

AÑO 1958

Expediente núm.

245690

245690



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de **MONTECATINI, Società Generale**

per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en Milán (Italia).

calle de Via F. Turati núm. 18.

por:

„PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS VULGANIZADOS“.

Nº 10193

Agente Sr. **JAI ME I SERN MIRALLES.**



245690

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS VULCANIZADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en Milán, (Italia), Via F. Turati, núm. 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para obtener elastómeros vulcanizados que tienen buenas características mecánicas, a partir de polímeros lineales, substancialmente amorfos de alfa-olefinas y copolímeros de alfa-olefinas, en particular copolímeros de propileno y/o buteno entre sí y/o con etileno.

Una ventaja particular del procedimiento de la presente invención reside en el hecho de que hace posible obtener resultados satisfactorios por medios más simples que los que eran posibles hasta la fecha.



21 D
245690

La preparación de polímeros lineales, substancialmente amorfos y de alta molecularidad de alfa-olefinas, y copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, y la transformación de estos productos, en particular de los copolímeros en productos vulcanizados, ya están descritas en solicitudes de patente anteriores de los solicitantes.

5.

Por ejemplo, se puede vulcanizar polímeros lineales y substancialmente amorfos obtenidos por polimerización de monómeros o mezclas de monómeros de olefinas, en presencia de catalizadores obtenidos de compuestos de metal de transición, en particular compuestos de titanio y vanadio, y compuestos de alquil-aluminio, por varios procedimientos basados en la introducción de diversos grupos funcionales en la macromolécula o por injerto sobre esta última de substancias que pueden ser polimerizadas mediante un mecanismo radical, seguida de un pase de vulcanización convencional.

10.

15.

Tales procedimientos, que conducen a la producción de productos vulcanizados que tiene propiedades valiosas, sufren del inconveniente de requerir varias fases operativas y el empleo de muchos reactivos, lo cual tiende a volver su aplicación tanto compleja como más bien costosa.

20.

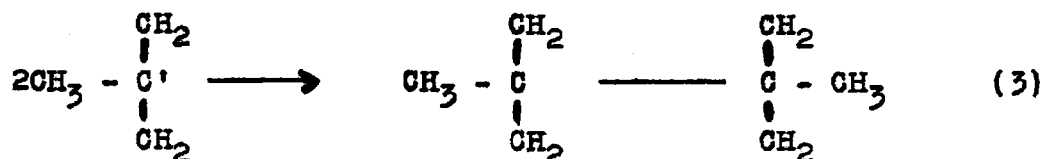
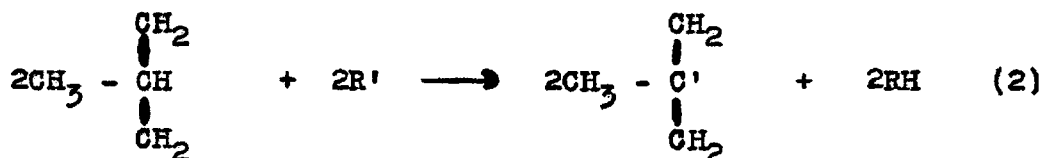
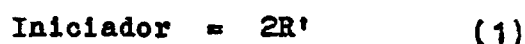
Ahora se ha encontrado que, bajo condiciones adecuadas, se puede obtener elastómeros vulcanizados a partir de polímeros lineales substancialmente amorfos de alfa-olefinas y copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, por tratamiento, a temperaturas relativamente altas con iniciadores radicales solos; entendiéndose por iniciadores radicales substancias capaces de descomposición térmica con la formación de radicales libres en la primera fase. Los mecanismos de esta vulcanización pueden ser explicados suponiendo que los radica-

25.

30.



- les, producidos por la descomposición térmica del iniciador (1), producen la formación, por extracción de átomos de hidrógeno enlazados predominantemente a átomos de carbono terciario, de radicales inducidos sobre las cadenas de copolímero (2), cuyos radicales se saturan sucesivamente entre sí, conduciendo con ello a la formación de enlaces de carbono-a-carbono entre las cadenas, y, por consiguiente, a la vulcanización (3).



