

Brevet N° **8 1 6 6 9**
 du **10 septembre 1979**
 Titre délivré : **21 AVR. 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

Demande d'addition à la demande de brevet luxembourgeois No. 81.468 du 5.07.1979

I. Requête

La société dite: THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, One Gene- (1)
 ral Street, à AKRON, Ohio, 44329, Etats-Unis d'Amérique,
 représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en (2)
 qualité de mandataire

dépose ce dix septembre 1900 soixante-dix-neuf (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Application sur du caoutchouc d'un revêtement non collant (4)
 et résistant à l'eau, à base de polymères carboxylés".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

(5)

2. la délégation de pouvoir, datée de le

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 10 septembre 1979

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
brevet déposée(s)/en (7) aux Etats-Unis d'Amérique

le 19 mars 1979 (No. 21 380) (c-i-p application) (8)

au nom de s inventeurs (9)

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, bld. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois.

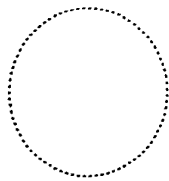
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale
 et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

10 septembre 1979

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. d.

Brevet N° **8 1 6 6 9**
 du **10 septembre 1979**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

Demande d'addition à la demande de brevet luxembourgeois No. 81.468 du 5.07.1979

I. Requête

La société dite: THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, One Gene- (1)
ral Street, à AKRON, Ohio, 44329, Etats-Unis d'Amérique,
représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en (2)
qualité de mandataire

dépose ce dix septembre 1900 soixante-dix-neuf (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Application sur du caoutchouc d'un revêtement non collant (4)
et résistant à l'eau, à base de polymères carboxylés".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de le
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 10 septembre 1979
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) aux Etats-Unis d'Amérique
 le 19 mars 1979 (No. 21 380) (c-i-p application) (8)

au nom de s. inventeurs (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bld. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois.

Le mandataire

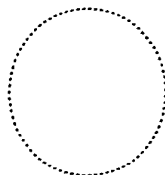
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

10 septembre 1979

à 15 heures

Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. d.



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

B294
 C027
 B05-D
 C09D
 C03L

REVENTICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle / d'utilité /

En Aux ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 19 MARS 1979

Demande d'addition à la demande de brevet luxembourgeois No. 81.468 du 5 juillet 1979

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

pour : "Application sur du caoutchouc d'un revêtement non collant
et résistant à l'eau, à base de polymères carboxylés".

La présente invention a pour objet un procédé d'application, sur une composition de caoutchouc chaude, d'un revêtement résistant à l'eau et qui permet de refroidir rapidement le caoutchouc à l'eau et d'assembler ou d'empiler les
 5 feuilles de caoutchouc refroidies sans qu'elles collent les unes aux autres.

Dans la préparation de compositions de caoutchouc on mélange ordinairement la gomme dans un Banbury avec les ingrédients usuels ou certains d'entre eux seulement,
 10 puis on met le mélange, sur un broyeur, sous forme de feuilles qui sont ensuite refroidies. Si les feuilles doivent être stockées empilées les unes sur les autres avant d'être employées, elles doivent être poudrées ou recouvertes d'une matière comme l'argile pour les empêcher de se coller les unes aux autres.
 15 Le rendement d'un Banbury, pour une composition de caoutchouc particulière donnée, est en général déterminé par le temps ou par la température nécessaires, et il a été observé que la mesure de l'énergie consommée par l'appareil au moyen d'un intégrateur de puissance (Monsanto) donnait une meilleure
 20 indication sur l'opération de mélange. Le mélange de la composition caoutchouteuse dans le Banbury donne lieu en général à une forte accumulation de chaleur, la température de la matière s'élevant aux environs de 90°, ou même plus la plupart du temps, et pouvant même atteindre 150°C et plus.

