

Titre délivré : 13 SEP. 1982



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY (1)
One General Street , AKRON, OHIO (Etats Unis d'Amérique),
représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en (2)
qualité de mandataire
dépose(nt) ce vingt-cinq janvier 1982 quatre vingt deux (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
" Copolymère de greffage d'un copolymère d'une vinylpyridine sur un
polyacrylate, latex et composition de ce copolymère de greffage, élément
de renfort pour caoutchouc formé de fibres de verre portant cette
composition, composite comprenant cet élément noyé dans un caoutchouc, et procédé
pour faire adhérer des fibres de verre à un caoutchouc."
2. la délégation de pouvoir, datée de Akron, Ohio le 29.12.1981
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 25 janvier 1982-
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
- Richard M. WISE, 2780 Wright Road, Uniontown, Ohio 44685 (5)
Etats Unis d'Amérique
revendique(nt) 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 26 janvier 1981 sous le No. 228, 844 et (8)
17 décembre 1981 sous le No. 331, 549
au nom de l'inventeur (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, boulevard Royal (10)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

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

25 janvier 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

~~EN~~ aux ETATS UNIS D'AMERIQUE

Du 26 janvier 1981

et 17 décembre 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de :

THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

pour : " Copolymère de greffage d'un copolymère d'une vinylpyridine sur un polyacrylate, latex et composition de ce copolymère de greffage, élément de renforcement pour caoutchouc formé de fibre de verre portant cette composition, composite comprenant cet élément noyé dans un caoutchouc, et procédé pour faire adhérer des fibres de verre à un caoutchouc."

La présente invention concerne la liaison de caoutchouc à des fibres de verre avec une composition d'un copolymère de greffage d'un copolymère caoutchouteux d'une vinylpyridine sur un polymère d'acrylate, avantageusement avec un polybutadiène, et d'une résine phénolique.

Elle a pour objet un composite formé d'un élément de renforcement en fibres de verre adhérant à une composition de caoutchouc, par exemple des fils, cordes ou câblés de fibres de verre pour bandages pneumatiques, solidement liés pour obtenir des nappes ou couches de carcasses ou de ceintures en vue de la fabrication de pneumatiques. Elle comprend, entre autres, des éléments de renforcement en fibres de verre, par exemple tels que ceux qui sont employés dans les nappes de ceintures et de carcasses de pneumatiques, avec une petite proportion d'un adhésif permettant de lier ces éléments à un caoutchouc par vulcanisation. Elle comprend aussi un procédé pour lier des fibres de verre, en particulier des textiles, fibres, cordes, filés, câblés ou autres, en fibres de verre, à une composition de caoutchouc, avec un seul bain adhésif. Elle comprend en outre une composition d'immersion adhésive pour fibres ou cordes de verre, ainsi qu'un copolymère caoutchouteux de greffage d'un copolymère d'une vinylpyridine (formant gaine ou enveloppe) sur un coeur ou substrat d'un polyacrylate, pour la fabrication d'adhésifs pour cordes de verre destinées à des bandages pneumatiques.

La présente demanderesse a en effet trouvé qu'une composition comprenant une dispersion aqueuse alcaline d'un copolymère de greffage caoutchouteux, formé d'une gaine ou enveloppe d'un copolymère caoutchouteux diène-vinylpyridine polymérisé sur un coeur ou substrat d'un polymère d'acrylate, ce polymère d'acrylate ayant une température de transition vitreuse (transition du second ordre) T_g ne dépassant pas -20°C environ, avec avantageusement aussi un polybutadiène, et une résine phénolique-aldéhyde hydrosoluble thermoréactive, dans certaines proportions, était très intéressante comme produit de traitement, immersion ou enrobage, pour lier des éléments de renforcement en fibres de verre à des compositions de caoutchoucs. On peut ajouter à la dispersion (ou bien à un ou plusieurs des ingrédients de celle-ci

avant leur mélange) suffisamment d'une matière alcaline, par exemple de KOH, NaOH ou NH_4OH aqueux, pour obtenir le pH voulu, éviter la coagulation du latex et stabiliser la composition.

Cela varie avec le pH de la résine et du latex, qui peuvent varier
5 d'une opération à l'autre ou d'un mélange à l'autre, et comme leurs proportions peuvent être variables, la quantité de matière alcaline nécessaire peut varier aussi. Après que l'on a séché l'adhésif sur l'élément de renforcement en fibres de verre pour
10 l'élément, on peut associer ou calandrer celui-ci avec une composition de caoutchouc vulcanisable et vulcaniser l'assemblage, en général dans un moule, en vue d'obtenir un stratifié avec une bonne adhérence aussi bien à la température ambiante qu'à des températures élevées.

15 Les cordes ou câblés de verre enrobés d'un adhésif contenant le polymère de greffage ont de meilleures caractéristiques de rupture aux basses températures, la présence de ce copolymère pouvant réduire les ruptures qui peuvent se produire dans des cordes de verre, par exemple dans des ceintures de
20 pneumatiques, en cours de service normal à froid ou à de basses températures.

Le présent procédé ne comprend qu'une seule immersion dans un seul bain adhésif, mais pour avoir le dépôt voulu d'adhésif sur les cordes, on peut modifier la concentration du bain
25 ou la vitesse de passage des cordes dans celui-ci pour avoir la quantité d'adhésif nécessaire à une bonne adhérence. Ainsi, si l'on peut faire passer les cordes dans plusieurs bains successifs contenant des quantités égales ou différentes des matières ci-dessus pour accumuler la quantité voulue d'adhésif,
30 cela n'est pas nécessaire, une seule immersion (trempage) donnant en général de bons résultats.

L'élément de renforcement en fibres de verre ou corde, comprend plusieurs fibres ou monofilaments sensiblement continus et parallèles, et cet élément ou les fibres ne sont
35 pas retordus, ou peu, c'est-à-dire qu'aucune torsion ne leur est donnée à dessein, la seule torsion éventuelle étant celle occasionnée par le passage dans l'appareil de traitement des fibres ou par l'emballage ou le bobinage de la corde. Cependant, dans un procédé continu, les éléments peuvent provenir

directement de l'appareil de traitement des fibres, être plongés dans l'adhésif aqueux, puis séchés et sortis à une torsion d'environ 0,6 tour par centimètre. Les éléments sont ensuite tissés en une étoffe pour bandage pneumatique avec un très petit fil de fixation tous les deux centimètres environ, en nylon ou polyester, qui peut être un monofilament, étoffe qui est calandree avec une nappe de caoutchouc. La nappe ainsi renforcée par les fibres de verre est alors prête pour la fabrication de pneumatiques ou pour d'autres usages.

Les compositions de verres pour fibres de renforcement ou cordes de pneumatiques sont bien connues, un type de verre utilisable étant le verre dénommé verre E qui est décrit dans l'ouvrage "Mechanics of Pneumatic Tires," Clark, National Bureau of Standards Monograph 122, U.S. Dept. of Commerce, publication Novembre 1971, pages 241-243, 290 et 291. Le nombre de filaments ou de fibres de l'élément ou corde de renforcement peut être très variable suivant l'emploi final envisagé ou les exigences de la mise en service, et de même, le nombre de brins de fibres pour faire une corde peut varier beaucoup. Mais en général cependant, le nombre de filaments d'une corde pour un pneumatique de véhicule de tourisme peut être d'environ 500 à 3.000, et le nombre de brins de 1 à 10, de préférence le nombre de brins étant de 1 à 7 et le nombre total de filaments d'environ 2.000. On peut à cet égard consulter Wolf, "Rubber Journal", Février 1971, pages 26 et 27, ainsi que le brevet US n° 3 433 689.

Peu après leur formation, les fibres de verre sont ordinairement apprêtées (par pulvérisation ou tremper etc..., et séchage à l'air) avec une très faible proportion d'un produit de revêtement qui les protège au cours de leur traitement et de leur manipulation pour former les brins ou éléments de renforcement, ainsi que pendant leur emballage, et l'on pense que l'immersion qui suit dans le bain adhésif aqueux n'enlève pas cet apprêt. Les matières utilisables comme apprêts pour les fibres de verre sont bien connues, mais il est préférable de choisir un silane, notamment un silane avec des groupes pouvant se lier ou se coordonner chimiquement ou physiquement avec au moins certaines parties de la surface du verre des fibres ainsi qu'avec au moins un ou plusieurs des constituants de l'adhésif aqueux. Un apprêt très intéressant pour fibres de

verre est le gamma-amino-propyl-triéthoxy-silane ou un amino-alkyl-alcoxy-silane semblable, qui, appliqué sur les fibres, s'hydrolyse et se polymérise en formant un poly(aminosiloxane) dont une partie est liée au verre et une autre partie comprend des groupes amino à atomes d'hydrogène actifs pour la réaction avec des composants de l'adhésif comme la résine phénolique, le polybutadiène ou le copolymère de greffage de la vinylpyridine, mais on peut aussi utiliser des complexes de chrome à groupes fonctionnels. Les produits d'apprêtage de fibres de verre sont connus et certaines compositions sont indiquées dans les brevets US N°s 3 252 278, 3 287 204 et 3 538 974.

