

26 JUL 1951

P.- 21.117  
59-43



26 72 01

26 72 01

MEMORIA RESUMIDA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de POLYMER CHEMICALS LIMITED, entidad cana-  
diense, establecida en Barrie, Ontario, Canada.

por:

" UN PROCESO PARA ELABORAR UNA COM-  
POSICION VOLCANIZADA RESISTENTE A LA  
ACCION DEL OXIDO "

Esta invencion se refiere a composiciones de  
materia nuevas, que comprenden molculas de carbonos -  
de etileno y propileno elasticas quimicamente no modifi-  
cadas y substancialmente saturadas, con polimeros del -  
5 tipo del caucho natural quimicamente sin modificar y, o  
polimeros elasticos de hidrocarburos hidrocarbonados en su  
gados, quimicamente no modificados e insaturados.

El objeto de las composiciones elasticas se ha  
utilizado con un alto grado de eficacia en aplica-  
10 ciones.- Por ejemplo, se ha utilizado en caucho natural

26 72 01



durante muchos años en la manufactura de artículos co-  
merciales tales como cubiertas de automóvil, protecto-  
res de la intemperie, cinturones, almohadillas amortiga-  
doras, aislamiento, etc.- La reciente producción en gran  
escala de polímeros sintéticos elásticos de las estructuras  
cíclicas conjugadas, particularmente copolímeros de  
butadieno-1,3 y estireno, se ha aplicado también, para  
manufacturas como las anteriores de esta especie.- En su  
clase aplicaciones han sido más satisfactorias que los  
elásticos naturales.

Sin embargo, tanto los elásticos naturales  
como los sintéticos, adolecen de una deficiencia o  
característica de los polímeros que consisten en defici-  
encias relativamente grandes de insaturación carbono-carbono  
en sus estructuras moleculares.- Todas ellas se han  
deteriorado por el ataque del oxígeno y como antioxidan-  
tes.

Con el fin de superar esta deficiencia, se  
han aplicado diversos métodos con éxito diferente.- Por  
ejemplo, se han aplicado tratamientos de superficie de  
naturaleza tanto química como física, a los vulcaniza-  
dos, y se han obtenido con los polímeros ciertos tras-  
formaciones químicas tales como bromación e hidrogenación,  
reacciones con azúcares, ceras y otros intermedios químicos  
tales como el silicón, pero ninguno de ellos como resul-  
tado una resistencia mejorada al oxígeno, sin una corres-  
pondiente y a veces de otras propiedades indeseables.

El estudio de las técnicas anteriores no ha  
revelado ninguna sugerencia expresa de que la incorpo-  
ración de copolímeros de estireno y butadieno elásticos --

26 72 01



química sin modificar y substancialmente saturados, a los polímeros de hidrocarburos diclorofénicos conjugados elásticos no modificados químicamente e insaturados, y al caucho natural, proporcione resistencia al ozono a estos últimos materiales.

De acuerdo con la presente invención, se obtienen vulcanizados de buena resistencia al ozono y al oxígeno, a partir de polímeros elásticos sin modificar químicamente e insaturados, que contienen más de 20 moles de insaturación, incorporándose, antes de la vulcanización, de 20-50 partes y, preferiblemente, de 40 a 50 partes en peso en el peso de polímero total, a la resina de un copolímero elástico de etileno y propileno, sin modificar químicamente y substancialmente saturado, que tiene una cristalinidad a la temperatura ambiente inferior a un 15% y preferiblemente inferior a un 5% aproximadamente, determinada por difracción por rayos X, utilizando rayos X de una longitud de onda de 1,54 Å, obtenidos utilizando un blanco de cobre y un filtro de níquel, conteniendo el copolímero de etileno-propileno de 20-50 moles % de etileno y preferiblemente, 30-40 moles % de etileno en su estructura molecular y teniendo una viscosidad intrínseca de 0,9-5,0 y, preferiblemente, 1,0-3,0 medida en tolueno a 30°C.- Es deseable el empleo de copolímeros que contengan más de 20 moles % de etileno, ya que los copolímeros de etileno y propileno en los que el contenido en etileno es inferior a 20 moles %, son bastante susceptibles de degradación por los agentes de vulcanización peróxido y peréster, requeridos para efectuar su enlace entrecruzado.- Se prefieren



26 72 01

Los copolímeros que contienen de 30 a 70 moles % de etileno.

