polymère, déterminée par salification à la potasse alcoolique du résidu préalablement extrait à l'eau, s'élève à 12,2 %.

*Exemple 10.* — En opérant comme il a été décrit à l'exemple 7a., on prépare un latex aqueux contenant un résidu sec de 41,5 % en utilisant un terpolymère éthylène/propylène/cyclooctadiène.1.5 débarrassé des impuretés susceptibles de gêner la réaction de greffe par extraction du polymérisat brut à l'acétone dans un extracteur Kumagawa pendant cent soixante-dix heures, ce latex ayant les caractéristiques suivantes :

Viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100 °C = 27;  
Viscosité intrinsèque (dans le toluène à 30 °C) =  
 $1,38 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  
Teneur en propylène = 47,9 % en moles;  
Teneur en cyclooctadiène.1.5 = 1,08 % en moles.

A 360 g de ce latex, dont la masse est maintenue en agitation, on ajoute 3,2 g de peroxyde de benzoyle mélangé avec 1,6 g de « Phenopon CO 436 » et dispersé dans 32 g d'eau.

On ajoute ensuite à la masse, toujours maintenue en agitation, 1,4 g de métaphosphate de sodium dans

29 g d'eau et 28 g d'acide acrylique glacé fraîchement distillé et dissous dans 44 g d'eau désionisée.

On place le mélange dans un réacteur à quatre cols muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain à 85 °C, tout en maintenant la masse en agitation sous une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On obtient 499 g d'un latex fluide d'apparence homogène, contenant 36,5 % de résidu sec.

On fait coaguler 10 g de ce latex à l'acétone et on lave le précipité jusqu'à ce que l'acide polyacrylique libre soit éliminé.

La proportion d'acide acrylique chimiquement lié au polymère, déterminée par salification à la potasse alcoolique du résidu préalablement extrait à l'eau, est de 10,2 %.

Ce produit peut être utilisé pour faire adhérer des fibres textiles de cellulose (par exemple celles utilisées dans la fabrication des bandages pneumatiques) à des élastomères d'oléfines saturés ou à faible insaturation qui sont en eux-mêmes incompatibles avec des fibres de cellulose.

*Exemple 11.* — En opérant comme il a été décrit à l'exemple 7a., on prépare un latex aqueux en utilisant des terpolymères bruts éthylène/propylène/dicyclopentadiène ayant une viscosité intrinsèque (dans le toluène à 30 °C) de  $1,61 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$  et contenant 48 % en moles de propylène et 1 % en moles de dicyclopentadiène.

On concentre l'émulsion en distillant le toluène et l'eau jusqu'à l'obtention d'une émulsion aqueuse contenant un résidu sec de 36 %.

A 230 g de ce latex on ajoute, sous agitation, 1,66 g de peroxyde de benzoyle dissous dans 20 g de toluène, puis 15 g d'acide acrylique fraîchement distillé dissous dans une solution de 2 g de « Phenopon CO 436 » dans 46 g d'eau.

On place le mélange dans un flacon à quatre cols muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant passer de l'azote à travers la masse et on plonge le flacon dans un bain thermostatique à 80 °C, tout en maintenant la masse en agitation continue et sous une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On sort 314 g de latex dont on sépare par filtrage 1,5 g de produit coagulé.

Le latex apparaît fluide et homogène et contient un résidu sec de 31,7 %.

Par évaporation de l'eau, on obtient des pellicules élastiques continues qui adhèrent fortement sur un support en verre.

Cette pellicule présente les caractéristiques mécaniques suivantes :

Résistance à la traction : 54,15 kg/cm<sup>2</sup>;  
Allongement à la rupture : 385 %.

On fait coaguler 10 g de latex dans l'acétone et on lave le produit coagulé jusqu'à élimination de l'homopolymère (acide polyacrylique).

La proportion d'acide acrylique chimiquement lié au polymère, déterminée par salification à la potasse alcoolique du résidu préalablement extrait à l'eau, est de 12,6 %.

*Exemple 12.* — En opérant comme il a été décrit à l'exemple 7a., on prépare une émulsion aqueuse d'un terpolymère éthylène/propylène/cyclooctadiène.1.5, ayant une viscosité intrinsèque (déterminée dans le toluène à 30 °C) de  $1,61 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$  et contenant 2,3 % en moles de cyclooctadiène.1.5 et 48 % en moles de propylène.

On concentre cette émulsion aqueuse jusqu'à ce que le résidu sec soit de 36 %.

A 223 g du latex obtenu, on ajoute 1,66 g de peroxyde de benzoyle dissous dans 20 g de toluène puis, tout en maintenant la masse en agitation, 15 g d'acide acrylique dissous dans une solution de 2 g de « Phenopon CO 436 » dans 46 g d'eau.