La résine phénolique-aldéhyde hydrosoluble thermodurcissable (thermoréactive) est obtenue par réaction d'un aldéhyde avec un composé phénolique, l'aldéhyde préféré étant le formaldéhyde, bien que l'on puisse prendre aussi l'acétaldéhyde ou le furfural, et remplacer le formaldéhyde par du paraformaldéhyde ou un autre précurseur du formaldéhyde comme l'hexaméthylène-tétramine ou autres, et il est préférable aussi de partir de formaline, qui est ordinairement une solution aqueuse de 37 % de formaldéhyde, et qui est d'un emploi plus aisé. On peut prendre aussi des mélanges de plusieurs aldéhydes. Le composé phénolique peut être le phénol lui-même, le résorcinol (préféré), un crésol ou un xylénol, le p-tert-butyl-phénol ou le p-phényl-phénol ou leurs mélanges. On fait réagir les réactifs dans de l'eau, en général en présence d'un catalyseur. On peut partir aussi d'une résine thermoplastique, en faisant réagir moins d'une proportion molaire de l'aldéhyde avec le composé phénolique pour former un produit de condensation, puis en ajoutant la quantité voulue d'aldéhyde au moment de la préparation du bain pour transformer par chauffage ce produit en une résine thermodurcissable infusible. On peut encore faire réagir un excès molaire de l'aldéhyde avec le composé phénolique pour former à chaud un produit de condensation du type thermodurcissable, mais qui doit être alors employé rapidement, cette réaction étant toutefois un peu plus longue. Dans tous les cas, le produit final résultant du chauffage est une résine phénol-aldéhyde thermodurcie. La matière alcaline est en général ajoutée avant l'emploi. On pourra trouver des informations sur la préparation des résines

phénol-aldéhyde thermodurcissables hydrosolubles dans les ouvrages "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, Volume 15, Second Edition, 1968, Interscience Publishers Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, pages 176 à 208 ;
 5 "Technology of Adhesives", Delmonte, Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y., 1947, pages 22 à 52; "Formaldehyde", Walker, A.C.S. Monograph Series, Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y., Third Edition, 1964, pages 304 à 344; et "The Chemistry of Phenolic Resins", Martin John Wiley & Sons, Inc., New York,
 10 1956.

Le copolymère caoutchouteux de greffage, ou copolymère de "surpolymérisation", comprend un coeur ou substrat d'un polymère d'acrylate et une enveloppe ou gaine d'un polymère d'une vinylpyridine. On l'obtient en commençant par former
 15 un latex du polymère d'acrylate par une polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse d'un acrylate monomère jusqu'à un taux de conversion d'au moins 85 % et de préférence 100 %, puis en ajoutant à ce latex un diène conjugué, une vinylpyridine et une quantité d'eau supplémentaire, ainsi qu'un
 20 inducteur radicalaire, éventuellement un agent modificateur, un émulsionnant surfactif etc..., et en poursuivant la polymérisation, de préférence jusqu'à une conversion totale, pour former le copolymère de greffage du diène et de la vinylpyridine sur le polymère d'acrylate. Il apparaît bien que le terme
 25 greffage convient pour désigner cette copolymérisation globale.

L'acrylate à polymériser est un monomère formant un polyacrylate dont la température de transition vitreuse (Tg) ne dépasse pas -20°C environ, des exemples de tels monomères étant les acrylates d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'hexyle,
 30 d'octyle, de 2-éthylhexyle, de décyle, de méthoxy-éthyle, d'éthoxy-éthyle, de méthoxy-propyle, d'éthoxy-propyle etc..., et ce sont donc monomères de formule générale $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$, R étant un alkyle en C_2 à C_{10} ou un groupe $-\text{R}'\text{OR}$ ", R' étant un alkylène en C_2-C_3 et R" un alkyle en C_1-C_2 . On notera que le poly(n-butyl acrylate) a une Tg de -55°C et le poly(2-éthyl hexyl acrylate)
 35 une Tg de -77°C, déterminées par calorimétrie d'exploration différentielle. Mais on peut aussi prendre comme acrylate des monomères de formule $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}''$, R'' étant un alkyle en C_8 à C_{18} , tels que le méthacrylate de n-octyle, de n-dodécyle,

d'hexadécyle, de n-octadécyle et autres, le poly(n-octyl méthacrylate) ayant une Tg de -20°C et le poly(n-octadécyl méthacrylate) une Tg de -100°C . On peut encore utiliser des mélanges de plusieurs de ces acrylates, parmi lesquels on donne
5 la préférence aux acrylates de n-butyle, de 2-éthyl hexyle et à leurs mélanges.

Le diène servant à former l'enveloppe du copolymère de greffage est un diène conjugué en $\text{C}_4\text{-C}_6$ tel que le butadiène-1,3, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-butadiène-1,3 ou le pipérylène,
10 ou encore leurs mélanges, mais le butadiène-1,3 est préférable. Quant à la vinylpyridine à copolymériser avec le diène pour faire l'enveloppe du copolymère de greffage, elle aura de 7 à 9 atomes de carbone et pourra être la 2-vinylpyridine, la 3-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, la
15 2,4-diméthyl-6-vinylpyridine ou la 5-éthyl-2-vinylpyridine ou un mélange de plusieurs de ces pyridines, mais parmi lesquelles il est préférable de choisir la 2-vinylpyridine.

Les copolymères butadiène-vinylpyridine sont bien connus, par exemple par les brevets US N°s 2 561 215, 2 615 826
20 et 3 437 122 et par le brevet britannique N° 595 290.

Le copolymère de greffage caoutchouteux final de cette invention comprend, en proportions pondérales à l'état sec, environ 8 à 20 % de l'acrylate monomère, 3 à 20 % de la vinylpyridine et 60 à 89 % du diène, de préférence environ 10 à 15 %
25 de l'acrylate, 7 à 15 % de la vinylpyridine et 70 à 83 % du diène.

On connaît des latex aqueux alcalins de polybutadiènes caoutchouteux formés par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse du butadiène-1,3. La température de transition
30 vitreuse, Tg, du polybutadiène, ne doit pas être supérieure à -70°C environ.

En poids secs, le rapport pondéral du copolymère de greffage butadiène-vinylpyridine-acrylate au polubutadiène sera compris entre 20:80 et 60:40 environ, de préférence environ 40 %
35 du copolymère et 60 % du polybutadiène.

Le latex du copolymère de greffage et le latex du polybutadiène peuvent être facilement mélangés l'un avec l'autre.

De très faibles proportions d'autres monomères copolymérisables peuvent être en plus facultativement copolymérisées avec de préférence l'acrylate du polymère constituant le coeur, mais aussi avec le butadiène et la vinylpyridine du copolymère constituant l'enveloppe ou encore avec le butadiène du polybutadiène, pour autant que les propriétés et caractéristiques utiles et les températures Tg de ces polymères ne sont pas compromises dans leur emploi comme adhésifs pour cordes de verre. Des exemples de tels monomères sont le styrène, l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de méthyle, le méthacrylamide, le butadiène-1,3, l'isoprène, le pipérylène, le 2,3-diméthyl butadiène-1,3, le diacrylate et le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le divinylbenzène (qui est le monomère préféré), le triméthacrylate et le triacrylate de triméthylol-propane, le diacrylate de 1,3-butylène-glycol, le cyanurate de triallyle etc... et leurs mélanges.

Les monomères polyinsaturés peuvent donner un certain degré de réticulation si l'on souhaite régler la fluidité à chaud d'un ou plusieurs des polymères ou copolymères secs ou du coeur ou de l'enveloppe du copolymère de greffage, et le monomère polyinsaturé réticulant sera de préférence utilisé ou copolymérisé avec l'acrylate du coeur dans une proportion d'environ 0,05 à 1,5 partie en poids pour 100 parties de l'acrylate.