El copolímero de etileno-propileno, además de contener de 20 a 80 moles % de etileno, debe ser relativamente blando y elástico, es decir, para conseguir una incorporación más fácil y más completa y una mezcla homogénea con el polímero insaturado y elástico, sino también para obtener una mezcla que tenga mejores propiedades.- Los copolímeros elásticos de etileno con propileno, son aquellos que poseen un bajo grado de cristalinidad a la temperatura ambiente.- En esta categoría, se define un copolímero elástico de etileno con propileno, como aquel que posee una cristalinidad inferior a un 15%, preferiblemente entre, inferior a un 10% o más solamente, medida por difracción de rayos X, utilizando rayos X de una longitud de onda de 1,54 Å, efectuados empleando un blanco de cobre y un filtro de níquel.- Los copolímeros elásticos que contienen menos de un 15% de cristalinidad, están limitados, además, a aquellos que poseen una viscosidad intrínseca, medida en tolueno a 30°C de 0,5-5,0 y, preferiblemente, 1,0-3,0, con el fin de asegurar la facilidad del mezclado y los resultados satisfactorios.

Los polímeros elásticos, químicamente saturados e insaturados, vistos para utilizarlos aquí, son aquellos que tienen una insaturación en moles superior a 20, determinada por el método empleado por L.B. Currie en Analytical Chemistry 54, 1367 (1952), e incluye los polímeros naturales elásticos y no saturados, obtenidos a partir de la savia (látex) de los árboles de



26 72 01

caucho natural tanto salvajes como de plantación, como  
ejemplo la hoja Alameda hervida, caucho rizado claro, -  
caucho rizado pardo, caucho rizado blanco, etc.- También  
incluyen los polímeros elásticos y no saturados de los  
5 hidrocarburos vinilicén-diclorínicos conjugados y los  
copolímeros de hidrocarburos vinilicén-diclorínicos con-  
jugados, con otros hidrocarburos vinilicén-diclorínicos -  
copolimerizables con ellos.- Los copolímeros que con-  
tienen más de unas 50 partes de cicloelina conjugada, --  
10 son elásticos.- Como ejemplos de éstos polímeros, se  
pueden citar los homopolímeros de butadieno-1,3; 2,3 di-  
metil butadieno-1,3; pentadieno 1,3; isopreno, etc., y  
copolímeros de estos compuestos con uno o más de estireno,  
alfa-metil-estireno; metacrilato de metilo; acrilato de  
15 metilo; ácido acrílico; propileno; butileno-1; divinil-  
benceno; vinil piridina, etc.- Se prefieren los políme-  
ros preparados a partir de hidrocarburos vinilicén-dic-  
lorínicos conjugados que contengan de 4 a 9 átomos de  
carbono.- A este respecto debe entenderse que los polí-  
20 meros de caucho natural no saturados, se aceptan gene-  
ralmente como que tienen una estructura isoprenica, está-  
bilizada, y así se considerarán en esta memoria.

La estructura insaturada del copolímero de  
caucho-oroelástico elástico, de modificación química, saturado  
25 y saturado, al hidrocarburo polímero elástico no saturado  
cualquiera que sea e insaturado, no puede realizarse --  
cualquier manera conveniente.- Normalmente se realiza-  
rá esto, utilizando un colino o un oxidador interno --  
tal como el oxidador Harbury, los cuales son universal-  
mente usados para efectuar reacciones de oxidación en la  
30 industria del caucho.- Se pueden preparar los los polí-

287201



neros, en la que por separado, con los ingredientes  
seados, y, a continuación se hace en un reactor los dos com-  
puestos para formar una mezcla homogénea; los dos polí-  
meros pueden mezclarse primero, y, a continuación, com-  
ponerse; se puede componer primero un polímero, a conti-  
nuación mezclarlo con el otro que está sin componer, y  
completar a continuación la composición, o bien como-  
poner parcialmente uno e ambos, mezclarlos a continuación  
y completar la composición.

10 Después de la composición, la mezcla de sílice  
se conforma de acuerdo con la configuración deseada,  
y se somete al calor para vulcanizarla o curarla.- En  
esta memoria, se entiende que los términos "vulcanizar",  
"enlace cruzado" y "curar" se utilizan de forma intercan-  
15 liable y significan la unión de una molécula de polímero  
con otra, o la unión de una parte de una molécula con  
otra parte de la misma molécula.- Además el término "di-  
arcenocarburo" se entiende interpretado en su sentido clási-  
co, éste es, un compuesto constituido solamente por car-  
20 bono e hidrógeno.