On place le mélange dans un flacon à quatre cols muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un dispositif de barbotage.

On élimine l'air en faisant barboter de l'azote à travers la masse et on place le flacon dans un bain à 85 °C, tout en maintenant la masse en agitation sous une atmosphère de gaz inerte.

Au bout de six heures, la polymérisation est terminée.

On sort 314,5 g de latex que l'on sépare par filtrage en 1,5 g de grumeaux et 313 g d'un latex d'apparence homogène qui contient un résidu sec de 31,4 %.

On fait coaguler 10 g de ce latex à l'acétone et on lave le précipité à l'eau jusqu'à élimination de l'acide polyacrylique libre.

La proportion d'acide acrylique chimiquement lié au polymère, déterminée par salification à la potasse alcoolique du résidu préalablement extrait à l'eau, est de 2,6 %.

On prend 1 g du résidu après extraction à l'eau, on le traite pendant cinq heures avec 500 g de toluène au point d'ébullition et on obtient des gels qui sont insolubles dans le toluène et qui représentent, après séchage, 85 % de la matière de départ.

On prend 97 g du latex de terpolymère éthylène/propylène/cyclooctadiène.1.5 greffé à l'acide acrylique et on les mélange avec 153 g d'une solution de la composition suivante, qui a été soumise à une maturation d'une heure avant son utilisation :

Résorcinol.....	11 g
Formaldéhyde à 35 %.....	17 g
Eau.....	124 g
Soude caustique à 30 %.....	1 g
Rapport molaire résorcinol/formaldéhyde.....	0,5 g

Après un temps de maturation de soixante-douze heures, on plonge un carré de tissu de rayonne dans le mélange adhésif ainsi préparé, puis on le sèche par évaporation de l'eau dans un four à 80 °C.

La proportion totale d'adhésif sec déposé sur le tissu est de 5 %.

On place le tissu traité entre deux couches d'un mélange à base d'un terpolymère éthylène/propylène/cyclooctadiène.1.5 ayant une teneur en propylène de 48 % en moles, une teneur en cyclooctadiène.1.5 de 2,3 % en moles et une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100 °C de 27,5.

Le mélange a la composition suivante :

	Parties en poids
Terpolymère.....	100
Noir de carbone HAF.....	50
Oxyde de zinc.....	3
Acide stéarique.....	0,5
Phényl-β-naphtylamine.....	1
Disulfure de tétraméthylthiuram.....	1
Disulfure de mercaptobenzothiazol.....	1
Soufre.....	2

On soumet l'ensemble du tissu et du mélange à la vulcanisation pendant cinquante minutes dans une presse, sous une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup>, à la température de 150 °C.

La valeur d'adhésion est de 5 kg/cm à 25 °C.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Des latex aqueux caractérisés par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison :

a. Les latex aqueux contiennent des copolymères greffés d'un monomère acide hydrosoluble de vinyle ou de vinylidène sur un polymère élastomère amorphe d'éthylène et un agent surfactif anionique;

b. Le monomère de vinyle ou de vinylidène greffé est pris parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs esters alcoyliques, des mélanges d'acide acrylique et méthacrylique, des mélanges d'acide acrylique avec un ester alcoylique de cet acide, des mélanges d'acide méthacrylique avec un ester alcoylique de cet acide, l'acide sorbique, l'acide muconique, l'acide crotonique et leurs esters alcoyliques;

c. Le copolymère greffé présente une teneur en

chaînes polymères du monomère acide de vinyle ou de vinylidène qui est comprise entre 0,1 et 40 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère amorphe élastomère d'éthylène;

d. Le polymère amorphe élastomère d'éthylène est un copolymère saturé d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine ou un terpolymère à faible insaturation éthylène/ $\alpha$ -oléfine/diène cyclique ou acyclique ayant des doubles liaisons non conjuguées;

e. Le copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine est de préférence un copolymère de l'éthylène avec le propylène ou le butène.1, ayant un poids moléculaire compris entre 50 000 et 500 000 et une teneur en éthylène de 20 à 80 % en moles;

f. Le terpolymère à faible insaturation est de préférence un terpolymère éthylène/propylène/cyclo-octadiène.1.5 ou dicyclopentadiène ou un terpolymère éthylène/butène.1/cyclooctadiène.1.5 ou dicyclopentadiène ayant un poids moléculaire compris entre 50 000 et 500 000, une teneur en éthylène de 20 à 80 % en moles et une teneur en diène de 0,1 à 20 % en moles;