La polymérisation des monomères se fait par des inducteurs radicalaires (formateurs de radicaux libres ou systèmes formant des radicaux libres, catalyseurs) comme le persulfate d'ammonium, de potassium ou de sodium, H₂O₂ etc..., qui sont ajoutés dans une proportion suffisante pour effectuer la polymérisation et obtenir la masse moléculaire voulue. On peut prendre d'autres inducteurs radicalaires qui se décomposent ou deviennent actifs à la température de polymérisation, dont certains exemples sont l'hydroperoxyde de cumène, les peroxydes de dibenzoyle, de diacétyle, de didécanoyle, de di-t-butyle, de dilauroyle et bis(p-méthoxy benzoyle), le peroxy-pivalate de t-butyle, le peroxyde de dicumyle, le percarbonate d'isopropyle, le perdicarbonate de di-sec-butyle, l'azo-bis-diméthyl-valéronitrile, le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, le 2,2'-azo-bis-2-méthylbutyronitrile et le 2,2'-azo-bis-(méthylisobutyrate) etc... ou leurs mélanges. De petites proportions

des inducteurs suffisent pour réaliser la polymérisation.

Des émulsionnants tels que des savons, agents surfactifs ou dispersants, sont ajoutés en proportions suffisantes pour obtenir une émulsion aqueuse de l'eau et des monomères, ainsi que des polymères formés. Des exemples de certains émulsionnants sont le laurate de potassium, le savon de potassium de colophane dismutée, le stéarate et l'oléate de potassium, le lauryl sulfate de sodium, le dodécyl sulfonate et le décyl sulfate de sodium, le sel sodique d'un produit de condensation d'acide naphthalène-sulfonique, le colophanate de sodium etc... et leurs mélanges, mais on peut aussi choisir d'autres surfactifs bien connus.

Des agents de transfert de chaînes ou agents modificateurs sont également bien connus pour la copolymérisation en émulsion de monomères vinyliques et de diènes, et ils servent généralement à modifier la masse moléculaire et à réduire la réticulation. De nombreux types de tels agents ont été proposés, mais il est préférable de prendre les alkyl et/ou aralkyl mercaptans en C₈ à C₁₈, parmi lesquels les alkyl mercaptans tertiaires sont de beaucoup préférables. Des exemples de certains mercaptans sont le n-octyl mercaptan, le n-dodécyl mercaptan, le t-octyl mercaptan, le t-dodécyl mercaptan, le p-tridécyl mercaptan, le tétradécyl mercaptan, l'hexadécyl mercaptan, etc... et leurs mélanges. Si l'on n'ajoute pas de mercaptan, ou peu, et que l'on poursuive la polymérisation jusqu'à son terme, il peut se former un gel et la masse moléculaire peut devenir très haute ou même infinie, même si l'on peut trouver aussi de petites fractions à faible masse moléculaire.

Avant, pendant ou après la polymérisation, on peut ajouter NaOH, KOH, NH₄OH etc... pour régler le pH à la valeur voulue. La polymérisation peut être exécutée en milieu acide, et quand elle est terminée le latex peut être alcalinisé.

L'eau employée ne doit pas contenir de matières préjudiciables, et elle aura été de préférence distillée ou traitée avec un échangeur d'ions. On ajoute suffisamment d'eau pour permettre la formation des émulsions et un bon mélange par agitation des ingrédients au cours de la polymérisation

afin d'avoir la vitesse et le degré de polymérisation souhaités, une bonne dissipation des calories etc... Les teneurs en matières solides des latex ou dispersions aqueux alcalins formés, du copolymère de greffage et/ou du polybutadiène, peuvent ainsi
5 varier d'environ 25 à 60 % en poids, et le pH entre 7,0 et 11,5 environ.

Des stabilisants, anti-oxydants et chélatants peuvent être employés dans la polymérisation. Bien connu aussi est l'emploi de bloqueurs à la fin d'une polymérisation radi-
10 calaire, agents qui servent non seulement à stopper la polymérisation au degré de conversion voulu, mais aussi à l'empêcher de se poursuivre et à empêcher aussi une réticulation etc... au cours des purifications, traitements et autres opérations. Des exemples de certains bloqueurs sont l'hydroquinone, le
15 sulfure de sodium, l'hydrogène-sulfate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le diéthyl dithiocarbamate de sodium, la diéthylhydroxylamine, les diméthyl dithiocarbamates de sodium, de potassium et de diméthylammonium, le sulfate d'hydroxylamine avec en plus l'hydrosulfite de sodium, etc...

20 Les températures appliquées doivent être suffisantes pour que se fasse la polymérisation par activation de l'inducteur et des doubles liaisons des monomères, mais elles ne doivent cependant pas être trop élevées au point de provoquer une réaction différente de la réaction voulue, ni trop basses,
25 ce qui retarderait la polymérisation. D'une manière générale, la température peut être de l'ordre de 2 à 90°C, ou même plus basse mais il peut être alors bon d'ajouter un antigel inerte au milieu de polymérisation.

La polymérisation se fera de préférence dans un
30 réacteur fermé, tel qu'un réacteur pouvant être mis sous pression, équipé d'un agitateur, des systèmes de chauffage et de refroidissement et de moyens de balayage avec un gaz inerte ou de pompage d'un gaz inerte tel que l'azote, l'hélium, l'argon, le néon ou autres, ainsi que de moyens de chargement
35 des monomères, de l'eau, des inducteurs etc..., de moyens d'évacuation à l'atmosphère et de récupération du polymère et autres. Le réacteur doit être nettoyé et balayé entre les opérations de polymérisation pour en éliminer des traces de

bloqueurs, inducteurs, modificateurs et résidus etc..., qui pourraient gêner les polymérisations ultérieures. L'agitation doit être suffisante pour assurer un bon mélange du milieu de polymérisation, diffusion, contact etc..., et tous les ingrédients 5 sauf le bloqueur peuvent être mis en même temps dans le réacteur, d'une manière intermittente, progressivement ou en continu, ou bien séparément ou en mélange.

Les polymères caoutchouteux sont ainsi formés dans de l'eau avec des inducteurs radicalaires, agents chélatants, 10 modificateurs, émulsionnants, surfactifs, stabilisants, agents de blocage et autres, par des techniques connues, la polymérisation pouvant se faire à chaud ou à froid et poursuivie ou non jusqu'à un taux de conversion d'environ 100 %. Si elle est effectuée avec des proportions appropriées d'agents de 15 transfert de chaînes ou modificateurs, et arrêtée avant une conversion de 100 %, on peut pratiquement éviter une gélification (réticulation). Les polymérisation radicalaires en émulsion aqueuse, ainsi que les matières qu'elles engagent, sont bien connues et décrites par exemple dans les publications 20 suivantes :

- (1) Whitby et al, "Synthetic Rubber", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954 ;
- (2) Shildknecht, "Vinyl and Related polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952 ;
- 25 (3) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 2 (1965), Vol. 3 (1965), Vol. 5 (1966), Vol.7 (1967) et Vol. 9 (1968) ;
- (4) "Materials, Compounding Ingredients and Machinery for 30 Rubber", Publ. by "Rubber World", Bill Communication Inc., New York, 1977; et
- (5) Bovey et al, "Emulsion Polymerization", Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.

Pour déterminer la teneur en gel (produit réticulé) 35 du copolymère de greffage caoutchouteux, on prélève un échantillon du latex dont on coagule le caoutchouc que l'on sépare de l'eau, on le broie puis on le dissout dans du toluène et on filtre pour déterminer la teneur en gel. Voir à ce sujet Whitby et al supra.

Une méthode de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse à des conversions élevées en vue d'obtenir des polymères caoutchouteux tels que des copolymères d'une vinylpyridine, des polybutadiènes ou des copolymères du butadiène, avec peu de ou sans produit gélifié, est décrite en détail dans le brevet US N° 4 145 494 accordé le 20 mars 1979, intitulé "Aqueous Free Radical Emulsion Polymerization".

La technique de polymérisation ou de copolymérisation d'un ou de plusieurs monomères en présence d'un polymère constituant un substrat, technique de "greffage", est bien connue et souvent appelée polymérisation ou copolymérisation par greffe, et à cet égard on peut consulter les ouvrages suivants : "Proceedings Of The Third Rubber Technology Congress", 1954, W. Heffer & Sons, Ltd., Cambridge, pages 185-195 ; "Copolymérisation", High Polymers, Vol. XVIII, Ham, Pages 323-324, 335-420 et 573, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York, 1964; "Block and Graft Polymers", Burlant and Hoffman, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960; "Block and Graft Copolymers", Ceresa, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1962 ; et "Graft Copolymers", Polymer Reviews, Vol. 16, Battaerd and Tregear, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York, 1967. L'enveloppe ou gaine du copolymère de greffage peut être constituée en totalité par le copolymère greffé, mais elle peut être aussi un mélange d'homopolymères, de copolymères ainsi que du copolymère greffé lui-même. Ainsi, si la conversion pour le coeur n'est pas totale quand on ajoute le Bd (butadiène) et la VP (vinylpyridine), l'enveloppe peut contenir un peu des homopolymères de l'acrylate et du Bd, des copolymères Bd-acrylate, Bd-VP et Bd-VP-acrylate etc...; avec le copolymère greffé. Toutefois, on pense généralement que les parties de vinylpyridine sont à l'extérieur des particules du latex où l'effet adhésif est obtenu, et l'acrylate à l'intérieur.

