



289348

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA VULCANIZAR COMPOSICIONES A BASE DE COPOLIMEROS OLEFINICOS", a favor de las firmas italianas PIRELLI S.p.A., residente en MILAN (Italia) 202, Viale Sarca, y MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia) 1/2 Largo Guido Donegani.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a composiciones vulcanizables a base de copolímeros olefínicos, a un procedimiento para su vulcanización y a los artículos así obtenidos, los artículos comprenden en particular cables eléctricos y otros artículos manufacturados elásticos, para usos eléctricos, que tienen gran resistencia al ozono y al efecto de corona y



289348

son particularmente aptos para las aplicaciones en el campo de las tensiones medianas y altas.

5. Se sabe que los materiales elásticos para emplear en usos eléctricos con tensiones medianas y altas (cables eléctricos, materiales aislantes, guarniciones, juntas aislantes y terminales, etc.) deben satisfacer exigencias particularmente severas por lo que atañe a sus características eléctricas.

En efecto, deben tener:

- 10.
- 1) constante de aislamiento elevada
 - 2) pérdidas dieléctricas reducidas
 - 3) constante dieléctrica baja
 - 4) gran resistencia al ozono y
 - 5) gran resistencia a la ionización

15. y estas características deben mantenerse inalteradas con el tiempo y no ser sensibles a la humedad, los artículos manufacturados deben tener también cierto grado de resistencia mecánica, y a ser posible, resultar económicos y fáciles de obtener a partir de mezclas que puedan elaborarse con las máquinas corrientes en la industria del caucho.

20.

Los materiales cauchosos más económicos usados hasta ahora no son aptos, tal como se presentan, para usar en el campo de las tensiones eléctricas medianas y altas, porque poseen escasa resistencia al ozono y a los efectos de la ionización. Esto depende fundamentalmente de la naturaleza insaturada de los elastómeros naturales y sintéticos corrientes.

25.

Recientemente se han revelado elastómeros de un nuevo tipo que se caracteriza por resistencia muy



289348

alta al ozono y que tienen características eléctricas muy buenas, a causa de la naturaleza amorfa y fundamentalmente saturada de los productos a base. Estos consisten en copolímeros del etileno con alfa-olefinas, y más particularmente de etileno con propileno o buteno -1, obtenidos con sistemas catalíticos particulares a base de un compuesto de metal de transición solubles en los hidrocarburos de preferencia un compuesto de vanadio, y de un compuesto metaloorgánico de aluminio, más particularmente trialquilos de aluminio y haluros de alquil-aluminio.

Estos copolímeros tienen el alto grado todas las características eléctricas antes mencionadas que se requieren para las aplicaciones en las tensiones medianas y elevadas; pero, tal como son, presentan características mecánicas bastantes malas, que, como en el caso de la mayoría de los cauchos sintéticos, exigen el uso de agentes de refuerzo. Estos agentes pueden elegirse, ya sea entre las materias minerales de relleno, bien conocidas en el campo del caucho, ya sea en el campo de los compuestos orgánicos monoméricos o polimerizados. Por ejemplo, se han revelado procedimientos en los que los copolímeros saturados se vulcanizan con peróxidos, de preferencia en presencia de azufre, por incorporación, a las mezclas, de monómeros o polímeros que contienen insaturaciones de vinilo.

En todos estos casos se obtiene un refuerzo efectivo, con mejoras de las características mecánicas; sin embargo, la mezcla presenta con frecuencia mala capacidad de elaboración, lo cual hace más difícil, por ejemplo,



289348

la obtención de artículos manufacturados, de forma más o menos compleja, por extrusión, inyección, moldeo, calandrado etc.

5. Se sabe que, para mejorar la capacidad de elaboración de las mezclas de cauchos sintéticos, se incorporan a ellas cantidades más o menos considerables de materias minerales de relleno que tienen también acción reforzante; estas materias de relleno se eligen, por ejemplo, entre los diversos tipos de negro de humo, sílice, arcillas, caolín, sales y óxidos metálicos, etc.
- 10.

No obstante, todas estas materias de relleno disminuyen más o menos notablemente las características eléctricas, que son afectadas por la humedad del local.