25 Dans la fabrication des pneumatiques, on utilise des bains pour enduire les compositions de caoutchouc fraîchement mélangées en vue d'empêcher les feuilles de coller les unes aux autres lorsqu'elles sont empilées et stockées jusqu'à leur emploi pour les fabrications. La pose d'intégrateurs de puissance sur les Banburys diminue beaucoup le temps
 30 de mélange des compositions, ce qui augmente la capacité de traitement des appareils et les économies ou bien diminue le nombre d'appareils nécessaires ou évite d'avoir à accroître leur capacité. Mais le refroidissement des mélanges caoutchouteux par des souffleries d'air ne permet pas en général de
 35 faire face au rendement accru des appareils de mélange pour un espace donné de l'atelier. Avec un tel refroidissement à l'air, il faut en effet plus de 12 minutes pour refroidir un mélange provenant du Banbury et du broyeur jusqu'à la

température voulue d'environ 50°C au maximum et, de préférence, ne dépassant pas 45°C environ, en vue d'éviter le grillage du caoutchouc. Un système de refroidissement à postes de pulvérisation d'eau placé entre la cuve d'immersion des feuilles et les souffleries d'air abaisse bien le temps de refroidissement à moins de 5 minutes, mais la pulvérisation d'eau enlève le revêtement d'argile laissé par les bains d'immersion ordinaires, qui sont des dispersions aqueuses d'argile.

Les bains pour le revêtement des feuilles sont en général des suspensions ou des émulsions aqueuses de matières inorganiques ou organiques appropriées, dont les plus courantes sont par exemple le calcaire, l'argile et/ou la cire de paraffine. L'efficacité d'un tel bain dépend de la régularité de la couche déposée à la surface du caoutchouc, en particulier après le séchage, ainsi que de sa plus ou moins grande tendance à fluer ou à se déplacer sous la pression résultant de l'empilage des feuilles. De nombreux produits donneraient sans doute satisfaction s'ils étaient séchés à l'air ou par des souffleries d'air après leur dépôt sur la surface du caoutchouc, mais le fait qu'ils ne doivent pas être éliminés par l'eau limite le nombre de produits possibles. On peut employer comme bain de revêtement une suspension aqueuse de stéarate de zinc, ce sel formant à la surface du caoutchouc une pellicule uniforme empêchant l'adhérence et qui résiste bien à l'eau, mais alors le coût du stéarate de zinc, même pour de minces pellicules, dépasse le bénéfice de l'emploi d'un intégrateur de puissance sur un mélangeur de Banbury.

Dans le brevet principal on a montré qu'en utilisant un latex de polymère carboxylé contenant une assez faible proportion d'un agent thermo-sensibilisant, suffisante pour gélifier par chauffage les particules du polymère du latex, de préférence contenant aussi des charges, des stabilisants et des agents mouillants, on peut former un revêtement bien adhérent et résistant à l'eau sur une surface de caoutchouc chaude qui peut être ensuite refroidie à l'eau, par immersion et de préférence par pulvérisation, puis séchée, les couches de caoutchouc ainsi traitées pouvant être alors assemblées sans risque que le caoutchouc colle à lui-même, c'est-à-dire que les couches se collent entre elles. La

pellicule obtenue après le séchage à chaud n'est pas enlevée par une pulvérisation d'eau, et on pense qu'elle est formée par la chaleur du caoutchouc fraîchement mélangé, broyé ou travaillé. Cette pellicule adhère bien au caoutchouc, dont
 5 elle empêche les couches de coller les unes aux autres, et de plus les charges éventuellement présentes dans le latex sont efficacement liées au séchage par le polymère carboxylé et ainsi ne forment pas de poudre ou poussières à la surface du revêtement. Ce procédé permet ainsi d'accroître la production
 10 d'un Banbury.

La préparation du polymère carboxylique, par copolymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, est décrite en détail dans le brevet principal, où il est dit également que le latex de polymère carboxylé fourni par la polymérisation peut
 15 être utilisé tel quel comme bain d'immersion du caoutchouc mais qu'il vaut mieux employer un latex composé, c'est-à-dire un latex qui a été mélangé avec des charges pour caoutchoucs ou agents d'allongement et autres additifs pour caoutchoucs, tels que stabilisants, agents mouillants ou dispersants, agents de mise en
 20 suspension, agents antimousses, agents pour réduire le caractère collant, anti-oxydants, bactéricides etc., afin d'obtenir une composition de latex chargée, stable, ayant un bon pouvoir couvrant et donnant sur un mélange caoutchouteux chaud, collant à lui-même, un revêtement, pellicule ou couche, qui, une fois
 25 séché, ne colle pas à lui-même mais adhère bien au caoutchouc.

La Demanderesse a maintenant trouvé, et c'est là l'objet du présent certificat d'addition, qu'en ajoutant un agent chélatant ou séquestrant au bain de latex décrit dans le brevet principal on parvient à supprimer tout risque de coagula-
 30 tion ou de précipitation dudit bain.