En un método preferido para la preparación de  
los vulcanizados resistentes al ozono de la presente in-  
vención, se mezcla un caucho natural no saturado, elástico  
y químicamente no modificado, y/o un polímero de di-  
25 arcenocarburo oleofínico conjugado, no saturado, elástico  
y no modificado químicamente, en un molino o se coloca  
en un mezclador interno y se compone con los componentes  
deseados.- Los materiales que se componen pueden estar  
constituídos, entre otras cosas, por cosas tales como -  
30 negro de humo, arcillas de varios tipos, óxido de titanio,

26 72 01



litolón, silicatos y silices, carbonatos, etc; plastifi-  
cantes tales como ceras de parafina, resinas de indol-  
cumarona, mezclas de ácidos sulfónicos solubles en acei-  
te y de alto peso molecular, con aceites de parafina, -  
5 etc; plastificantes-aceleradores tales como ácido este-  
rico, etc.; aceleradores tales como disulfuro de benzo-  
tiazilo, 2-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamina, trieti-  
lén-tetramina, disulfuro de tetrametil tiuram, mercapto  
benzotiazol, etc; activadores tales como óxido de magne-  
10 sio, óxido de zinc, etc; agentes de vulcanización tales  
como peróxidos de dicumilo, azufre, etc.; antiionizantes  
tales como fenil-beta-naftilamina, dibetaraftil-parafe-  
nilenodiamina simétrica, para-benciloxifenol, etc., y -  
agentes colorantes para producir efectos agradables.

15 Los criterios para las cantidades y tipos de  
cargas adecuadas, plastificantes, agentes de vulcaniza-  
ción, etc, son bien conocidos en la técnica y su uso se  
determinará por la aplicación a que se destina el vulca-  
nizado final.- Similarmente un copolímero de etileno y  
20 propileno, saturado, elástico y no modificado químicamen-  
te, que presenta menos de un 50 por ciento de cris-  
talinidad, se compone, separadamente, con los tipos y -  
cantidades apropiadas de materiales de composición.- El  
copolímero de etileno-propileno compuesto, se mezcla a  
15 continuación con el polímero no saturado compuesto, en  
tal cantidad que forme una mezcla homogénea, que contenga  
de 50-80 partes de copolímero de etileno-propileno, cal-  
culadas sobre el peso total de polímero elástico presen-  
te en la mezcla.- A continuación, se le agrega la me-  
20 ción y se cura para obtener los vulcanizados resistentes

287201



al ozono, de esta invención.

La temperatura a la cual deben calentarse los materiales compuestos, para llevar a efecto la vulcanización, es bastante variable (dependiendo de la velocidad de descomposición de los agentes de vulcanización, del tiempo de vulcanización, de las dimensiones del material a vulcanizar y del grado de enlace cruzado que se desea).- Generalmente, se prefiere calentar el compuesto a una temperatura de unos 150-200°C.- Dentro de este intervalo se obtendrá en la mayor parte de los casos, el grado deseado de enlace cruzado, en un periodo de tiempo de pocos segundos hasta 120 minutos, aunque en algunos casos, puede necesitarse un tiempo de vulcanización superior a 3 horas o más.

Los productos vulcanizados pueden encontrar aplicación en muchos campos, en los que sea importante una buena resistencia al envejecimiento y al ozono, resistencia a la tracción, resistencia al desgarré, resistencia química, etc.-

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención de manera más detallada.- Dadas las proporciones de los ingredientes en los diversos compuestos se dan en partes en peso, basadas sobre los pesos de los componentes.

EJEMPLO I

MÉTODO DE CURADO NATURAL

Se compuso un elastómero con un grado cruzado (como el natural), en un molino, en serie, con 1,5 partes

267201



de poliduro de Siccidur como agente de vulcanización, -  
por las partes de caucho, y se mezcló con un copolímero  
de etileno-propileno, compuesto de manera semejante con  
5,0 partes del agente de vulcanización, para formar mez-  
clas homogéneas conteniendo 20, 40, 60, y 80 partes del  
5 copolímero.- El copolímero de etileno-propileno, que  
contenía 40 volúmenes de etileno, presentó un % de cristali-  
lidad, inferior al 0,5% y una viscosidad intrínseca -  
de 0,93.- Cada una de las mezclas, así como los volúme-  
10 ros individuales, se compusieron además, a continuación,  
con 50 partes de negro de humo de horno de aceite, una  
parte de trietilén-tetraamina y 5 partes de óxido de mag-  
nesio ligero y calcinado.- Se curaron muestras de cada  
compuesto durante 20 y 40 minutos a 140,0°C.- Sobre --  
15 los vulcanizados se determinaron la resistencia al ozo-  
no, la resistencia a la tracción, el % de alargamiento  
y el módulo.