15. Para mantener las características de refuerzo y hacer elaborables las mezclas, se han propuesto algunas composiciones que pueden vulcanizarse con peróxidos y azufre y que comprenden un copolímero de etileno con una alfa-olefina, un polímero una insaturación de vinilo y una materia mineral de relleno "blanca", posiblemente con la adición de jabones de plomo y de zinc.
- 20.

Los productos obtenidos a base de estas mezclas conservan buenas características eléctricas, que sin embargo únicamente los hacen aptos para el uso con tensiones medianas.

25. Ahora se ha descubierto que los deseados efectos de refuerzo y de buena elaborabilidad para la producción de artículos manufacturados destinados a usos eléctricos pueden obtenerse (al mismo tiempo que se mantienen inalteradas las excelentes características eléctricas



25 JUN

289348

- de los copolímeros de partida, haciendo así posible usar también los mismos artículos manufacturados en el campo de las tensiones altas), si se incorpora a las mezclas que contienen el copolímero de etileno/alfa-olefina, y los agentes vulcanizantes una composición orgánica a base de
5. un polímero que contenga una insaturación de vinilo y de un polivinilbenceno (obtenido por polimerización radicalica de divinilbenceno monomérico que lleva en disolución el polímero que contiene la insaturación de vinilo).
10. Objeto de este invento, es por consiguiente, una composición vulcanizable a base de un copolímero de etileno/alfa-olefina que lleva incorporado el producto de polimerización del divinilbenceno obtenido en presencia de un polímero que contenga una insaturación de vinilo, disuelto en el
15. divinilbenceno monomérico.
- Las composiciones vulcanizables según este invento se caracterizan por la presencia (en cantidad de 10 a 50% en peso con relación al copolímero) de una mezcla, uniformemente dispersa, de polímeros de divinilbenceno y de polímeros o copolímeros de diolefinas conjugadas.
20. Otro objeto del invento está representado por los artículos manufacturados vulcanizados que se obtienen a base de las composiciones antes mencionadas, artículos que son aptos para usar con tensiones altas y que tienen buenas características mecánicas y capacidad de elaboración en la
25. maquinaria de la industria del caucho.
- La composición orgánica a base de polímero o copolímero de diolefinas conjugadas y de polidivinilbenceno puede obtenerse disolviendo el polímero o copolímero diolefínico



289348

en divinilbenceno monomérico y sometiendo luego la solución a polimerización térmica o a polimerización radicalica por acción de uno de los iniciadores corrientes.

5. Más particularmente, se ha descubierto que hasta el calentamiento a 130-170° C. Para disminuir la viscosidad de las soluciones, la mezcla que ha de polimerizarse puede diluirse todavía más con un disolvente hidrocarburo, tal como el xileno, el tetrahidronaftaleno, el decahidronaftaleno, etc.

10. La mezcla reaccional se somete luego a destilación con vapor, para eliminar el disolvente, si lo hay, y los residuos de monómero, y luego se seca.

Se obtiene así un producto grasiento, blanco, soluble en parte en los hidrocarburos y perfectamente compatible con el copolímero de etileno/alfa-olefina.

10. El polímero que contiene una insaturación de vinilo se elige entre los polímeros de diolefinas conjugadas que tienen un encadenamiento 1,2 o 3,4, obtenidos con catalizadores a base de metales alcalinos, por ejemplo polibutadieno catalizado con sodio o litio, 1,2 ó 3,4-poliisopreno, los copolímeros de diolefinas con estireno o sus homólogos, y más particularmente el caucho de butadieno/estireno (S.B.R.)

20. La composición orgánica a base de polímero que contiene una insaturación de vinilo y de divinilbenceno se prepara en una escala de proporción que varía del 20% al 80% de polímero y del 80% al 20% de divinilbenceno en las mezclas que han de polimerizarse.

25. Las composiciones vulcanizables según este invento no requieren ulteriores adiciones de cargas inorgánicas para ser fácilmente elaborables y tener las propiedades mecánicas



289348

deseadas.

La ausencia de toda carga mineral es el motivo de que se obtengan altas características eléctricas, que son prácticamente las mismas que las del copolímero tal cual es, hasta mezclas que contienen 50% de la composición orgánica.

5. Por otra parte, se obtienen ya buenas características de refuerzo y elaborabilidad con mezclas que contengan 10% de la composición orgánica.

10. Por lo tanto, una escala preferida de composición de las mezclas comprende del 10 al 50% de composición orgánica y 90 a 50% de copolímero.