Le pH du latex et du bain d'immersion doit être alcalin, et celui de tout surfactif et stabilisant éventuels, y compris les stabilisants congélation-décongélation et autres additifs, doit être aussi alcalin, compatible ou neutre, pour éviter une coagulation du latex.

La quantité d'eau de l'adhésif doit être suffisante pour assurer la dispersion voulue des particules de caoutchouc ou latex et la dissolution de la résine phénolique et de tous autres additifs, pour avoir la viscosité souhaitée et la teneur en matières solides donnant la fixation nécessaire de ces matières sur et entre les fibres de la corde. La quantité d'eau du bain adhésif sera généralement telle que la teneur en matières solides du bain soit de l'ordre de 30 à 50 % en poids, de préférence d'environ 35 à 45 %. Une quantité excessive d'eau peut en effet nécessiter plusieurs trempers et une très forte quantité de chaleur pour l'évaporer pour sécher le dépôt, tandis que trop peu d'eau peut entraîner une pénétration irrégulière ou une vitesse d'enrobage trop lente.

En plus des surfactifs ou agents mouillants et des anti-oxydants pouvant déjà être contenus dans le latex, on peut encore ajouter au bain d'immersion de petites proportions d'autres surfactifs et anti-oxydants, ainsi que d'autres antidégradants et des cires, un exemple d'une cire utilisable étant une émulsion de cire, un mélange de paraffine et de cire microcristalline dans de l'eau.

En poids à l'état sec, la proportion de la résine phénol-aldéhyde dans la composition adhésive sera de l'ordre de 3 à 15 parties, de préférence d'environ 4 à 10 parties, pour 100 parties du copolymère de greffage caoutchouteux ou de l'ensemble de ce copolymère et du polybutadiène.

Pour appliquer d'une manière sûre l'adhésif aux cordes en fibres de verre, on fait passer celles-ci dans le bain tout en les maintenant sous une légère tension déterminée, puis dans une étuve ou un four où elles sont séchées, également sous une légère tension déterminée pour éviter leur affaissement sans étirage notable, et à leur sortie du four elles passent dans une zone de refroidissement où elles sont refroidies à l'air avant que la tension soit supprimée. Dans tous les cas le séchage au four ou en étuve se fait entre 100 et 300°C environ pendant une durée de l'ordre de 300 à 5 secondes, et le temps pendant lequel les cordes restent dans l'adhésif est de quelques secondes ou plus, et tout au moins suffisant pour permettre un bon mouillage des fibres et leur imprégnation pratiquement totale. L'immersion et le séchage ou durcissement

de l'adhésif peuvent se faire dans un ou plusieurs récipients et dans un ou plusieurs fours ou étuves, à des températures et pendant des durées différentes.

On détermine l'adhérence statique au caoutchouc des cordes en fibres de verre enrobées de l'adhésif séché thermodurci par l'essai de traction H à une seule corde, essai d'adhérence H. Dans tous les cas les échantillons de caoutchouc sont préparés avec une composition de caoutchouc vulcanisable comprenant le caoutchouc, du noir de carbone de renforcement et les ingrédients habituels de mélange et de vulcanisation, et dans tous les cas aussi les cordes à essayer sont placées en positions parallèles dans un moule multi-brins du type décrit dans l'essai d'adhérence par traction H de l'ASTM D 2138-72, le moule est rempli de la composition de caoutchouc non vulcanisé, les cordes étant maintenues sous une tension de 50 grammes chacune, et on vulcanise le caoutchouc. Chaque échantillon de caoutchouc a une épaisseur de 6,5 mm et 9,5 mm de corde noyée. Après que le caoutchouc a été vulcanisé, on retire du moule le morceau de caoutchouc chaud, on le refroidit et on y découpe les éprouvettes pour l'essai H, éprouvettes qui consistent en une seule corde entourée de caoutchouc et dont chaque extrémité est noyée au centre d'une patte de caoutchouc d'environ 25 mm de long. Les éprouvettes sont vieilles pendant au moins 16 heures à la température ordinaire puis on détermine, à la température ordinaire ou à 121°C, la force nécessaire pour séparer la corde du caoutchouc, au moyen d'un appareil d'essai INSTRON équipé de pinces pour la fixation des éprouvettes. La force maximale, en Newtons, qui est nécessaire pour séparer la corde du caoutchouc, représente la valeur de l'adhérence H. Tous les essais des exemples qui suivent ont été effectués dans des conditions identiques et toutes les éprouvettes préparées et essayées de la même manière générale, d'après la méthode ASTM D 2138-72.

La flexibilité (souplesse) de fils individuels plongés dans l'adhésif et séchés a été déterminée par l'essai MIT (tel qu'il est décrit dans la méthode normalisée TAPPI T423 m-50 pour l'évaluation de la résistance au pliage de papier), essai dans lequel l'échantillon est fléchi trois fois par seconde d'un arc total de 270° jusqu'à ce qu'il se rompe,

le nombre de flexions étant pris comme mesure directe de la résistance du fil à basse température, la température de flexion pouvant varier d'environ -40°C à environ $+130^{\circ}\text{C}$. Deux variantes de cet essai sont les suivantes :

- 5 Méthode A - on fléchit un fil individuel traité sous une tension de 500 grammes.
- Méthode B - on fléchit un fil individuel traité, enrobé dans du caoutchouc, sous une tension de 1 kilogramme, les dimensions de l'échantillon étant
- 10 d'environ 150 mm de longueur, 4,5 mm de largeur et 0,75 mm d'épaisseur.

 Les cordes ou étoffes de verre qui ont été enrobées de l'adhésif selon cette invention par une seule immersion dans un seul bain de l'adhésif peuvent porter, par rapport au poids

15 des cordes, de l'ordre de 10 à 40 %, de préférence environ 15 à 25 %, des matières solides sèches du bain, et elles peuvent servir à la fabrication de carcasses, ceintures, bandelettes et autres parties de bandages pneumatiques à structure radiale, diagonale ou diagonale ceinturée pour véhicules de tourisme,

20 camions et motocycles, pneus tous-terrains et pneus d'aviation, ainsi que de courroies de transmission, courroies trapézoïdales, courroies transporteuses, tuyaux souples, joints et raccords, bâches, et autres.

 Naturellement, si l'on peut faire adhérer l'élé-

25 ment de renforcement en fibres de verre portant l'adhésif à du caoutchouc naturel ou à un copolymère butadiène-styrène du genre caoutchouc vulcanisables, ou à un mélange des deux, par durcissement et vulcanisation conjoints, on peut aussi faire adhérer l'élément portant l'adhésif thermodurci à d'autres matières

30 caoutchouteuses vulcanisables par vulcanisation de celles-ci associées à l'élément, par exemple à un ou plusieurs des caoutchoucs précédents ainsi qu'aux caoutchoucs nitrile ou de poly-

 chloroprène, polyisoprènes et polybutadiènes, caoutchoucs acryliques, caoutchoucs isoprène-acrylonitrile etc... et leurs

35 mélanges. Tous ces caoutchoucs peuvent être mélangés avec les ingrédients usuels comprenant soufre, acide stéarique, oxyde de zinc, oxyde de magnésium, silice, noir de carbone, accélérateurs, anti-oxydants et antidégradants et autres agents de vulcanisation, ingrédients de mélange etc... tous bien connus

pour les caoutchoucs particuliers envisagés, et le bain adhésif selon l'invention peut servir aussi pour lier à des compositions de caoutchoucs des cordes, fils, câblés etc... d'autres fibres naturelles ou synthétiques.

5 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer plus particulièrement la présente invention, exemples dans lesquels, à moins d'indications contraires, toutes les parties de matières sont des parties pondérales.

EXEMPLE 1 :

10 Les préparations des latex ci-après ont été poursuivies jusqu'à leur terme dans des fioles de polymérisation balayées par uncourant d'azote, dans un bain d'eau et avec agitation.

1. Préparation d'un latex de poly (BA) (coeur).

	<u>Parties en poids</u>	
	<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
n-Butyl acrylate	200	200
Eau	-	280
SIPEX UB (30 % dans de l'eau)	9,0	30,0
Persulfate de potassium	<u>0,6</u>	<u>0,6</u>
20 Total	209,6	510,6

Température de polymérisation 50°C, latex alcalinisé.