- A veces, además de estas reacciones, pueden tener lugar otras reacciones de tipo radical; éstas no son deseables ya que no conducen a la formación de enlaces químicos entre las moléculas del polímero sino que consumen iniciador, evitando así, de hecho, su empleo en el mecanismo de enlace transversal.

- Tales reacciones son, por ejemplo, la descomposición del iniciador ocasionada por sus propios radicales o por radicales inducidos en el polímero, la reacción entre dos radicales del iniciador, o la adición de un radical del polímero a un radical del iniciador con formación de compuestos estables; además, puede suceder que la molécula polimérica sea escindida en el punto donde se induce un radical, con la correspondiente degradación del polímero.

245690 - 101



4.

Las condiciones ideales para la vulcanización en cuestión son las de que el iniciador se descomponga térmicamente en radicales a una temperatura de por lo menos 130°C , a la que el polímero o copolímero debe haber adquirido una plasticidad suficiente para permitir su distribución homogénea en el molde, y que para cada radical formado sea inducido un radical en el polímero.

Tal como ya se ha indicado, según las condiciones de la reacción y del tipo de iniciador utilizado, a veces pueden tener lugar reacciones secundarias que rebajan el "rendimiento de enlace transversal".

Por "rendimiento en enlace transversal" se da a entender la relación del grado de enlace transversal experimental con respecto al grado teórico. El primero (I.P. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 1953, página 45a) es definido como la fracción de unidades monoméricas que entran de hecho en el enlace transversal, mientras que el segundo es el valor de la misma fracción suponiendo que el iniciador tiene un comportamiento ideal, esto es en la hipótesis de que cada presencia de radical potencial en el iniciador ocasiona la formación de un radical inducido en el polímero y que todos estos radicales inducidos son unidos dos a dos para formar puentes de enlace transversal.

La capacidad de un iniciador para ocasionar la vulcanización de los polímeros depende, por consiguiente, de varios factores, de los cuales los principales son: temperatura de descomposición, esto es, la temperatura a que el iniciador empieza a formar radicales con una razón apreciable, razón de descomposición a una temperatura dada y, finalmente, reactividad de los radicales formados con respecto de los compuestos deriva-

245690



.5.

dos de ellos.

5. Así, no todos los iniciadores son capaces de dar productos vulcanizados por reacción con los polímeros; algunos de ellos, tales como los sulfuros y polisulfuros, han resultado ser inefectivos; otras sustancias tales como los compuestos azoicos que dan, entre los compuestos producidos por la descomposición primaria, sustancias gaseosas, no pueden ser utilizados ya que conducen a la formación de ampollas. Los percompuestos orgánicos, por otra parte, son capaces de producir enlace transversal de los polímeros para dar productos vulcanizados con buenas propiedades mecánicas a condición de que, a la temperatura de moldeo, su velocidad de descomposición no sea tan alta como para producir el "requemado".

10. La invención proporciona un procedimiento para la preparación de productos vulcanizados a partir de polímeros lineales y substancialmente amorfos de alfa-olefinas o copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, el cual comprende el mezclar el polímero o copolímero con un percompuesto orgánico y calentar a una temperatura de 130 a 180°C.

15. Preferiblemente el percompuesto orgánico es un peróxido de alkilo, de alkil-arilo o de acilo, o un peréster.

20. Entre tales compuestos se encuentran, por ejemplo, peróxidos de benzoilo y ftalilo, diperbenzoato, dipersuccinato, dipermaleato o diperftalato de butilo terciario, 2,2'bis(butilo terciario-peroxi)-butano, y, particularmente, peróxidos de alkilo y alkil-arilo terciarios, tales como peróxidos de amilo terciario, butilo terciario o cumilo, así como los compuestos peroxidados que se derivan substituyendo en este último uno o más átomos de hidrógeno por otros átomos o grupos, por ejemplo cloro, grupos clorosulfónicos o grupos sulfónicos libres o sa-

25.

30.

245600 - 10



.6.

lificados, cuya presencia rebaja considerablemente la volatilidad con respecto de los compuestos no substituídos.