La présente invention a donc pour objet un procédé consistant à appliquer sur une composition de caout-
 chouc chaude, à surface collante, une composition aqueuse thermo-sensibilisée d'un latex de polymère, à sécher la
 35 couche appliquée jusqu'à ce qu'au moins 80 % de l'eau soient évaporés pour former un revêtement de polymère gélifié non collant à lui-même, résistant à l'eau et adhérent,

à refroidir la composition de caoutchouc à l'eau et à la sécher à une température suffisamment basse pour empêcher le grillage du caoutchouc, puis à l'empiler en couches qui ne collent pas les unes aux autres, le polymère du latex étant

5 un copolymère comprenant (1) au moins 45 % en poids d'un monomère choisi parmi le styrène, le vinyl-toluène, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, l'acrylamide et le méthacrylamide, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle et leurs mélanges, (2) jusqu'à 10 % en poids d'un monomère

10 copolymérisable choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, éthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, citraconique, sorbique et crotonique et leurs mélanges, et (3) la partie restante du copolymère, dans une proportion suffisante pour lui conférer une certaine souplesse .

15 et pour permettre sa vulcanisation, étant un monomère copolymérisable choisi parmi le butadiène-1,3, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-butadiène-1,3 et le pipérylène et leurs mélanges, ce copolymère ayant une température de transition vitreuse non inférieure à -30°C environ, procédé caractérisé en ce

20 que la composition aqueuse thermo-stabilisée d'un latex de polymère que l'on utilise renferme un agent chélatant ou séquestrant.

Les charges qu'il est avantageux d'ajouter au latex sont décrites dans le brevet principal.

25 Les autres ingrédients de mélange au latex qui ont été indiqués plus haut, autres que les pigments, sont ajoutés en faibles proportions par rapport au copolymère sec, et ils servent (par exemple en plus de tous stabilisants, émulsionnants, etc..., éventuels

30 présents au cours de la polymérisation) à stabiliser encore mieux le latex en vue de l'addition des charges. Ces autres ingrédients peuvent avoir plusieurs fonctions dans le latex, pouvant agir par exemple

comme agents dispersants ainsi que comme agents mouillants, et en général, par exemple les stabilisants et les mouillants, sont ajoutés à raison d'environ 1 à 30 parties en poids pour 100 parties du copolymère à l'état sec. Des exemples de certains de ces autres ingrédients de mélange au latex sont des agents antimousse et de démoussage tels que des polyoxy-alkylènes glycols, triols et tétrols, le 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol, le produit Defoamer Y-250 (mélange d'huile minérale émulsionnable, de dérivés de la silice et d'esters, de Drew Chemical Corp.). Des exemples de certains agents stabilisants, dispersants et mouillants sont le linoléate de sodium, l'octylphénoxy polyéthoxy éthanol, les polyoxypropylène oxyéthylène glycols, la caséine, les alkyl aryl sulfonates, le sel sodique du sulfosuccinate de dioctyle, le sel sodique d'un produit de polymérisation d'un alkyl naphthalène sulfoné, le stéarate de sodium, le nonyl phénol et leurs mélanges, tandis que des exemples de certains agents de mise en suspension et d'agents épaississants organiques sont les polyacrylates d'ammonium et de sodium, l'hydroxyéthyl cellulose, l'alginate de potassium, les polysaccharides, l'alginate de sodium etc., et leurs mélanges, et des exemples de certains agents pour supprimer ou atténuer le caractère collant sont le stéarate de zinc, les acides gras saponifiés, etc..

Le sensibilisateur thermique est nécessaire pour que le copolymère forme une pellicule (de produit coagulé ou gélifié) à la température voulue, par exemple par mise en contact avec le mélange de caoutchouc chaud, et il agit aussi en formant ou en accélérant la formation d'une pellicule plus solide à une température donnée, ce qui abaisse les temps de traitement. Des exemples de thermo-sensibilisants sont le système zinc ammine, l'éther polyvinyl méthylique, le polypropylène glycol, le 2-nitro-2-méthyl-1-propanol etc., des polyoxypropylène oxyéthylène glycols ainsi que des polyoxy-alkylènes polyols semblables pouvant également servir de thermosensibilisants. Le thermosensibilisant est ajouté en une petite proportion pondérale à l'état sec par rapport au polymère du latex, suffisante pour gélifier ou coaguler le polymère, de préférence d'environ 0,75 à 15 parties en poids pour 100 parties du polymère carboxylé à l'état sec. On peut aussi em-

ployer des mélanges de plusieurs thermosensibilisants.