15. Es obvio que las mezclas constituidas por etileno (copolímero alfa-olefínico) y por la composición orgánica pueden, sin embargo, recibir plastificantes, antioxidantes y otros aditivos, con tal que estos no alteren las buenas características eléctricas de los productos vulcanizados y no se opongan a los agentes vulcanizantes.

20. Como agentes vulcanizantes, pueden usarse peróxidos orgánicos con o sin azufre, por ejemplo, peróxidos de alquilo terciario (peróxido de dibutilo terciario), peróxidos de arilo (peróxido de dibenzoilo), peróxidos de diaralquilo (peróxido de dicumilo), peróxidos mixtos de alquilo, y aralquilo (peróxido de cumilo y butilo terciario), y diperoxidos, posiblemente con parte de los hidrógenos substituidos por halógeno.

25. La cantidad de peróxido en las mezclas de vulcanización está comprendida entre 0,1 y 10% en peso en relación al polímero; la cantidad de azufre está comprendida entre 0,1 y 3, y de preferencia entre 0,5 y 1,5, átomos-gramos por mol de peróxido.



280348

La vulcanización de las composiciones según este invento se realiza calentando a $120-220^{\circ}\text{C}$, y de preferencia a $140-180^{\circ}\text{C}$.

Preparación de la composición orgánica

5. El preparado que sigue se obtiene con Plasticator 32 (marca registrada de la Bunawerte Huels, que designa un polibutadieno sódico con un peso molecular de 9000 a 30.000 y una estructura 1,4- en el 35% y 1,2- en el 65%), polibutadieno sódico y divinilbenceno, en las proporciones iniciales de 40% y 60%.
10. Se disuelven en un vaso de precipitado 300 g de Plasticator 32 en 1000 cc de xileno y luego se introduce esta solución, junto con 450 g de divinilbenceno, en un matraz provisto de condensador de reflujo y de agitador,
15. Se inmerge el matraz en un baño calentador de aceite de vaselina.
- Cuando la temperatura interna del matraz llega a 154°C , se inicia la polimerización del divinilbenceno. Después de un breve enturbiamiento inicial de la solución
20. agitada enérgicamente, se produce una precipitación casi instantánea. La prosigue la agitación enérgica durante unos 5 minutos, se conecta un condensador horizontal en lugar del condensador de reflujo y se elimina el xileno por destilación con vapor.
25. El residuo se seca en una estufa en vacío, a unos 80°C , hasta peso constante.
- El producto final es un polvo grasiento, friable, y parcialmente soluble en los hidrocarburos.



EJEMPLO I.

289348

5. La composición orgánica descrita antes se usó como materia de relleno en mezclas con un copolímero de etileno/propileno (que contenía unos 45 moles % de etileno y presentaba una viscosidad Mooney (ML 1+4) de 45 a 100°C), vulcanizadas en una prensa con peróxido de cumilo a 165°C durante 30 minutos.
10. Las diversas mezclas expuestas en la tabla 1 se sometieron a pruebas para determinar su capacidad de extrusión (coeficiente Garwey Die) y sus características mecánicas. Estos datos, junto con la composición de las mezclas, figura en la Tabla 1.
15. Las mezclas de la Tabla 1, se sometieron también a pruebas para determinar su resistencia al ozono, en un local con concentraciones de ozono considerables (400 pp.m).
20. Las pruebas se efectuaron en comparación con otros cauchos notoriamente resistentes al ozono, tales como el caucho butílico, el policloropreno, las siliconas y el polietileno clorosulfonado.
- El comportamiento del copolímero de etileno/propileno y de etileno/buteno fue mucho mejor que el de los dos primeros elastómeros, su resistencia al ozono fue semejante a la de los dos últimos elastómeros, que como se sabe, son muy caros.



289348

TABLE 1.

Mezcla	A	B	C	D	E	F	G	H	I
polímero de etileno/ propileno	100	100	100	100	100	100	100	100	100
composición orgánica	-	10	20	30	40	50	60	80	100
peróxido de cumilo	2	2	2	2	2	2	2	2	2
azufre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	45	41	44	50	52	54	56	60	69
Coefficiente Garvey Die	8	10	11	12	14	15	16	16	16
resistencia a la tracción, en Kg/cm ²	15	40	60	67	70	72	90	97	107
alargamiento a la rotura	550	350	290	250	220	180	150	98	10
módulo a 100% de alargamiento en Kg/cm ²	8	8	13	26	30	43	73	-	-
deformación permanente, %	228	10	11	-	-	-	-	-	-
resistencia al desgarro en Kg/cm ²	6	11	16	23	25	31	50	34	-



EJEMPLO 2.