2. Préparation de latex de polystyrène (coeur).

	<u>Parties en poids</u>	
	<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
25 Styrene	200	200
Eau	-	256,6
DRESINATE 214 (20 % dans de l'eau)	8,0	40,0
Persulfate de potassium	0,5	0,5
30 SULFOLE 120	<u>0,5</u>	<u>0,5</u>
Total	209,0	497,6

Température de polymérisation 50°C, latex formé alcalin.

3. Préparation d'un latex de polymère ternaire Bd/BA/VP.
70/15/15

		<u>Parties en poids</u>	
		<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
5	Butadiène-1,3	140	140
	n-Butyl acrylate	30	30
	2-Vinylpyridine	30	30
	Eau	-	255
	SIPEX UB (30 % dans de l'eau)	4,0	13,34
10	Persulfate de potassium	0,6	0,6
	SULFOLE 120	0,4	0,4
	Total	205,0	469,34

Température de polymérisation 60°C, latex formé
alcalin.

4. Préparation d'un latex d'un copolymère Bd/VP 70/15

		<u>Parties en poids</u>	
		<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
15	Butadiène-1,3	140	140
	2-Vinylpyridine	30	30
	Eau	-	231,4
20	SIPEX UB (30 % dans de l'eau)	5,1	17,0
	Persulfate de potassium	0,51	0,51
	Carbonate de sodium	0,26	0,26
	SULFOLE 120	0,34	0,34
	Total	176,21	419,51

Température de polymérisation 50°C, latex formé
alcalin.

5. Préparation d'un latex de greffage Bd/VP/BA 70/15/15
avec 15 parties de coeur de poly(BA).

		<u>Parties en poids</u>	
		<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
30	Butadiène-1,3	140	140
	2-Vinylpyridine	30	30
	Latex de poly(BA) de l'essai 1 précédent	30	74,81
35	Eau	-	210,74
	SIPEX UB (30% dans de l'eau)	6	20,00
	Persulfate de potassium	0,6	0,6
	SULFOLE 120	variable*	-

* entre 0,4 et 1,6 partie

Température de polymérisation 60°C, latex formé
alcalin.

6. Préparation d'un latex de greffage Bd/VP/St 70/15/15 avec 15 parties de coeur de polystyrène.

		<u>Parties en poids</u>	
		<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
5	Butadiène-1,3	140	140
	2-Vinylpyridine	30	30
	Latex de polystyrène de l'essai 2 précédent	30	71,94
	Eau	-	203,96
10	DRESINATE 214 (20 % dans de l'eau)	6,0	30,0
	Persulfate de potassium	0,6	0,6
	SULFOLE 120	<u>1,2</u>	<u>1,2</u>
	Total	207,8	477,7

Température de polymérisation 50°C, latex formé alcalin.

15 EXEMPLE 2 :

Préparation de bains adhésifs pour le traitement des cordes.

On prépare les bains adhésifs aqueux en mélangeant une résine résorcinol-formaldéhyde (RF) avec le latex choisi de manière à avoir 7,5 parties, à l'état sec, de résine RF pour 100 parties en poids de matières solides du latex, avec une teneur totale en matières solides de 40 %. Les 7,5 parties (sec) de résine RF se composent de 6,82 parties (sec) de PENACOLITE R-2170 neutralisée (résine RF) et 0,68 partie (sec) de formaldéhyde. Un exemple est le suivant :

		<u>Parties</u>	
		<u>Sec</u>	<u>Avec eau</u>
	Latex aqueux à 41 % de matière solide	59,53	145,19
	PENACOLITE R-2170 (40 % de matière solide dans de l'eau, neutralisée)	4,06	10,15
30	Formaldéhyde aqueux à 37 %	0,41	1,11
	Eau	-	<u>3,55</u>
	Total	64,00	160,00

On plonge dans le bain la corde de verre (fil de verre apprêté 1/0 ECH 15 de Owens-Corning Fiberglas Corporation) pour l'imprégner et l'enrober puis on la fait passer dans une étuve chaude, la température à l'entrée de l'étuve étant de 163°C, à la sortie de 219°C, et la durée du passage de 45 secondes. Le dépôt d'adhésif sur la corde est

ainsi d'environ 20 % en poids.

La formule de la composition de caoutchouc pour la mesure de l'adhérence H des fils de verre est indiquée ci-après. Cette composition contenant les fils de verre enduits de l'adhésif séché est vulcanisée à 152°C pendant 20 minutes.

Composition de caoutchouc.

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Feuille fumée de caoutchouc naturel	50
	SBR-1502	50
10	ENDOR	0,15
	Noir de carbone HAF (noir de four à haute résistance à l'abrasion)	35
	Oxyde de zinc	3
	Acide stéarique	1
	PICCO 100	2
15	Styréno-phénol (anti-oxydant)	1
	Huile ASTM 103 (plastifiant)	7
	Diphénylguanidine	0,15
	NOBS 1 (accélérateur de vulcanisation)	0,9
	Soufre	2,6

20

EXEMPLE 3 :

Dans le tableau I ci-après sont comparées les adhérences H de fils de verre enrobés d'adhésif séché dans le caoutchouc vulcanisé, avec des compositions globales 70/15/15 de Bd/VP/BA et Bd/VP/St, chacune faite de trois manières différentes : a) latex de greffage, b) mélange, et c) polymère ternaire.

25

(voir tableau I page suivante)

TABLEAU I

Adhérence H des fils de verre avec des compositions globales 70/15/15 de bains de latex Bd/VP/BA et Bd/VP/St préparés de trois manières différentes¹

5	Monomère	Type de latex	Adhérence H (ASTM-D-2138-72) dans la composition de caoutchouc (Newtons)	
			\sim 25°C	121°C
10	n-butyl acrylate	Greffage (poly (BA) + Bd et VP, essai 5 précédent)	147	93
		Mélange (15 poly (BA) et copolymère Bd/VP 70/15, essais 1 et 4 précédents)	151	93
15	styrène	Polymère ternaire (les trois monomères ajoutés ensemble, essai 3 précédent)	138	98
20		Greffage (polystyrène + Bd et VP, essai 6 précédent)	182	116
	25	Mélange (15 polystyrène + copolymère Bd/VP 70/15, essais 2 et 4 précédents)	44	18
		Polymère ternaire ² (les trois monomères ajoutés ensemble)	156	102

¹Tous les bains contiennent 7,5 parties de la résine RF pour 100 parties en poids de matières solides du latex.

²Latex aqueux Bd/VP/St 70/15/15 formé par polymérisation radicalaire en émulsion, ayant les caractéristiques suivantes : viscosité Brookfield : 30 mPa.S ; pH : 10,7 ; viscosité Mooney : ML-4 à 100°C : 40 ; tension superficielle : 48 dynes/cm.

Le mélange avec le polystyrène, qui donne la plus mauvaise adhérence, donne aussi un fil très fragile et cassant à la température ambiante, alors que les deux autres fils avec le styrène sont souples. Les trois fils avec l'acrylate de butyle (BA) sont tous souples. Le latex préparé avec du polystyrène comme coeur donne la plus forte adhérence, plus forte qu'avec le polymère ternaire de styrène. Le fil portant le polymère ternaire de styrène peut être considéré

comme un fil témoin du fait que ce polymère ressemble au latex normal de vinylpyridine (VP) qui est employé dans des adhésifs pour cordes de pneumatiques. Les trois fils avec BA donnent des résultats équivalents, et ils peuvent être considérés

5 comme étant aussi bons que le fil portant le polymère ternaire de styrène.

EXEMPLE 4 :

Dans le tableau II ci-après sont comparées les propriétés à la flexion des fils de verre avec les compositions globales 70/15/15 de Bd/VP/BA et Bd/VP/St, chacune faite de

10 trois manières différentes comme dans l'exemple 3 précédent. Les fils portent l'adhésif séché seulement, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas enrobés dans la composition de caoutchouc (méthode A).

TABLEAU II

Propriétés à la flexion de fils de verre traités dans des compositions globales 70/15/15 de latex Bd/VP/BA et Bd/VP/St préparés de trois manières différentes¹

20	Monomère	Type de latex	Nombre de flexions dans l'essai MIT, méthode A ²		
			-30°C	25°C	120°C
	n-butyl acrylate	Greffage (poly (BA) + Bd et VP, essai 5 précédent) ³	8683	2341	2973
25		Mélange (15 poly(BA) et copolymère Bd/VP 70/15, essais 1 et 4 précédents)	2365	1271	1560
		Polymère ternaire (les trois monomères ajoutés ensemble, essai 3 précédent)	4883	1071	1178
30	styrène	Greffage (polystyrène + Bd et VP, essai 6 précédent)	5197	950	1579
		Mélange (15 polystyrène + copolymère Bd/VP 70/15, essais 2 et 4 précédents)	388	202	1273
35		Polymère ternaire ⁴ (les trois monomères ajoutés ensemble)	1385	995	1237

¹Tous les bains contiennent 7,5 parties de la résine RF pour 100 parties en poids de matières solides du latex.