Une moindre proportion (jusqu'à environ 25% en poids en matière sèche) du latex de polymère carboxylé peut être remplacée par d'autres latex de matières polymères qui sont compatibles avec le premier ainsi qu'avec le mélange de caoutchouc à traiter, et dont le mélange avec le latex de polymère carboxylé n'a pas une température de transition vitreuse inférieure à -30°C environ, des exemples de tels autres latex étant ceux de polybutadiène, de polyisoprène, de caoutchouc naturel, de copolymères butadiène-styrène, butadiène-acrylonitrile, butadiène-styrène-acrylonitrile, butadiène-esters acryliques, de poly-chloroprène, de copolymères éthylène-propylène-diènes (EPDM), isobutylène-isoprène, butadiène-styrène-vinyl-pyridine, de caoutchouc de chlorobutyle ou de bromobutyle etc. ou leurs mélanges, certains de ces polymères pouvant être formés par des procédés en solution pour être ensuite transformés en émulsions par des méthodes bien connues.

Pour plus de détails sur le mélange et le traitement de latex on peut consulter les ouvrages, "Latex In Industry", Noble, 2ème Ed. 1953, Rubber Age, Palmerton Publishing Co., New York et "High Polymer Latices", Blackley, 1966, Vols. 1 et 2, Maclauren & Sons Ltd. Londres .

La proportion d'eau pour la préparation ou l'addition à la composition de latex dépend de la viscosité voulue, des caractéristiques de manipulation de cette composition, de l'épaisseur de la pellicule à déposer sur le caoutchouc ainsi que du temps nécessaire pour former et sécher la pellicule. Des pellicules minces de compositions de latex peu visqueuses sont souhaitables mais néanmoins ces caractéristiques peuvent varier beaucoup suivant les besoins avec l'appareil d'enduction, le stockage, le pompage, les vitesses d'application, les temps et températures de séchage, l'épaisseur de la pellicule etc., d'une manière générale, la teneur totale en matières solides de la composition aqueuse de latex peut être de l'ordre de 10 à 75% en poids, de préférence d'environ 10 à 40%. Il faut utiliser de l'eau de dilution désionisée ou distillée pour éviter d'introduire des ions étrangers qui pourraient rendre instables le latex et la pellicule formée.

La composition aqueuse du latex peut être appliquée sur le caoutchouc par immersion, pulvérisation, au rouleau ou à la brosse ou par tout autre moyen permettant d'obtenir un bon revêtement. Des revêtements minces sont préférables car ils sont rapidement gélifiés, alors que si l'on peut appliquer aussi des revêtements épais, seule la partie la plus voisine du caoutchouc pourra être gélifiée assez rapidement et la plus grande partie du revêtement sera alors éliminée par l'eau au cours du refroidissement qui suit par pulvérisation d'eau ou par plongée dans l'eau. De plus, un excès de revêtement peut nécessiter d'ajouter encore des ingrédients de mélange à la composition de caoutchouc elle-même pour en pallier les effets si la composition est ensuite mélangée avec des agents de vulcanisation comme le soufre et des accélérateurs. En général, une proportion de la composition de latex séchées sur le caoutchouc, ne dépassant pas 7% en poids environ et de préférence ne dépassant pas 2% environ, suffira à empêcher le caoutchouc d'être collant .

Les latex selon la présente invention peuvent être appliqués à toute surface de matière polymère puis chauffés pour empêcher l'adhérence des surfaces entre elles, mais ils sont particulièrement applicables à des mélanges de caoutchouc qui ont été traités dans un Banbury, mastiqués ou broyés, ou encore qui sont fraîchement mélangés et chauds, leurs surfaces étant alors adhérentes ou collantes. Ces mélanges peuvent être sous forme de caoutchouc broyé, mastiqué , ou en morceaux, partiellement ou totalement mélangé avec du noir de carbone , de l'oxyde de zinc, de l'acide stéarique, de la silice, des huiles d'allongement, un anti-oxydant phénolique etc., et des exemples de polymères caoutchouteux pouvant être traités sont le caoutchouc naturel, le polyisoprène, le polybutadiène, les copolymère butadiène-styrène, butadiène-acrylonitrile , butadiène-styrène-acrylonitrile et butadiène-ester acrylique, le polychloroprène, les copolymères éthylène-propylène-diènes, (EPDM), isobutylène-isoprène (caoutchouc butyle), le caoutchouc butyle chloré ou bromé, des copolymères butadiène-styrène-vinyl-pyridine ou des copolymères butadiène-acrylonitrile carboxylés, des polymères du butadiène carboxylés, des copolymères butadiène-styrène carboxylés etc., et leurs mélanges.