2° Un procédé pour la préparation de latex aqueux de copolymères greffés, caractérisé par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison :

a. Un copolymère saturé d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine ou un terpolymère d'oléfine à faible insaturation, en émulsion aqueuse, est soumis à une polymérisation par greffe avec un monomère acide hydrosoluble de vinyle ou de vinylidène, à l'aide d'un initiateur à radicaux qui est éventuellement mélangé avec un agent surfactif anionique;

b. Le monomère acide hydrosoluble de vinyle ou de vinylidène est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs esters alcoyliques, des mélanges d'acide acrylique et d'acide méthacrylique, des mélanges d'acide acrylique ou méthacrylique avec leurs esters alcoyliques, l'acide sorbique, l'acide muconique, l'acide crotonique et leurs esters alcoyliques;

c. On utilise ces monomères acides hydrosolubles de vinyle ou de vinylidène en des quantités comprises entre 1 et 50 parties en poids pour 100 parties en poids de copolymère ou de terpolymère;

d. On utilise l'initiateur à radicaux en quantités comprises entre 0,1 et 10 parties en poids, de préférence entre 1 et 4 parties en poids, pour 100 parties en poids de polymère ou de terpolymère;

e. L'initiateur à radicaux est choisi parmi les peroxydes organiques, les hydroperoxydes organiques, les composés organiques diazoïques, les peroxydes minéraux, et des mélanges d'un de ces peroxydes avec une substance réductrice;

f. On utilise l'initiateur à radicaux en solution dans un solvant organique;

g. On utilise l'agent surfactif en quantité égale ou inférieure à la quantité de l'initiateur à radicaux;

h. Le copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine est de préférence un copolymère de l'éthylène avec le propylène ou le butène.1 ayant une teneur en éthylène de 20 à 80 % en moles et un poids moléculaire de 50 000 à 500 000;

i. Le terpolymère d'oléfine à faible insaturation est de préférence un copolymère éthylène/propylène/cyclo-octadiène.1.5 ou dicyclopentadiène ou un copolymère éthylène/butène.1/cyclooctadiène.1.5 ou dicyclopentadiène ayant une teneur en éthylène de 20 à 80 % en moles, une teneur en diène de 1 à 20 % en moles et un poids moléculaire de 50 000 à 500 000;

3. Un procédé pour lier par adhésion des polymères d'éthylène amorphes, élastomères, à des fibres naturelles et synthétiques, caractérisé par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison :

a. On traite des fibres ou les articles faits de celles-ci avec une dispersion aqueuse d'une résine phénolaldéhyde et d'un latex aqueux stable d'un polymère amorphe élastomère d'éthylène greffé avec un monomère de vinyle ou de vinylidène ayant un groupe acide et contenant un agent surfactif anionique, laquelle dispersion a été soumise à une maturation de dix à quatre-vingts heures avant d'être utilisée, puis on applique sur les fibres ainsi traitées une couche d'un mélange qui contient le polymère élastomère d'éthylène, des agents de vulcanisation et une charge de renforcement, et on vulcanise le tout par chauffage à 110-220 °C, de préférence à 140-180 °C;

b. On prépare le latex aqueux contenant le copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine et un surfactif anionique en émulsifiant une pâte contenant 1 à 30 % en poids de copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine dans un solvant hydrocarbure, avec une solution de 1 à 30 parties en poids d'un surfactif anionique pour 100 parties de copolymère, dans une quantité d'eau égale ou inférieure au poids du susdit solvant hydrocarbure, on élimine ce solvant de l'émulsion obtenue et on la concentre jusqu'à une teneur en matière sèche de 25 à 50 %, de préférence 40 à 45 %;

c. L'émulsion concentrée de copolymère est ensuite soumise à une polymérisation par greffe à des températures comprises entre 25 et 150 °C, avec utilisation d'un initiateur à radicaux organique ou minéral, le monomère greffé étant l'acide acrylique ou méthacrylique;

d. Avant de greffer le copolymère, on stabilise l'émulsion par une solution d'un sel minéral de phosphore pour empêcher la formation de grumeaux;

e. La résine phénolaldéhyde est une résine résorcinol-formaldéhyde;

f. On applique le procédé ci-dessus à des fibres de rayonne, de polyamide (« Nylon »), de coton ou de Terylène.

4<sup>e</sup> Les articles vulcanisés et notamment les bandages pneumatiques et les organes d'entraînement et de transport tels que courroies transporteuses et de transmission, obtenus par l'application du procédé selon 3<sup>e</sup>.

Société dite : MONTECATINI, SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Par procuration :

KRASA, MANTELET & C<sup>ie</sup>