La resistencia al ozono se determinó con dos  
grados de severidad.

20 (1) - Ensayo de curva de doblado- en este ensayo, se  
cortaron tiras de 2,54 mm. de espesor, de las probetas  
vulcanizadas en 40 minutos, utilizando una hoja de acri-  
tar.- Se practicaron sobre las tiras marcas testigo en  
paciadas una de otra 2,54 cm., doblando, a continuación,  
25 dichas tiras y sujetáncolas por las marcas testigo por -  
medio de pinzas de hilo de alfilerio, hasta formar láminas  
de 2,54 cm. de circunferencia.- Las muestras se coloca-  
ron en un esquizador mantenido a 40,0°C y contenido --  
una atmósfera con unas 50 partes por 100 millones de --  
30 ozono.

26 72 01



(2) - Ensayo de curva de doblado al 50% de tensión - en este ensayo se deslizaron las probetas preparadas como antes, sobre una varilla de vidrio de 3,31 cm. de circunferencia, para someterlas a una tensión de un 50%.

5 Estas se colocaron después en el ozonizador, en condiciones semejantes de atmósfera y temperatura.

Para cada ensayo se determinó el tiempo en horas, hasta la aparición de la primera grieta visible.

Los resultados se resumen en la Tabla I.

10

T A B L A I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Copolímero etileno-propileno	100	40	30	40	20	-
15 Caucho rimado - nélico.	-	40	40	60	30	100
VULCANIZADO BUNAVULCIBLO.						
Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	20' 34'7	78'1	95'1	133'25	151'3	141'75
	40' 134'6	105'35	114'3	153'90	102'40	190'4
20 Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 100% de alargamiento)	20' 13,2	35,35	33,95	38,05	32,50	21,25
	40' 23,1	34,5	44,3	51,1	30,5	15,7
Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 300% de alargamiento)	20' 45,3	53,2	-	142,3	120,0	73,10
	40' 79,3	83,6	-	-	-	109,20
25 % de alargamiento a la rotura	20' 540	470	395	380	300	465
	40' 440	405	260	255	225	245
VULCANIZADO BUNAVULCIBLO 72 horas a 121°C.						
30 Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	20' 73,3	51,1	53,9	57,1	9,1	-
	40' 115,5	91,7	76,5	75,3	32,9	5,6

Tabla I (cont.) 267201



Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 500% de alargamiento)	30'	17,5	20,2	14,1	13,5	5,1	-
	40'	23,4	29,7	21,2	21,2	20,2	1,2
Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 500% de alargamiento)	30'	43,4	33,7	43,2	31,1	3,7	-
	40'	67,2	57,1	74,3	72,9	35,2	5,4
% de alargamiento total a la rotura	30'	530	550	400	500	500	-
	40'	470	450	330	310	310	230

RESUMEN CMA AL CMAIC

10	Ensayo de curva de deblado (hr)	>300	>300	>300	>300	7	8
	Ensayo al 50% de tensión (hr)	>300	>300	>300	<7	<7	<7

Estos resultados demuestran la resistencia al ozono mejorada, que se provocaba en los vulcanizados de polímeros no saturados, por la incorporación del copolímero de etileno-propileno.

EJEMPLO II

MEZCLAS CON COPOLÍMERO DE BUTADIENO-ESTIRENO

Los procedimientos para la composición, mezcla y ensayos del Ejemplo I, se repitieron utilizando un copolímero de butadieno-1,3 y estireno, elástico, no saturado, en lugar de caucho rizado claro. El copolímero de butadieno-1,3 y estireno, contenía un 60% en peso de estireno, y se preparó por copolimerización en emulsión acuosa, de los dos monómeros.

Los resultados se resumen en la Tabla III.