Si le présent procédé est particulièrement intéressant pour traiter du caoutchouc chaud qui sort d'un Banbury et qui vient de passer sur un broyeur pour être mis en une feuille ou plaque continue chaude, il est à noter qu'il peut être aussi
 5 appliqué à tout mélange de caoutchouc collant à lui-même, broyé, extrudé, calandré, stratifié ou chauffé, pour empêcher le caoutchouc de coller à lui-même lorsqu'il est empilé pour le stockage en attendant d'être employé par exemple pour la fabrication de pneumatiques, courroies etc., et de surcroît si
 10 les latex peuvent servir avantageusement à traiter des plaques, bandes ou feuilles de caoutchouc, en particulier continues, ils peuvent être aussi employés sur des pièces séparées, formées ou non, ou encore sur du caoutchouc en poudre, pastilles ou autres fragments ou particules, pour les empêcher de se coller
 15 ensemble.

Dans un mode d'exécution de la présente invention, le mélange de caoutchouc mastiqué chaud, c'est-à-dire à une température d'environ 90 à 150°C, sortant du Banbury, passe sur un broyeur pour être mis en une feuille ou plaque
 20 chaude continue qui est ensuite plongée dans une cuve contenant la composition de latex selon l'invention pendant à peu près une seconde, puis qu'on laisse sécher à l'air pendant 30 à 40 secondes ou jusqu'à ce qu'au moins 80% de l'eau soit évaporés, ou de préférence la totalité, et que le thermo-sensibilisateur
 25 ait provoqué la coagulation ou gélification du latex. Sur la plaque de caoutchouc ainsi enduite de la composition de latex gélifiée on pulvérise alors de l'eau pendant environ 30 à 40 secondes pour la refroidir, ce qui n'enlève pas le revêtement de latex, puis on la sèche à l'air et on l'empile à une température
 30 maximale d'environ 50°C, de préférence de l'ordre de 45°C pour empêcher le grillage du caoutchouc, les couches ainsi empilées ne collant pas entre elles. Au cours du séchage à l'air et de la pulvérisation d'eau, pour tenir moins place, la feuille ou plaque de caoutchouc peut passer sur une série
 35 d'arbres en formant entre eux de longues boucles ou sortes de festons.

L'addition de chélatants et/ou séquestrants au latex du polymère carboxylique a pour principal avantage d'éviter que des ions étrangers, tels que des cations de

métaux entraînent la coagulation dudit latex ou la précipitation de savons, inconvénient auquel on tentait de remédier antérieurement par l'application d'un revêtement protecteur, par exemple d'une résine époxy, de verre ou autres, sur les parois de la cuve d'immersion ainsi que des tuyauteries, des agitateurs, des pompes etc., pouvant être utilisés avec la cuve. Pour plus de sécurité on peut naturellement avoir recours à ces deux mesures, bien que cela ne présente guère d'intérêt.

Si par ailleurs il y a un système d'agitation, qui est mis en marche d'une manière continue ou seulement en cas de nécessité, il peut ne pas être nécessaire d'ajouter un agent pour la mise en suspension des charges.

L'exemple suivant illustre la présente invention. Dans cet exemple les parties de matières indiquées sont des parties pondérales à moins d'indication contraire. L'abréviation TTS veut dire "teneur totale en matières solides".

Dans cet exemple, le mélange des ingrédients constituant le bain se fait au moyen d'un agitateur à air ou électrique. Les opérations sont résumées ci-après.

1. Le latex est dilué avec la quantité d'eau désionisée voulue, sous une agitation modérée.

2. Le savon et le mouillant sont ajoutés et dissous. La dissolution demande ordinairement moins de 5 mn.

3. Le thermo-sensibilisateur est également ajouté.

4. La charge et l'émulsion de cire sont ajoutées.

5. On ajoute l'anti-mousse.

6. On maintient l'agitation jusqu'à ce que la dispersion de latex apparaisse homogène.

Ce mélange ne doit pas prendre plus de 30 minutes environ pour les opérations qui sont indiquées.