289348

5. Con la mezcla E de la Tabla I se extruyó un cable que contenia un conductor de cobre con una sección de 125 mm² y con un espesor de aislamiento de 11 mm, y luego se le vulcanizó en una autocalve durante 2 horas a 165°C.

En la capa de aislamiento se puso adrede una burbuja de aire para tener un voltaje de ionización de 8 Kv.

10. Luego se sometió este cable a un voltaje alterno de 60 Kv a 50 ciclos. Después de varios meses de uso, no se observaron signos de quemadura ni de alteración de las características eléctricas.

15. La mezcla vulcanizada se sometió también a la determinación de las características eléctricas siguientes:

	rigidez dieléctrica	35 Kv/mm
	constante de aislamiento	80.000 Mohm x Km
	constante dieléctrica	2,3
20.	constante dieléctrica después de inmersión en agua a 75°C durante 14 días	2,6

Las pérdidas dieléctricas se determinaron a dos temperaturas, y se recogieron los valores siguientes:

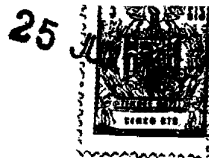
25. a 25°C, bajo tensión de 40 V/mil
(1600 V/mm) : $tg \delta = 0,003$



a 100°C, bajo tensión de 40 v/mil **289348**
 (1600 v/mm) : tg δ - 0,006

TABLA 2

Mezcla	A	B	C	D	E
copolímero de etileno/propileno	100	100	100	100	100
composición orgánica	-	5	10	20	50
peróxido de cumilo	2	2	2	2	2
azufre	-	-	-	-	-
viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	45	46	46	46	51
Coefficiente Garvey Die	8	11	12	13	15
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	15	21	30	40	59
alargamiento a la rotura, %	550	460	460	450	390
módulo a 300% de alargamiento, en Kg/cm ²	8	11	14	30	44
deformación permanente, %	22	16	16	16	18
resistencia al desgarró, en kg/cm ²	6	9	10	18	26



EJEMPLO 3.

289348

Se preparó la misma composición orgánica, variando las cantidades de los componentes.

Las modalidades de polimerización fueron las mismas que en el Ejemplo 1, y las cantidades iniciales de Plasticator 32 y de divinilbenceno monomérico en la mezcla fueron de 20 y 80%, respectivamente.

El producto obtenido fue una materia blanca, amorfa, friable y con una consistencia correspondiente a la del producto que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Esta composición se secó y se usó como materia de relleno para el copolímero de etileno/propileno del tipo empleado en el Ejemplo 1, en la cantidad que muestra la Tabla 2. Las mezclas que en ella se exponen se vulcanizaron en una prensa a 165°C, durante 30 minutos, y luego se determinaron sus características.



289348

TABLA 3.

Mezcla	A	B	C	D	E
copolímero de etileno/propileno	100	100	100	100	100
composición orgánica	-	5	10	20	50
peróxido de cumilo	2	2	2	2	2
azufre	-	-	-	-	-
viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	45	42	38	30	22
coeficiente Garvey Die	8	10	11	12	14
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	15	33	50	71	85
alargamiento en la rotura, %	550	450	400	300	170
módulo a 100% de alargamiento, en kg/cm ²	8	6	8	18	72
deformación permanente, %	22	-	-	-	14,5
resistencia al desgarro	6	10	12	20	56

EJEMPLO 4.

En este caso se preparó, con las mismas modalidades de polimerización que se han expuesto en el Ejemplo 1, una composición orgánica en la que las cantidades iniciales de Plasticator 32 y de benceno monomérico eran de 60 y 40%, respectivamente.



289348

El producto obtenido estaba en forma de grumos hinchados, amarillos y cauchosos. Después de secado se le usó como relleno para mezclas cuya composición se expone en la Tabla 3 junto con las características de los vulcanizados (vulcanización en una prensa a 165° C durante 30 minutos).

TABLA 4.