257201

Tabla III

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	Copolímero etileno-propileno	100	80	60	40	20	-
5	Copolímero Butadieno-1,3-etileno	-	20	40	60	80	100
	VULCANIZADO EN ENVEJECIDO.						
10	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	20' 84,7	51,4	77	126,7	172,15	150,5
		40' 124,6	79,1	93,8	149,1	169,1	220,5
	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 100% de alargamiento)	20' 10,2	20,5	46,9	43,05	23,6	10,45
		40' 23,1	37,45	34,35	76,65	47,95	10,6
15	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 300% de alargamiento)	20' 45,5	50,4	--	--	107,0	51,5
		40' 79,3	75,6	--	--	--	100,25
	% de alargamiento a la rotura	20' 540	350	175	235	135	315
		40' 440	355	130	170	230	510
	VULCANIZADO EN VEJECIDO. 72 horas a 121°C.						
20	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	20' 75,35	42,-	71,4	109,9	157,5	172,2
		40' 115,5	72,0	94,15	149,1	179,0	211,-
25	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 100% de alargamiento)	20' 17,5	20,35	20,35	44,1	37,25	10,0
		40' 23,45	39,35	20,4	37,15	34,75	10,35
	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 300% de alargamiento)	20' 36,4	40,6	--	--	114,0	73,5
		40' 67,2	73,0	--	--	119,--	115
30	% de alargamiento a la rotura	20' 530	340	170	230	130	310
		40' 470	300	140	170	230	300

TABLE II (Cont.)

26 72 01



RESISTENCIA AL  
CIZALLADO.

Ensayo de curva de cizallado (hr)	>200	>200	>200	>200	>200	6
Ensayo al 50% de esfuerzo (hr)	>200	>200	>200	15	<7	<7

5

Estos resultados demuestran la resistencia al cizallado mejorada, que se proporciona a los vulcanizados de butadieno-estireno, por incorporación del copolímero de etileno-propileno.

10

EJEMPLO III

MEZCLAS CON BUTADIENO-1,3

Se repiten los procedimientos del Ejemplo I para la composición, mezcla y ensayo, utilizando un homopolímero elástico y no saturado de butadieno-1,3 en lugar de caucho rizado claro.- El homopolímero de butadieno, se preparó por polimerización en solución acuosa, en pentano, de butadieno-1,3, utilizando un complejo de catalizador estereo-específico, preparado mediante triisobutilo de aluminio, tetracluro de titanio y éster isopropílico.- El polímero tenía un contenido en cis de 12% y una viscosidad intrínseca de 1,75 medida en tolueno a 30°C.

15

20

TABLE III

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Copolímero etileno-propileno	100	80	60	40	20	-
Homopolibutadieno	-	20	40	60	80	100

25



TABLA III (Cont.) 26 72 01

VULCANIZADO NO VEJECIDO.

	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	20'	84,7	77,-	107,1	100,8	114,45	116,2
		40'	124,6	102,9	120,8	136,5	98,75	135,1
5	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 100% de alargamiento)	20'	13,20	13,75	17,45	19,35	53,0	45,8
		40'	23,1	53,3	159,15	129,55	80,5	36,4
	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 300% de alargamiento)	20'	49,5	77,-	--	--	--	--
		40'	79,3	--	--	--	--	--
10	% de alargamiento a la rotura	20'	440	300	145	135	175	230
		40'	440	235	115	105	115	135

VULCANIZADO EN-VEJECIDO.  
72 horas a 121°C.

15	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	20'	73,35	70,-	117,6	113,4	100,0	116,2
		40'	115,5	95,6	151,2	159,95	112,-	104,65
	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 100% de alargamiento)	20'	17,5	14,1	17,5	14,-	78,-	31,3
		40'	23,45	56,7	137,55	159,95	-	30,15
20	Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) (al 300% de alargamiento)	20'	26,4	--	--	--	--	--
		40'	37,2	--	--	--	--	--
	% de alargamiento a la rotura	20'	540	260	150	130	140	110
		40'	700	250	110	100	85	130