Les mélanges ou échantillons de caoutchouc servant à étudier les bains comprennent des échantillons mastiqués de gomme de caoutchouc naturel et des échantillons mastiqués de caoutchouc naturel chargé de noir de carbone, les deux sortes d'échantillons étant broyés sur un appareil de laboratoire avant d'être plongés dans les bains pour avoir

une surface de caoutchouc fraîche et chaude.

Les échantillons fraîchement broyés sont alors plongés dans un bain de la composition de latex pendant environ 1 seconde, puis ils sont séchés à l'air aux environs de 25°C pendant 30 secondes environ, refroidis dans de l'eau aux environs de 25°C pendant 30 secondes, et ils sont ensuite de nouveau séchés à l'air pendant 60 secondes et finalement empilés.

Les couches de caoutchouc sont empilées de manière à simuler les conditions de la production ; deux échantillons recouverts de la composition gélifiée séchée sont placés l'un sur l'autre, puis on applique une pression d'environ 150 g/cm² au moyen d'un moule spécial à outre (sac d'air) dans une presse chauffée aux environs de 55°C, les échantillons restant ainsi pendant 3 jours avant d'être observés. Ces conditions sont en fait encore plus sévères que dans la production où l'on plie et empile de la manière normale une pièce régulière de 80 kg qui est ainsi probablement soumise à une pression d'environ 70 g au centimètre carré, en particulier, pour les parties qui se trouvent au bas de l'empilage, la température de la matière étant supposée ne pas dépasser 50°C environ.

EXEMPLE :

On mélange les ingrédients suivants pour former un bain comme indiqué ci-dessous :

Ingrédients	Parties pondérales
Latex	100
Silicate d'aluminium argile dure	430
"Valpro" SD	3
"Sequestrene" NA3	0,5
"Lubrex" PE-40	12
"Triton" X-114	4
NMP	2
Y-250	0,1
Eau (désionisée)	1915
% TTS, du poids de bain	20
% en poids de caoutchouc par rapport au bain total	2,0
% en poids du caoutchouc par rapport aux matières sèches du bain	10,1

On traite en surface à l'aide de ce bain du caoutchouc mastiqué chaud. Lorsqu'on pulvérise ensuite de l'eau pour refroidir le caoutchouc, le bain n'est pas enlevé. Après cette pulvérisation destinée à refroidir le caoutchouc, on le sèche et on l'empile. Le caoutchouc des différentes

5 couches ne colle pas et peut être ainsi facilement séparé. Notes relatives à l'exemple précédent :

Latex de l'exemple : copolymère à haute masse moléculaire formé par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse et comprenant environ 64 % en poids de styrene, environ 2 % en poids au total d'un mélange d'acide itaconique et d'acide méthacrylique, le reste étant constitué de butadiène-1,3. Environ 50 % en poids de matières solides, pH 9. Viscosité Brookfield (N° 2 à 60 LVF) 60 à 90. Température de transition vitreuse Tg d'environ -15,9°C par analyse thermique différentielle et d'environ -10,2°C par calorimétrie différentielle à balayage.

"Valpro" SD : linoéate de sodium à 94 % min. de savon anhydre, Valley Products Co, ajouté comme agent stabilisant, dispersant et mouillant.

NMP : 2-nitro-2-méthyl-1-propanol à 0,5 % en poids d'eau maximum et 0,04 % en poids de formaldéhyde libre maximum, point de fusion minimum 80°C, IMC Chemical Group, Inc. utilisé comme additif thermo-sensibilisant.

"Triton" X-114 : polyéther alcool alkyl-arylique, produit d'addition de 7 à 8 moles d'oxyde d'éthylène sur le t-octyl-phénol, Rohm & Haas Company, agent mouillant.

"Sequestrene" NA3 : dihydrate du sel trisodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique. Agent chélatant -Ciba-Geigy Corp.

"Lubrex" PE-40 : émulsion à 30 % de polyéthylène dans l'eau. Harwich Chemical.

"Y-250" : anti-mousse. Poids spécifique 0,91 à 0,93 ; point d'ébullition 121°C; point d'éclair supérieur à 121°C; COC; dispersable dans l'eau; mélange d'huiles minérales, de dérivés de silice et d'esters en émulsion. Drew Chemical Corp.