El percompuesto es empleado de preferencia en una cantidad de 0.5 a 10% en peso del polímero e copolímero.

5. De acuerdo con una característica de la invención, se puede añadir a la mezcla azufre, selenio o telurio, o mezclas de ellos, o un compuesto de carácter quinónico tal como p-benzoquinona, O.O'-dibenzoil-p-quinondioxima y p-nitroso-fenol, y de esta manera se puede obtener un aumento muy notable en el
10. rendimiento en enlace transversal durante la vulcanización. Tales compuestos son añadidos ventajosamente en una cantidad de 0.1 a 3% en peso del polímero o copolímero.
Esto tiene por resultado, en la práctica, a comparación con la vulcanización efectuada con el percompuesto solo, en
15. una mejora notable de todas las características mecánicas del producto y, en particular, en las características de resistencia a la tracción y deformación permanente. Además, el azufre, según la concentración en que es empleado, puede tener una influencia acelerante o retardadora sobre el proceso de la vulca-
20. nización.
La presencia de azufre u otros activadores hace posible también utilizar cantidades más reducidas de peróxidos a fin de obtener productos vulcanizados con características dadas.
25. Se ha observado que, añadiendo estos activadores, en particular el azufre, es posible obtener resultados favorables incluso con ciertos copolímeros que, prebablemente a causa de razones estructurales, dependientes por ejemplo en altos contenidos de prepileno o de un peso molecular bajo, dan un reducido
30. rendimiento en enlace transversal cuando son tratados con per-

245600



7.

compuestos seles.

No es fácil dar una explicación del mecanismo de la acción de estos activadores; se supone, no obstante, que evitan algunas de las reacciones secundarias y favorecen la reacción de enlace transversal principal, en la que participan activamente. El hecho de que el azufre, por ejemplo, participa en la reacción de vulcanización, es demostrado por la circunstancia de que una porción considerable del azufre utilizado queda enlazado químicamente en el polímero y no puede ser extraído mediante disolventes.

5.
10.

La adición de iniciadores radicales de vulcanización (y posiblemente del azufre y otros activadores) al polímero, y el calentamiento subsiguiente, es suficiente para producir el enlace transversal, pero, en ausencia de cargas reforzantes, puede producir productos que tengan una reducida resistencia a la tracción. Así, se prefiere, de acuerdo con esta invención, para obtener las propiedades mecánicas óptimas, añadir negro de carbón u otras cargas en cantidades compatibles con el copolímero.

15.

20.

La proporción de percompuesto a añadir oscila, según se ha dicho, entre 0.5 y 10% en peso mientras que la adición de azufre o de compuestos de quinona puede ser mantenida a alrededor de 0.1-3%. Los polímeros más adecuados son el polipropileno y polibuteno substancialmente amorfos, y los copolímeros más adecuados son aquéllos que contienen hasta 80% en moles de etileno, consistiendo el resto en propileno, buteno o mezclas de ambos.

25.

Los siguientes Ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

30.

En estos Ejemplos, los ensayos de tracción sobre los



5. productos vulcanizados han sido llevados a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 412, sobre probetas tipo C obtenidas a partir de hojas de 100 x 100 x 1 mm, sometiendo estas probetas a tensión con una velocidad de separación de las mordazas de 500 mm por minute. La determinación de la deformación permanente ha sido llevada a cabo sobre probetas que tienen un tiro útil de 5 mm, mantenidas bajo tensión a 200% de alargamiento durante 1 hora, aflojando la tensión y determinando su longitud al cabo de 1 minute.

10. El módulo elástico es el valor del esfuerzo a 300% de alargamiento.

15. El grado de hinchamiento, cuando se indique, ha sido determinado hinchando las probetas en tetracloruro de carbono a 30°C hasta que se alcanza el equilibrio, y calculando la relación de hinchamiento volumétrico por la fórmula siguiente:

$$SD = 1 + \frac{\text{peso de disolvente absorbido}}{\text{peso de polímero seco}} \times \frac{\text{densidad del polímero seco}}{\text{densidad del disolvente}}$$

EJEMPLO 1.

20. Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-propileno que tiene un peso molecular de 677.000 y contiene 65% de propileno en moles, en un mezclador de cilindros, con 30 partes de negro de carbón SRF (semi-reinforcing furnace), 2 partes de azufre y 5 partes de perbenzoato de butilo terciario en 5 partes de ftalato de dioctilo.

El producto vulcanizado en una prensa a 150°C durante 25 minutos, tiene las siguientes características:

25.	resistencia a la tracción, kg/cm ²	104
	alargamiento a la rotura, %	400
	módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	50
	deformación permanente a 200%, %	3

945200 - 10



9.

E J E M P L O 2.

Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-propileno que tiene un peso molecular de 270 000 y contiene 40% de propileno en moles, con 50 partes de negro de carbón SRF, 2 partes de azufre y 5 partes de perbenzoato de butilo terciario en 5 partes de ftalato de dioctilo. La mezcla, vulcanizada en una prensa a 150°C durante 25 minutos, tiene las siguientes características:

5.	resistencia a la tracción, kg/cm ²	130
10.	alargamiento a la rotura, %	340
	módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	95
	deformación permanente a 200%, %	12

E J E M P L O 3.

Se vulcaniza 100 partes del mismo copolímero del Ejemplo 2, mezclado con 30 partes de negro de carbón SRF, 0.5 parte de azufre y 2 partes de perbenzoato de butilo terciario, en una prensa a 150°C durante 25 minutos, obteniendo un producto con las siguientes características:

15.	resistencia a la tracción, kg/cm ²	95
20.	alargamiento a la rotura, %	400
	módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	46
	deformación permanente a 200%, %	13

E J E M P L O 4.

Se mezcla 100 partes de copolímero de etileno-propileno del Ejemplo 2, con 50 partes de negro de carbón SRF y 4 partes de perbenzoato de butilo terciario, vulcanizándolas luego a 160°C durante 20 minutos, obteniéndose un producto que tiene las siguientes características:

945690 - 1 DI



resistencia a la tracción, kg/cm ²	85
alargamiento a la rotura, %	350
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	65
deformación permanente a 200%, %	22

5. EJEMPLO 5.

Se mezcla 100 partes de un copolímero que contiene 45% de etileno en moles, 40% de propileno en moles y 15% de buteno-1 en moles, y presenta un peso molecular de 180 000, con 30 partes de negro de carbón SRF, 2 partes de azufre y 5 partes de perbenzoate de butilo terciario en ftalato de dimetilo, vulcanizando luego a 160°C durante 30 minutos, obteniéndose así un producto que tiene las siguientes características:

10.

resistencia a la tracción, kg/cm ²	112
alargamiento a la rotura, %	410
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	60
deformación permanente a 200%, %	10

15.

EJEMPLO 6.

El mismo copolímero de etileno-propileno del Ejemplo 2, es vulcanizado con peróxido de benzoilo utilizando, para 100 partes de copolímero:

20.

peróxido de benzoilo,	partes	2	2
azufre,	partes	0	0.2
a una temperatura de,	°C	150	150
y durante,	minutos	20	20

25.

Los productos así obtenidos tienen las siguientes características:

resistencia a la tracción, kg/cm ²	36	36
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	25	-
alargamiento a la rotura, %	440	240
deformación permanente a 200%, %	43	14

30.

245690



grado de hinchamiento	9.8	5.1
grado de enlace transversal efectivo	0.14	0.61
grado de enlace transversal teórico	0.58	0.58
rendimiento en enlace transversal, %	24	105

5. E J E M P L O 7.

Se vulcaniza el mismo copolímero con perbenzoato de butilo terciario utilizando, para 100 partes de polímero:

perbenzoato	2	2	2	2	2
azufre	-	0.5	-	-	-
10. p-benzoquinona	-	-	1	-	-
O,O'-dibenzoil-p-quinonodioxima	-	-	-	3	-
p-nitroso-fenol	-	-	-	-	0.6
a una temperatura de, °C	150	150	150	150	150
y durante, minutos	20	20	20	20	20