25 DIFERENCIA AL-UMPT.

Ensayo de curva de acción (r) > 200 > 200 > 200 > 200 > 17

30 Ensayo al 50% de esfuerzo (r) > 200 > 200 > 200 > 200 > 15 < 7





5	Módulo ( $\text{kg/cm}^2$ )	40° 18,2	53,25	58,15	49,75	41,7	14,25
	(al 100% de alargamiento)	30° 23,1	31,95	52,55	43,75	32,2	10,3
5	Módulo ( $\text{kg/cm}^2$ )	40° 45,5	50,15	-	-	110,-	64,4
	(al 300% de alargamiento)	30° 79,3	113,4	-	-	127,9	63,1
5	% de alargamiento a la rotura	40° 540	370	265	270	240	460
		30° 440	310	15	120	320	430
VULCANIZADO EN- VULCANIZADO 72 horas a 141°C.							
10	Resistencia a la tracción ( $\text{kg/cm}^2$ )	40° 73,05	70,75	84,4	49,95	55,2	-
		30° 115,5	112,-	122,2	64,4	47,5	10,35
10	Módulo ( $\text{kg/cm}^2$ )	40° 17,5	29,4	35,8	15,75	4,2	-
	(al 100% de alargamiento)	30° 23,45	40,95	24,15	26,25	11,9	2,45
15	Módulo ( $\text{kg/cm}^2$ )	40° 30,4	59,55	51,3	37,5	18,75	-
		30° 57,2	93,25	-	-	-	7,-
15	% de alargamiento a la rotura	40° 300	460	240	330	490	0
		30° 470	390	260	250	270	500
RESISTENCIA AL ORONO.							
15	Base de curva de doblado (hr)	>200	>200	>200	>200	5	5
		>200	>200	5	<7	<7	<7

Estos resultados demuestran la resistencia al orono mejorada, que se prepararon a los vulcanizados de polisisopreno elásticos y no saturados, por incorporación del copolímero de etileno propileno.

En todos los ejemplos anteriores, el muestra-

26 72 01



do tuvo lugar muy fácilmente y las uniones fueron estables por su carácter de fácil adhesión.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Canadá, el 29 de Junio de 1960, bajo el número 504.137, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

14.- Un procedimiento para preparar una composición vulcanizada resistente a la acción deteriorante del ozono, que comprende formar una mezcla homogénea consistente, entre otros, en (1) un polímero caucólico insaturado, químicamente no modificado, que contiene más de 20 moles % de insaturación y elegida de entre el caucho natural, los homopolímeros caucólicos de hidrocarburos vinilínicos dieterínicos conjugados y los copolímeros caucólicos de hidrocarburos vinilínicos dieterínicos conjugados, con hidrocarburos vinilílicos monoeterínicos copolimerizables, (2) un polímero caucólico, sustancialmente saturado, químicamente no modificado, de estirano y propileno, comprendiendo más de 20 moles % de

26 72 0



etileno en su estructura molecular, con una viscosidad intrínseca, medida en tolueno a 300 C, de 0,5 a 5 y una cristalinidad a temperatura ambiente de menos de 15, determinada por difracción con rayos X utilizando rayos X de una longitud de onda de 1,54 Å obtenidos usando un blanco de cobre y un filtro de níquel; estando presente dicho copolímero de etileno y propileno en una cantidad de 20 a 30 partes en peso del polímero total en la mezcla, (3) un agente de vulcanización para dichos polímeros caucúchidos y (4) otros materiales de mezcla, si se desean; y darle forma a dicha mezcla homogénea y calentarla a una temperatura de unos 130 a 200 C para vulcanizarla.

22.- El procedimiento del punto 12, en el cual el polímero caucúchido insaturado, químicamente no modificado, es un homopolímero de butadieno 1,3 o isopreno o un copolímero de butadieno 1,3 y estireno.

23.- El procedimiento de los puntos 12 o 22, en el cual el copolímero caucúchido, sustancialmente no saturado, químicamente no modificado, de etileno y propileno, contiene 50-80 moles % de etileno en su estructura molecular.

24.- El procedimiento de los puntos 12, 22, ó 23, en el cual el copolímero de etileno y propileno tiene una viscosidad intrínseca de 1 a 3 medida en tolueno a 300 C y una cristalinidad de menos del 5% determinada por difracción con rayos X a temperatura ambiente usando un blanco de cobre y un filtro de níquel y una longitud de onda de los rayos X de 1,54 Å y está presente en una cantidad de 20 a 30 partes en peso por 100 partes en pe

26 7201



so del peso total de polimeros cauchoides en la mezcla.

52.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA -  
COMPOSICIÓN VULCANIZADA RESISTENTE A LA ACCION DEL --  
OZONO.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas es-  
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

26 JUL 1951  
P. A.

Alberto de los Rios  
*[Handwritten signature]*