On peut dire, pour résumer que les bains utilisés dans le procédé de l'invention laissent à la surface de compositions de caoutchoucs un revêtement qui n'est pas enlevé par une pulvérisation d'eau. Ces bains qui sont à base

5 d'un latex d'un polymère carboxylé et d'un thermo-sensibilisateur et qui renferment éventuellement des mouillants, des stabilisants et des charges appropriés, contiennent des chélatants et/ou séquestrants dont le rôle est d'empêcher la coagulation du bain et la précipitation de savons. La chaleur

10 de la composition de caoutchouc fraîchement mélangée permet la formation par le bain d'une pellicule qui adhère au caoutchouc mais qui ne colle pas à elle-même et qui résiste bien à l'eau, pellicule qui empêche efficacement les couches de caoutchouc de se coller les unes aux autres lorsqu'elles

15 sont empilées pour le stockage. Ces bains sont peu coûteux et faciles à préparer, et d'après les essais qui ont été effectués au laboratoire, la composition de caoutchouc portant le revêtement peut être facilement retraitée sans préjudice pour les caractéristiques finales du caoutchouc vulcanisé.

REVENDECATIONS

1.- Procédé consistant à appliquer sur une composition de caoutchouc chaude, à surface collante, une composition aqueuse thermo-sensibilisée d'un latex de polymère, à
 5 sécher la couche appliquée jusqu'à ce qu'au moins 80 % de l'eau soient évaporés pour former un revêtement de polymère gélifié non collant à lui-même, résistant à l'eau et adhérent, à refroidir la composition de caoutchouc à l'eau et à la sécher à une température suffisamment basse pour empêcher
 10 le grillage du caoutchouc, puis à l'empiler en couches qui ne collent pas les unes aux autres, le polymère du latex étant un copolymère comprenant (1) au moins 45 % en poids d'un monomère choisi parmi le styrène, le vinyl-toluène, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, l'acrylamide et le méthacryl-
 15 amide, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle et leurs mélanges, (2) jusqu'à 10 % en poids d'un monomère copolymérisable choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, éthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, citraconique, sorbique et crotonique et leurs mélanges, et (3)
 20 la partie restante du copolymère, dans une proportion suffisante pour lui conférer une certaine souplesse et pour permettre sa vulcanisation, étant un monomère copolymérisable choisi parmi le butadiène-1,3, l'isoprène, le 2,3-diméthylbutadiène-1,3 et le pipérylène et leurs mélanges, ce copoly-
 25 mère ayant une température de transition vitreuse non inférieure à -30°C environ, procédé caractérisé en ce que la composition aqueuse thermo-stabilisée d'un latex de polymère que l'on utilise renferme un agent chélatant ou séquestrant.

30 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chélatant est l'éthylène-diamine-tétracétate de trisodium dihydraté.

3.- Procédé consistant à appliquer sur une composition de caoutchouc broyée chaude, à surface collante,
 35 une composition aqueuse thermo-sensibilisée d'un latex de polymère, avec ingrédients de mélange, à sécher la couche appliquée pour former un revêtement de polymère gélifié non collant à lui-même, résistant à l'eau et adhérent, revêtement dont le poids ne dépasse pas 7 % en poids de la compo-

sition de caoutchouc, à refroidir la composition de caoutchouc à l'eau et à la sécher à une température ne dépassant pas 50°C environ, puis à l'empiler en couches qui ne collent pas les unes aux autres, le polymère du latex étant un copolymère comprenant (1) au moins 45% en poids d'un monomère choisi parmi le styrène, le vinyl-toluène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylamide et le méthacrylamide, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle et leurs mélanges, (2) jusqu'à 10 % en poids d'un monomère copolymérisable choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, éthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, citraconique, sorbique et crotonique et leurs mélanges, et (3) la partie restante du copolymère, dans une proportion suffisante pour conférer à celui-ci une certaine souplesse et pour permettre sa vulcanisation, étant un monomère copolymérisable choisi parmi le butadiène-1,3, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-butadiène-1,3 et le pipérylène et leurs mélanges, ce copolymère ayant une température de transition vitreuse non inférieure à -30°C environ, la composition de latex contenant, pour 100 parties en poids du copolymère environ 150 à 1000 parties en poids de pigments minéraux non noirs pour caoutchoucs, environ 1 à 30 parties en poids de stabilisants et agents mouillants et environ 0,75 à 15 parties en poids de l'agent thermosensibilisant, et la teneur totale en matières solides du latex étant de l'ordre de 10 à 75 % en poids, procédé caractérisé en ce que la composition aqueuse thermo-stabilisée d'un latex de polymère que l'on utilise renferme un agent chélatant ou séquestrant.