15. Los productos obtenidos tienen las siguientes características:

resistencia a la tracción, kg/cm ²	23	20	24	19	16
alargamiento a la rotura, %	550	400	320	300	300
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	12	15	22	19	16
20. deformación permanente a 200%, %	31	10	14	14	11
grado de hinchamiento	7.5	5.3	4.7	5.1	5.0
grado de enlace transversal efectivo	0.26	0.58	0.74	0.62	0.66
grado de enlace transversal teórico	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
rendimiento en enlace transversal, %	36	80	102	86	92

25. E J E M P L O 8.

Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-propileno que tiene un peso molecular de 190 000 y contiene alrededor de 60% de propileno en moles, con 50 partes de sílice,

945690-1 D10



1.2 partes de azufre, 4 partes de peróxido de benzóilo y 4 partes de fosfato de trioctilo, y la mezcla es vulcanizada entonces a 150°C durante 20 minutos.

Se obtiene un producto que tiene las siguientes propiedades:

5.

resistencia a la tracción, kg/cm ²	150
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	40
alargamiento a la rotura, %	640
deformación permanente a 200%, %	18

10. E J E M P L O 9.

Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-propileno que tiene un peso molecular de 350 000 y contiene 30% de propileno en moles, con 45 partes de negro de carbón ISAF (intermediate super abrasion furnace), 1 parte de azufre y 4 partes de peróxido de cumilo.

15.

El producto vulcanizado (30 minutos a 155°C) tiene las siguientes características:

resistencia a la tracción, kg/cm ²	230
alargamiento a la rotura, %	510
20. módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	110
deformación permanente a 200%, %	7

E J E M P L O 10.

Se mezcla 100 partes del copolímero del Ejemplo precedente, con 45 partes de negro de carbón HAF (high abrasion furnace), 1 parte de azufre y 5 partes de peróxido de butilo terciario.

25.

El producto vulcanizado (a 155°C durante 45 minutos) tiene las siguientes características:



resistencia a la tracción, kg/cm^2	270
alargamiento a la rotura, %	530
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm^2	100
deformación permanente a 200%, %	7

5. EJEMPLO 11.

Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-propileno que contiene 57% en moles de propileno y presenta un peso molecular de 175 000, con 50 partes de negro de carbono HAF y 4 partes de peróxido de cumilo.

10. Después de la vulcanización en una prensa a 155°C durante 30 minutos, el producto presenta las siguientes características:

resistencia a la tracción, kg/cm^2	130
alargamiento a la rotura, %	410
15. módulo a 300% de alargamiento, kg/cm^2	94
deformación permanente a 200%, %	12

EJEMPLO 12.

20. Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-buteno que tiene un peso molecular promedio de 720 000 y contiene 40 moles por ciento de buteno, con 40 partes de negro de carbón SRF, 2 partes de azufre y 3 partes de perbenzoato de butilo terciario.

La mezcla es vulcanizada en una prensa durante 20 minutos a 150°C .

25. El producto vulcanizado tiene las siguientes características
- | | |
|---|-----|
| resistencia a la tracción, kg/cm^2 | 99 |
| alargamiento a la rotura, % | 430 |
| módulo a 300% de alargamiento, kg/cm^2 | 43 |
| 30. deformación permanente a 200%, % | 4 |

E J E M P L O 13.

Se mezcla 100 partes de polipropileno amorfo que tiene un peso molecular promedio de 560 000 con 50 partes de negro de carbón HAF, y la mezcla es mantenida en una prensa durante 2 horas a 160°C.

Luego el producto es mezclado en una calandra de cilindros con 0.35 parte de azufre y 3 partes de peróxido de cumilo.

La vulcanización es llevada a cabo en una prensa a 155°C durante 30 minutos.

El producto vulcanizado tiene las siguientes características:

resistencia a la tracción, kg/cm ²	171
alargamiento a la rotura, %	850
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	46
deformación permanente a 200%, %	21

15.

E J E M P L O 14.