40 ²Fil traité non enrobé dans le caoutchouc.

³0,2 partie de Sulfole 120 pour 100 parties des monomères du latex.

- 4 Latex aqueux Bd/St/VP 70/15/15 formé par polymérisation radicalaire en émulsion, ayant les caractéristiques suivantes : viscosité Brookfield : 30 mPa.s ; pH : 10,7 ; viscosité Mooney, ML-4 à 100°C : 40 ; tension superficielle :
5 48 dynes/cm.

C'est le latex préparé avec le poly(BA) comme coeur qui supporte le mieux les flexions à toutes les températures. Le latex qui a été préparé avec du polystyrène comme coeur donne un bien meilleur résultat à -30°C que le latex
10 du polymère ternaire contenant du styrène, mais il n'est cependant pas aussi bon que le latex de poly(BA). La fragilité du fil obtenu avec le mélange de polystyrène est reflétée par sa mauvaise résistance à la flexion à -30°C.

EXEMPLE 5 :

15 Le tableau III montre les caractéristiques de flexion et les adhérences H des fils de verre recouverts de l'adhésif séché, avec les latex de copolymères de greffage selon cette invention qui ont été préparés en quantités de 20 litres. On a fait aussi des mélanges de ces latex avec 60 parties d'un
20 latex de polybutadiène (Bd), et on a comparé ces latex et ces mélanges avec un témoin Bd/VP/St.

Les deux mélanges 60/40 de latex poly Bd/copolymère de greffage contenant le poly(BA) comme coeur donnent de meilleures résistances à la flexion à -30°C que le mélange
25 avec le latex Bd/VP/St 70/15/15, ce latex de polymère ternaire seul donnant une mauvaise résistance à la flexion à basse température. Avec les compositions de greffage 80/10/10, l'adhérence est un peu plus faible qu'avec les compositions 70/15/15.

(voir tableau III page suivante)

TABLEAU III

Propriétés à la flexion et adhérences H de fils de verre traités dans l'adhésif contenant du poly(BA) comme coeur, préparé à l'échelle de 20 litres.

5	Composition du latex de greffage Bd/VP/BA fait avec du poly(BA) ¹	Latex du bain final ²	Nombre de flexions à -30°C dans l'essai MIT (méthode B) ³	Adhérence H (ASTM D-2138-72) dans la composition de caoutchouc (Newtons)	
				~25°C	121°C
10	70/15/15*	Copolymère de greffage seul	12.724	151	93
15	70/15/15*	Mélange 60/40 poly Bd ⁴ /copolymère de greffage ci-dessus*, en poids secs	40.814	116	80
	80/10/10 ##	Copolymère de greffage seul	42.128	125	85
20	80/10/10 ##	Mélange 60/40 poly Bd ⁴ /copolymère de greffage ci-dessus ## , en poids secs	55.811	89	58
25	70/15/15 polymère ternaire Bd/St/VP ⁵ (témoin)	Tout du type VP (témoin)	1.359	238	85
30	70/15/15 polymère ternaire Bd/St/VP ⁵ (témoin)	Mélange 60/40 polyBd ⁴ /VP (témoin)	21.416	111	80

¹ Les monomères Bd et VP sont polymérisés en présence du latex de poly(BA) comme coeur, avec 0,6 partie de Sulfole 120 pour 100 parties des monomères.

² Tous les bains finals contiennent 7,5 parties de la résine RF pour 100 parties en poids de matières solides du latex.

³ Les échantillons de fils sont noyés à la surface du caoutchouc et on vulcanise.

⁴ Latex aqueux de poly(Bd) formé par polymérisation radicalaire en émulsion, ayant les caractéristiques suivantes : viscosité Brookfield : 100-250 mPa.s ; pH : 10-11 ; tension superficielle : 53-62 dynes/cm ; dimension des particules : 1500 Å ; teneur totale en matières solides : 51-53 %.

- ⁵ Latex aqueux Bd/St/VP 70/15/15 formé par polymérisation radicalaire en émulsion, ayant les caractéristiques suivantes : viscosité Brookfield : 44,5 mPa.s, pH : 10,3 ; viscosité Mooney, ML-4 à 100°C : 66 ; tension superficielle : 40 dynes/cm.
- 5 *Tg d'environ -70°C et ~~Tg~~ d'environ -75°C, toutes les deux déterminées par analyse thermique différentielle.

EXEMPLE 6 :

On a préparé d'autres latex avec coeur pour les évaluer dans des adhésifs pour cordes en verre de pneu-
10 matiques. Les variables de ces latex comprennent le type coeur, la proportion d'agent réticulant dans la préparation du coeur et la proportion de mercaptan dans le stade de greffage final. Les latex de coeur sont préparés d'une manière semblable à l'article 1 de l'exemple 1 précédent, sauf en ce qui concerne
15 l'addition de DVB (divinyl-benzène) dans les cas qui sont indiqués, et les latex de greffage finals sont préparés d'une manière semblable à l'article 5 de l'exemple 1, sauf pour ce qui concerne l'addition de 0,4 partie de carbonate de potas-
20 sium pour accroître la vitesse de polymérisation de la vinylpyridine. La composition du latex de greffage d'ensemble Bd/VP/EHA ou Ba (2-éthyl hexyl acrylate ou n-butyl acrylate) est dans chaque cas 70/15/15. Ces latex sont comparés avec un polymère ternaire Bd/VP/St servant de témoin dans des mé-
25 langes avec 60 parties d'un latex de poly(Bd).

L'échantillon pour l'essai de rupture est un composite simulant une section de pneumatique, comprenant deux nappes de polyester (couches de cordes en polyester déjà calandrées avec le caoutchouc), deux ceintures de verre et une couche de caoutchouc, ce composite ayant une épaisseur
30 d'environ 1 cm. Pour faire les ceintures de verre, on commence par retordre les fils de verre traités avec l'adhésif (les mêmes que dans l'exemple 2 précédent) en cordes 3/0 (à 0,6 t/cm), puis on enroule les cordes sur un tambour par-
35 dessus une feuille de caoutchouc de 0,6 mm d'épaisseur à 6,4 fins par centimètre pour former les ceintures. On réunit les couches polyester caoutchouc, les couches verre caoutchouc et la couche de caoutchouc par-dessus et on vulcanise. On soumet les éprouvettes de 5 x 18 cm à des oscillations de
40 18 mm de compression et 5 mm de tension à raison de deux cycles par seconde et au total 30.000 cycles, à la température

ambiante (20-25°C), puis on enlève le caoutchouc par abrasion pour pouvoir examiner la ceinture en verre en vue de déterminer les ruptures.

La formule de la composition de caoutchouc pour cet essai de rupture est indiquée ci-dessous. Le composite de caoutchouc est vulcanisé à 149°C pendant 45 minutes.

La composition de caoutchouc pour l'essai d'adhérence H est celle de l'exemple 2 précédent.

Composition de caoutchouc pour l'essai de rupture du verre.

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Caoutchouc naturel	46,50
	PEPTON 76 (peptisant)	0,13
	SBR-1551	38,50
15	Cis-polybutadiène	15,00
	Noir de carbone (noir de four pour extrusion rapide)	45,00
	Hi-Sil 210	15,00
	AGERITE SUPERFLEX	2,67
20	Huile aromatique	5,00
	Oxyde de zinc	3,00
	Acide stéarique	1,50
	COHEDUR RL	4,70
	TBBS	1,20
25	CRYSTEX	3,00

Série A

Le tableau IV ci-après donne les caractéristiques de rupture et les adhérences^H des cordes de verre enrobées d'adhésif, avec les latex de copolymères de greffage de cette invention dont le polymère-coeur a été formé avec l'acrylate de 2-éthylhexyle. Sauf dans un cas (plus forte teneur en DVB du coeur et plus faible proportion du mercaptan dans le copolymère de greffage), les nombres de ruptures sont faibles et ils ne sont pas modifiés d'une manière significative par les variations des teneurs en DVB et mercaptan. D'une manière générale, les latex essayés donnent des nombres de ruptures beaucoup plus bas que le latex connu du polymère ternaire Bd/VP/St.

Série B

Le tableau V donne les caractéristiques de rupture et les adhérences H des cordes de verre enrobées d'adhésif, avec les latex des copolymères de greffage de cette invention dont le polymère-coeur a été formé avec l'acrylate de n-butyle (BA). Avec ce polymère, le nombre de ruptures est faible dans tous les cas, la teneur en DVB du coeur et la proportion du mercaptan dans la préparation du copolymère de greffage ayant peu d'effet sur les ruptures.