Mezcla	A	B	C	D	E
copolímero de etileno/propileno	100	100	100	100	100
composición orgánica	-	5	10	20	50
peróxido de cumilo	2	2	2	2	2
azufre	-	-	-	-	-
viscosidad Mooney ML (1+4) a 100° C	45	38	34	24	9
Coefficiente Garvey Die	8	10	11	12	14
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	15	31	48	54	63
alargamiento en la rotura, %	550	450	390	315	205
módulo a 100%, en kg/cm ²	8	6	7	12	49
deformación permanente, %	22	16	13	13,5	-
resistencia al desgarro, en kg/cm ²	6	9	12	16	46



289348

EJEMPLO 5.

5. La composición orgánica se obtuvo con cantidades iniciales de Plasticator 32 y de divinilbenceno monomérico de 80 y 20%, respectivamente, y las demás condiciones de polimerización fueron las mismas que se han expuesto en el Ejemplo 1.

Se observó siempre una precipitación más lenta alrededor de los 156°C. El producto se obtuvo en forma de grumos amarillos, cauchosos y muy hinchados.

10. Después del secado, efectuado como se ha descrito en el Ejemplo 1 y Ejemplos sucesivos, se usó este producto como relleno para un copolímero de etileno/propileno del tipo ya descrito. La composición de las mezclas y las características de los productos brutos y de los productos vulcanizados (30 minutos a 165°C) figuran en la tabla 4.

15.

EJEMPLO 6.

20. Con la mezcla E de la Tabla I, se extruyó un cable pequeño de un solo alambre de cobre estañado de 0,9 mm de diámetro. En la camisa, separada del conductor se determinaron las características mecánicas siguientes:

resistencia a la tracción	75 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	180%

25. En este cable se determinaron los valores de constante dieléctrica y de pérdida dieléctrica según las normas IPCEA para el caucho butílico, con corriente alterna de 50 ciclos, después de inmersión de dicho cable en agua a 75°C durante los tiempos que se indican:



289348

Al cabo de 1 día:

constante dieléctrica medida a:

$$40 \text{ V/mil } (\approx 1600 \text{ V/mm}) = 2.28; \text{ tg } \delta = 0.0030$$

$$80 \text{ V/mil } (\approx 3200 \text{ V/mm}) = 2.28; \text{ tg } \delta = 0.0035$$

5.

Al cabo de 7 días:

constante dieléctrica medida a:

$$40 \text{ V/mil } (\approx 1600 \text{ V/mm}) = 2.54; \text{ tg } \delta = 0.0037$$

constante dieléctrica medida a:

$$80 \text{ V/mil } (\approx 3200 \text{ V/mm}) = 2.55; \text{ tg } \delta = 0.0036$$

10.

Al cabo de 14 días:

constante dieléctrica medida a:

$$40 \text{ V/mil } (\approx 1600 \text{ V/mm}) = 2.52; \text{ tg } \delta = 0.0030$$

constante dieléctrica medida a:

$$80 \text{ V/mil } (\approx 3200 \text{ V/mm}) = 2.52; \text{ tg } \delta = 0.0034$$

15.

La constante de aislamiento $K_i = 75.000 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ se mantiene constante aún después de inmersión durante 2 días en agua a 75°C .

Con la misma mezcla se prensaron y vulcanizaron algunas láminas de $120 \times 120 \times 2 \text{ mm}$ en una prensa a 165°C ,

20.

durante 30 minutos, y se determinaron las variaciones en la constante dieléctrica y en las pérdidas dieléctricas como función de la temperatura:

A 150°C :

constante dieléctrica medida a

25.

$$40 \text{ V/mil } (\approx 1600 \text{ V/mm}) = 2.25; \text{ tg } \delta = 0.0067$$

constante dieléctrica medida a

$$80 \text{ V/mil } (\approx 3000 \text{ V/mm}) = 2.28; \text{ tg } \delta = 0.0069$$



289348

A 30° C:

constante dieléctrica medida a

40 V/mil (\approx 1600 V/mm) = 2.30; $\text{tg } \delta = 0.0064$

constante dieléctrica medida a

80 V/mil (\approx 3200 V/mm) = 2.30; $\text{tg } \delta = 0.0068$

5.

A 50° C:

constante dieléctrica medida a

40 V/mil (\approx 1600 V/mm) = 2.44; $\text{tg } \delta = 0.0057$

constante dieléctrica medida a

80 V/mil (\approx 3200 V/mm) = 2.44; $\text{tg } \delta = 0.0066$

10.