Se mezcla 100 partes de polibuteno amorfo que tiene un peso molecular promedio de 70 000, con 50 partes de negro de carbón HAF, 1 parte de azufre y 4 partes de peróxido de cumilo.

La mezcla es vulcanizada en una prensa durante 30 minutos a 150°C y se obtiene un producto vulcanizado que tiene las siguientes características:

resistencia a la tracción, kg/cm ²	125
alargamiento a la rotura, %	750
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	37
deformación permanente a 200%, %	25

25.

E J E M P L O 15.

Se mezcla 100 partes de un copolímero de etileno-propileno que contiene 55% en moles de propileno y presenta un peso



245690

molecular promedio de 210 000, con 50 partes de negro de carbón HAF, 0.35 parte de azufre y 3 partes de un peróxido de butilo terciario en el que 4 átomos de hidrógeno han sido substituídos por cloro.

5. La mezcla es vulcanizada en una prensa a 160°C durante 45 minutos, dando un producto vulcanizado que tiene las siguientes características:

	resistencia a la tracción, kg/cm ²	250
	alargamiento a la rotura, %	500
10.	módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	112
	deformación permanente a 200%, %	10

E J E M P L O 16.

Se mezcla 100 partes del copolímero del Ejemplo precedente con 50 partes de negro de carbón HAF, 0.5 parte de azufre y 4 partes de un peróxido de butilo terciario en el que un átomo de hidrógeno ha sido substituído por un grupo SO₂Cl.

15.

La mezcla, después de vulcanización durante 45 minutos a 155°C, tiene las siguientes características:

	resistencia a la tracción, kg/cm ²	185
20.	alargamiento a la rotura, %	600
	módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	75
	deformación permanente a 200%, %	15

E J E M P L O 17.

Se mezcla 100 partes del copolímero del Ejemplo 9, con 50 partes de negro de carbón HAF, 1 parte de selenio y 4 partes de peróxido de cumilo.

25.

Después de la vulcanización durante 30 minutos a 155°C, el producto presenta las siguientes características:

	resistencia a la tracción, kg/cm ²	197
--	---	-----

245690



alargamiento a la rotura, %	440
módulo a 300% de alargamiento, kg/cm ²	119
deformación permanente a 200%, %	10

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

10. Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 17 285, depositada el día 2 de Diciembre de 1.957:

15. 1. Procedimiento para la preparación de productos vulcanizados a partir de polímeros lineales y substancialmente amorfos de alfa-olefinas o copolímeros de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, el cual comprende el mezclar el polímero o copolímero con un peróxido de alquilo, alquil-arilo o acilo, o un peréster, y calentar a una temperatura de 130-180°C.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza peróxido de benzoilo o de ftalilo, diperbenzoato, dipersuccinato, dipermaleato o diperftalato de butilo terciario, 2,2'-bis(butilo terciario-peroxi)-butano o peróxido de amilo terciario, butilo terciario o cumilo.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza un peróxido de alquilo o alquil-arilo terciario



- en el que uno o más átomos de hidrógeno es substituído por un átomo de cloro o un grupo clorosulfónico o sulfónico.
4. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el percompuesto orgánico es empleado en una cantidad de 0.5 a 10% en peso del polímero o copolímero.
5. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se añade azufre, selenio o telurio, o una mezcla de dos o más de ellos, a la mezcla como un activador.
10. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se añade un compuesto de quinona a la mezcla como activador.
6. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el compuesto de quinona es p-benzoquinona, p-quinondioxima, O.O'-dibenzoil-p-quinondioxima o p-nitrosfenol.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el activador es añadido en una cantidad de 0.1 a 3% en peso del polímero o copolímero.
8. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se añade una carga a la mezcla.
20. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la carga es negro de carbón.
9. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el polímero es polipropileno o polibuteno-1.
25. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en el que el copolímero es un copolímero de propileno y/o buteno-1 con etileno, el cual contiene hasta 80% (en moles) de etileno.
- 30.

245690 - 1 D



18.

13. Procedimiento para la preparación de productos vulcanizados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 12 de Diciembre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

p. a.

JOSE ISLA MINALLES
P. H.

tr:mo
.m.m.