4.- Procédé selon la revendication 3, dans lequel le poids du revêtement sur le caoutchouc ne dépasse pas 2 % environ, l'eau de refroidissement est appliquée par pulvérisation, la température de la composition de caoutchouc enduite, après refroidissement et séchage, ne dépasse pas 45°C environ, et la teneur totale en matières solides du latex est de l'ordre de 10 à 40 % en poids.

5.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel le copolymère du latex comprend environ 55 % en poids de styrène et pas plus de 5 % environ d'acides méthacrylique et itaconique, la partie restante étant du butadiène-1,3 et

ce copolymère a une température de transition vitreuse d'environ -20°C .

6.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel le copolymère du latex comprend environ 64 % en poids de styrène, environ 2 % en poids au total d'un mélange d'acide itaconique et d'acide méthacrylique, le reste étant du butadiène-1,3, ce copolymère ayant une température de transition vitreuse d'environ $-15,9^{\circ}\text{C}$ par analyse thermique différentielle et d'environ $-10,2^{\circ}\text{C}$ par calorimétrie différentielle à balayage.

7.- Produit obtenu par le procédé de la revendication 1.

8.- Produit obtenu par le procédé de la revendication 2.

9.- Produit obtenu par le procédé de la revendication 3.

10.-Produit obtenu par le procédé de la revendication 4.

11.- Produit obtenu par le procédé de la revendication 5.

12.- Produit obtenu par le procédé de la revendication 6.

13.- Composition comprenant un latex de polymère aqueux qui contient une petite proportion pondérale d'un thermo-sensibilisateur suffisante pour gélifier le polymère à chaud, le polymère ayant une température de transition vitreuse non inférieure à -30°C environ et étant un copolymère qui comprend (1) au moins 45 % en poids d'un monomère choisi parmi le styrène, le vinyl-toluène, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, l'acrylamide et le méthacrylamide, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle et leurs mélanges, (2) jusqu'à 10 % en poids d'un monomère copolymérisable choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, éthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, citraconique, sorbique et crotonique et leurs mélanges, et (3) la partie restante du copolymère, dans une proportion suffisante pour conférer à celui-ci une certaine souplesse et pour permettre sa vulcanisation, étant un monomère copolymérisable choisi parmi le butadiène-1,3, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-butadiène-1,3 et le pipérylène et leurs mélanges,

composition caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent chélatant.

14.-Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle renferme, en tant que chélatant, 5 de l'éthylène-diamine-tétracétate de trisodium dihydraté.

15.- Composition selon la revendication 13, comprenant en plus, pour 100 parties en poids du copolymère, environ 150 à 1000 parties en poids de pigments minéraux non noirs pour caoutchoucs et environ 1 à 30 parties en 10 poids d'agents stabilisants et mouillants, la proportion du thermo-sensibilisateur étant de l'ordre de 0,75 à 15 parties en poids pour 100 parties du copolymère et la teneur totale en matière solide du latex étant d'environ 10 à 75 % en poids.

15 16. Composition selon la revendication 15, dans laquelle la teneur totale en matières solides du latex est d'environ 10 à 40 % et le copolymère est un copolymère comprenant environ 55 % en poids de styrène, pas plus de 5 % en poids environ d'acides méthacrylique et itaconique, 20 la partie restante étant du butadiène-1,3, ce copolymère ayant une température de transition vitreuse de l'ordre de -20°C.

17.- Composition selon la revendication 15, dans laquelle la teneur totale en matières solides du latex 25 est d'environ 10 à 40 % en poids et le copolymère du latex comprend environ 64 % en poids de styrène, environ 2 % en poids au total d'acide itaconique et d'acide méthacrylique, le reste étant du butadiène-1,3, ce copolymère ayant une température de transition vitreuse d'environ -15,9°C par 30 analyse thermique différentielle, et d'environ -10,2°C par calorimétrie différentielle à balayage.