10 Dans tous les cas les latex avec coeur donnent des nombres de ruptures beaucoup plus bas que le latex connu du polymère ternaire Bd/VP/St.

Les caractéristiques de rupture de cordes de verre qui ont été traitées avec les latex de cette invention sont très favorables par rapport à celles des cordes que l'on trouve dans le commerce, pour lesquelles 6 échantillons témoins essayés à la température ambiante (20-25°C) sur une période de plusieurs mois, ont donné une moyenne de 8,7 ruptures.

TABLEAU IV

20 Caractéristiques de rupture et adhérences H de cordes¹ de verre qui ont été traitées dans des bains adhésifs² contenant du poly(EHA) comme coeur ; mélange de latex 60/40 poly(Bd)/copolymère de greffage (série A).

Parties en poids ⁵ de DVB dans la préparation du latex de coeur	Parties en poids ⁶ de mercaptan dans la préparation du latex de greffage ³	Adhérence H (ASTM D-2138-72) dans la composition de caoutchouc (Newtons)		Nombre de ruptures dans le composite à la température ambiante ⁸
		25°C	121°C	
0,7	1,1	94	68	2,25
0,1	1,1	97	71	1,25
0	1,1	120	81	2,00
0,7	0,6	96	80	1,75
0,1	0,6	93	77	2,75
0	0,6	94	68	1,00
0,7	0,2	86	59	7,00
0,1	0,2	96	62	1,50
0	0,2	77	71	0,75
40 Latex de polymère ternaire témoin avec du styrène ⁴		116	89	4,00

¹Les adhérences H ont été mesurées sur des fils.

²Tous les bains contiennent 7,5 parties de résine RF⁷ pour 100 parties en poids de matières solides du latex.

³ La composition globale des polymères des latex de greffage est 70/15/15 en poids de Bd/VP/EHA.

⁴ Latex aqueux 70/15/15 Bd/VP/St formé par polymérisation radicalaire en émulsion, ayant les caractéristiques suivantes :

⁵ viscosité Brookfield, mPa.s : 30 ; pH : 10,7 ; viscosité Mooney, ML-4 à 100°C : 40 ; tension superficielle, dynes/cm : 48.

⁵ Pour 100 parties en poids de EHA.

⁶ Pour 100 parties en poids des monomères de l'enveloppe.

⁷ Même résine RF que dans les exemples précédents

⁸ Environ 20-25°C.

Le poly(Bd) des mélanges est le même polybutadiène en émulsion que dans les exemples précédents.

TABLEAU V

Caractéristiques de rupture et adhérences H de cordes¹ de verre qui ont été traitées dans des bains adhésifs² contenant du poly(BA) comme coeur ; mélange de latex 60/40 poly(Bd)/compolymère de greffage (série B).

	Parties en poids ⁵ de DVB dans la préparation du latex de coeur	Parties en poids ⁶ de mercaptan dans la préparation du latex de greffage ³	Adhérence H (ASTM D-2138-72) dans la composition de caoutchouc (Newtons)		Nombre de ruptures dans le composite à la température ambiante ⁸
			~ 25°C	121°C	
25	0,7	1,1	94	74	1,75
	0,1	1,1	103	78	2,75
	0	1,1	114	77	1,75
	0,7	0,6	100	71	2,25
	0,1	0,6	102	73	1,00
30	0	0,6	92	67	1,75
	0,7	0,2	94	76	0,50
	0,1	0,2	78	64	1,00
	0	0,2	90	73	0,50
	Latex de polymère ternaire témoin avec du styrène ⁴		116	89	4,00

¹ Les adhérences H ont été mesurées sur des fils.

² Tous les bains contiennent 7,5 parties de résine RF⁷ pour 100 parties en poids de matières solides du latex.

³ La composition globale des polymères des latex de greffage est 70/15/15 en poids de Bd/VP/BA.

⁴ Latex aqueux 70/15/15 Bd/VP/St formé par polymérisation radicalaire en émulsion, ayant les caractéristiques suivantes : viscosité Brookfield, mPa.s : 30 ; pH : 10,7, viscosité Mooney, ML-4 à 100°C : 40 ; tension superficielle, dynes/cm : 48.

- ⁵Pour 100 parties en poids de BA.
- ⁶Pour 100 parties en poids des monomères de l'enveloppe.
- ⁷Même résine RF que dans les exemples précédents.
- ⁸Environ 30-25°C.
- 5 Le poly(Bd) des mélanges est le même polybutadiène en émulsion que dans les exemples précédents.

Notes :

- SIPEX UB - Lauryl sulfate de sodium, American Alcolac.
- DRESINATE 214 - Savon de potassium de colophane dismutée,
10 Hercules, Inc.
- SULFOLE 120 - t-Dodécyl mercaptan, PHillips Petroleum,
- TAMOL N - Sel sodique d'acide naphthalène-sulfonique condensé,
Rohm and Haas Co.
- SBR-1502 - Copolymère de butadiène-1,3 et de styrène formé
15 par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse
(à 23,5 % de styrène lié théorique), viscosité
Mooney nominale ML 1+4 (100°C) : 52.
- ENDOR - Sel de zinc de pentachlorothiophénol activé,
peptisant pour améliorer les traitements, du Pont.
- 20 PICCO - Résine épaississante, Hercules, Process Chemicals
Div.
- NOBS 1 - 90 % de N-oxydiéthylène benzothiazyl-2-sulfénamide
et 10 % de disulfure de 2,2'-di-benzothiazyle,
American Cyanamid Co.
- 25 PENACOLITE R-2170 - Solution aqueuse de résine résorcinol-
formaldéhyde ou d'un produit de condensation formé
avec un excès de résorcinol (nécessitant du formal-
déhyde pour le convertir en une résine infusible),
% de résine solide 75±2; pH 0,5-2,0; viscosité à
30 23°C (Brookfield) 3,5-8,5 Pa.s ; densité (23/23°C)
1,23-1,26 ; Koppers Company, Inc.
- PEPTON 67 -Dithio-bis-benzanilide activé sur un support inerte,
American Cynamid Co.
- SBR-1551 - Copolymère de butadiène-1,3 et de styrène formé
35 par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse
(styrène lié théorique 23,5 %), viscosité Mooney
nominale ML 1+4 (100°C) 52.

- Cis-polybutadiène stéréospécifique formé par polymérisation en solution, à 92-93 % de cis, viscosité Mooney nominale ML 1+4 à 100°C : 45-47.
- 5 Hi-Sil 210 - Silice amorphe hydratée précitée, PPG Industries.
Age Rite Superflex - Produit de réaction diphénylamine-acétone, R. T. Vanderbilt.
- 10 COHEDUR RL - Mélange de récorcinol et de COHEDUR A, qui est l'éther hexa- ou penta-méthylique d'hexaméthylol-mélatamine, avec une petite proportion de phtalate de dibutyle comme plastifiant pour régler la viscosité, Naftone, Inc.
- TBBS - N-tert-Butylbenzothiazole-2-sulfénamide, American Cyanamid Co.
- 15 CRYSTEX - Soufre insoluble à 20 % d'huile, Stauffer Chemical.
BA - Acrylate de n-butyle.
Bd - Butadiène-1,3.
VP - 2-Vinylpyridine.
St - Styrène.
EHA - Acrylate de 2-éthyl-hexyle.
- 20 DVB - Divinyl-benzène (le DVB du commerce est à environ 55 % de pureté, les parties pondérales qui sont indiquées dans les exemples sont rapportées à du DVB à 100 %, le produit commercial étant ajusté pour tenir compte des impuretés).

REVENDEICATIONS

1.- Copolymère de greffage caoutchouteux formé
(1) d'un coeur ou substrat d'un polymère d'acrylate, ce poly-
mère ayant une température de transition vitreuse qui ne dé-
passe pas -20°C environ et pouvant contenir éventuellement en
5 plus, copolymérisée avec l'acrylate, une très faible proportion
pondérale d'un monomère polyinsaturé réticulant, et (2) d'une
gaine ou enveloppe d'un copolymère d'une vinylpyridine en
 C_7 à C_9 et d'un diène conjugué en C_4 à C_6 , les proportions
pondérales totales des monomères constituant ce copolymère de
10 greffage étant d'environ 8 à 20 % de l'acrylate, 3 à 20 % de
la vinylpyridine et 60 à 89 % du diène conjugué.

2.- Copolymère selon la revendication 1 dans
lequel les proportions pondérales totales des monomères sont
d'environ 10 à 15 % de l'acrylate, 7 à 15 % de la vinyl-
15 pyridine et 70 à 83 % du diène conjugué, le monomère poly-
insaturé réticulant étant employé dans une proportion d'en-
viron 0,05 à 1,5 partie en poids pour 100 parties de l'acry-
late monomère.

3.- Copolymère selon la revendication 2 dans
20 lequel l'acrylate est choisi parmi l'acrylate de n-butyle et
l'acrylate de 2-éthyl-hexyle et un mélange des deux, la vinyl-
pyridine est la 2-vinylpyridine, le diène conjugué est le
butadiène-1,3 et le monomère polyinsaturé le divinyl-benzène.

4.- Copolymère selon la revendication 1 conte-
25 nant en plus, en mélange, un polybutadiène du genre caoutchouc
ayant une température de transition vitreuse (T_g) qui ne
dépasse pas -70°C environ, le rapport pondéral (%) du copo-
lymère de greffage au polybutadiène étant compris entre 20:80
et 60:40 environ.

30 5.- Copolymère selon la revendication 2 conte-
nant en plus, en mélange, un polybutadiène caoutchouteux ayant
une T_g non supérieure à -70°C environ, le rapport pondéral
du copolymère de greffage au polybutadiène étant compris
entre 20:80 et 60:40 environ.

35 6.- Copolymère selon la revendication 3 conte-
nant en plus, en mélange, un polybutadiène caoutchouteux ayant
une T_g non supérieure à -70°C environ, les proportions pon-
dérales du copolymère de greffage et du polybutadiène étant

respectivement d'environ 40 % et 60 %.

7.- Latex alcalin à environ 25 à 60 % en poids de matière solide, d'un copolymère de greffage caoutchouteux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5 8.- Composition comprenant une dispersion aqueuse alcaline à environ 30 à 50 % en poids de matières solides, comprenant en poids secs, 100 parties d'un copolymère de greffage caoutchouteux selon la revendication 1, et environ 3 à 15 parties d'une résine phénolique-aldéhyde thermodurcissable soluble dans l'eau.

9.- Composition selon la revendication 8 dans laquelle la teneur en matières solides est d'environ 35 à 45 % en poids, les proportions pondérales totales des monomères constituant le copolymère de greffage sont d'environ 10 à 15 % de l'acrylate, 7 à 15 % de la vinylpyridine et 70 à 83 % du diène conjugué, le monomère polyinsaturé réticulant étant employé dans une proportion d'environ 0,05 à 1,5 partie en poids pour 100 parties de l'acrylate, et la proportion de la résine phénol-aldéhyde est de l'ordre de 4 à 10 parties en poids.

10.- Composition selon la revendication 9 dans laquelle l'acrylate est choisi parmi les acrylates de n-butyle et de 2-éthyl-hexyle et un mélange des deux, la vinylpyridine est la 2-vinylpyridine, le diène conjugué est le butadiène-1,3 et le monomère polyinsaturé le divinyl-benzène, et la résine phénol-aldéhyde est une résine résorcinol-formaldéhyde.

11.- Composition selon la revendication 8 contenant en plus, en mélange avec le copolymère de greffage et la résine, un polybutadiène caoutchouteux ayant une Tg non supérieure à -70°C environ, le rapport pondéral, en poids secs, du copolymère de greffage au polybutadiène étant compris entre 20:80 et 60:40 environ, la quantité totale de ces deux polymères représentant 100 parties en poids.

12.- Composition selon la revendication 9 contenant en plus, en mélange avec le copolymère de greffage et la résine, un polybutadiène caoutchouteux ayant une Tg non supérieure à -70°C environ, le rapport pondéral du copolymère au polybutadiène étant compris entre 20:80 et 60:40 environ, la quantité totale des deux polymères représentant 100 parties en poids.

13.- Composition selon la revendication 10 contenant en plus, en mélange, un polybutadiène caoutchouteux ayant une Tg non supérieure à -70°C environ, les proportions pondérales du copolymère et du polybutadiène étant respectivement
5 d'environ 40 % et 60 % et la quantité totale de ces deux polymères représentant 100 parties en poids.

14.- Élément de renforcement en fibres de verre portant environ 10 à 40 % (à l'état sec) de son poids d'une composition adhésive thermodurcie destinée à faire adhérer
10 cet élément à une composition de caoutchouc, composition adhésive qui comprend (a) 100 parties en poids d'un copolymère de greffage caoutchouteux selon la revendication 1 et (b) environ 3 à 15 parties en poids d'une résine phénolique-aldéhyde thermodurcissable soluble dans l'eau.

15 15.- Élément selon la revendication 14 portant environ 15 à 25 % de son poids de la composition adhésive, dans laquelle les proportions pondérales totales des monomères constituant le copolymère de greffage sont d'environ 10 à 15 % de l'acrylate, 7 à 15 % de la vinylpyridine et 70 à 83 % du
20 diène conjugué, la proportion du monomère polyinsaturé réticulant étant d'environ 0,05 à 1,5 partie pour 100 parties en poids de l'acrylate monomère, et la proportion de la résine phénol-aldéhyde est de l'ordre de 4 à 10 parties en poids.

25 16.- Élément selon la revendication 15 dans lequel l'acrylate est choisi parmi les acrylates de n-butyle et de 2-éthyl-hexyle et un mélange des deux, la vinylpyridine est la 2-vinylpyridine, le diène conjugué est le butadiène-1,3 et le monomère polyinsaturé le divinyl-benzène, et la résine phénol-aldéhyde est une résine résorcinol-formaldéhyde.

30 17.- Élément selon la revendication 14 caractérisé en ce que dans la composition adhésive une partie du copolymère de greffage a été remplacée par un polybutadiène caoutchouteux ayant une Tg non supérieure à -70°C environ, dans un rapport pondéral (%) du copolymère au polybutadiène
35 compris entre 20:80 et 60:40.

18.- Élément selon la revendication 15 caractérisé en ce que dans la composition adhésive une partie du copolymère de greffage a été remplacée par un polybutadiène caoutchouteux ayant une Tg non supérieure à -70°C environ,
40 dans un rapport pondéral du copolymère au polybutadiène

compris entre 20:80 et 60:40 environ.

19.- Elément selon la revendication 16 caractérisé en ce que dans la composition adhésive une partie du copolymère de greffage est remplacée par un polybutadiène caoutchouteux ayant une Tg non supérieure à -70°C environ, les proportions pondérales du copolymère de greffage et du polybutadiène étant respectivement d'environ 40 % et 60 %.

20.- Matériau composite lié comprenant un élément de renforcement en fibres de verre selon l'une quelconque des revendications 14 à 19 enrobé dans un caoutchouc vulcanisé, la composition adhésive portée par cet élément formant une liaison entre celui-ci et le caoutchouc.

21.- Procédé pour faire adhérer un élément de renforcement en fibres de verre à une composition de caoutchouc, selon lequel on traite l'élément avec une composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, puis on le chauffe à une température et pendant un temps suffisants pour éliminer la quasi totalité de l'eau de la composition et obtenir un élément portant environ 10 à 40 % (à l'état sec) de son poids d'un adhésif thermodurci, et on associe l'élément séché et portant l'adhésif avec une composition de caoutchouc vulcanisable non vulcanisé, que l'on vulcanise.

22.- Procédé selon la revendication 21, dans lequel la proportion de l'adhésif déposé sur l'élément est d'environ 15 à 25 % du poids de celui-ci.

23.- Procédé de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse d'un acrylate en vue d'obtenir un polyacrylate ayant une température de transition vitreuse non supérieure à -20°C environ, l'acrylate monomère pouvant éventuellement contenir en plus une très petite proportion pondérale d'un monomère polyinsaturé réticulant à copolymériser avec lui, procédé dans lequel on ajoute au milieu de polymérisation un agent surfactif, un inducteur radicalaire, de l'eau, éventuellement un agent modificateur, une vinylpyridine en C₇ à C₉ et un diène conjugué en C₄ à C₆, pour former un copolymère de greffage du diène conjugué et de la vinylpyridine avec le polyacrylate, les proportions pondérales totales des monomères constituant le copolymère de greffage

étant d'environ 8 à 20 % de l'acrylate, 3 à 20 % de la vinylpyridine et 60 à 89 % du diène conjugué.

24.- Procédé selon la revendication 23 dans lequel les proportions pondérales totales des monomères constituant le copolymère de greffage sont d'environ 10 à 15 % de l'acrylate, 7 à 15 % de la vinylpyridine et 70 à 83 % du diène conjugué, le monomère polyinsaturé réticulant étant employé dans une proportion de l'ordre de 0,05 à 1,5 partie en poids pour 100 parties de l'acrylate monomère.

25.- Procédé selon la revendication 24 dans lequel l'acrylate est choisi parmi les acrylates de n-butyle et de 2-éthyl-hexyle et un mélange des deux, la vinylpyridine est la 2-vinylpyridine, le diène conjugué est le butadiène-1,3 et le monomère polyinsaturé est le divinyl-benzène.