A 100° C:

constante dieléctrica medida a

40 V/mil (\approx 1600 V/mm) = 2.44; $\text{tg } \delta = 0.0057$

constante dieléctrica medida a

80 v/mil (\approx 3200 V/mm) = 2.20; $\text{tg } \delta = 0.0085$

15.

En láminas preparadas a base de la misma mezcla se determinó la absorción de agua, con los resultados siguientes:

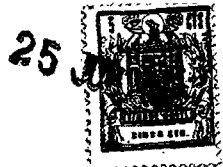
- muestra inmersa en agua a 100° C durante 24 horas:

20.

aumento de peso, 1,4 mg/cm²

- muestra inmersa en agua, a 70° C durante 7 días:

aumento de peso, 1,6 mg/cm².



289348

Para evaluar la resistencia a la ionización, se preparó a base de la mezcla anterior una lámina vulcanizada de 3 mm de espesor y en la superficie de esta lámina se hizo una muesca de 1 mm de profundidad aproximadamente.

5. Después de estirar la lámina en un 5%, se la colocó entre dos electrodos para formar un dieléctrico de mezcla-aire, que se sometió a una diferencia de potencial de 12 Kv a 50 ciclos. En estas condiciones no se produjo perforación aún después de 15 días.

10. Se vulcaniza en una prensa a 165°C, durante 30 minutos, dándole forma de láminas, una mezcla constituida por:

copolímero de etileno/buteno
(contenido molar de etileno, 60%;

viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C, 45) 100 partes en peso

15.	composición orgánica	50	"	"	"
	peróxido de cumilo	2	"	"	"

en la que la composición orgánica está constituida por 40% de Plasticator 32 y 60% de divinilbenceno.

Las características mecánicas son:

20.	resistencia a la tracción	70 kg/cm ²
	alargamiento en la rotura, %	200
	módulo a 100% de alargamiento	38 kg/cm ²
	alargamiento residual, %	---
	resistencia al desgarro	28 kg/cm ²

25. Las características eléctricas son:



289348

	rigidez dieléctrica	34 Kv/mm
	constante de aislamiento	70.000 MΩ/km
	constante dieléctrica	2,25
5.	constante dieléctrica después de inmersión en agua a 65°C durante 14 días	2,55

Las pérdidas dieléctricas se determinaron a dos temperaturas, y se registraron los valores siguientes:

a 25°C, bajo tensión de 40 V/mil.

10. $(\approx 1600 \text{ V/mm}) : \text{tg } \delta = 0,0031$

a 100°C, bajo tensión de 40 V/mil.

$(\approx 1600 \text{ V/mm}) : \text{tg } \delta = 0,0062.$

= . =



289348

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda italiana, número 12.814/62 del 26 de Junio de 1.962.

5. 1. Un procedimiento para vulcanizar composiciones a base de copolímeros olefínicos, constituidas por un copolímero amorfo y saturado de etileno con una alfa-olefina, y más particularmente de etileno con propileno o buteno, y, como agente vulcanizante, por un peróxido orgánico con o sin azufre.
10. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque las composiciones vulcanizables contienen del 10 al 50% en peso, en relación al peso de copolímero, de una mezcla, uniformemente dispersa, de polímeros de divinilbenceno y de polímeros o copolímeros de diolefinas conjugadas, mezcla que se obtiene por polimerización radicalica de divinilbenceno en presencia del polímero o copolímero diolefínico.
15. 3. Un procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por usarse una mezcla de divinilbenceno y polímeros de diolefinas conjugadas,
- 20.



289348

en las que los polímeros de dichas diolefinas tienen un encadenamiento 1,2 ó 3,4 y se han preparado con catalizadores a base de metales alcalinos.

5. 4. Un procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por usarse una mezcla de polidivinilbenceno y de un polímero elegido en el grupo constituido por el polibutadieno sódico o lítico con encadenamiento prevalentemente 1,2, por el 1,2-poliisopreno y por el 3,4-poliisopreno.
10. 5. Un procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por usarse una mezcla de polidivinilbenceno, y de copolímeros de diolefinas con estireno, y más particularmente de copolímero de butadieno/estireno.
15. 6. Un procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por contener la mezcla del 20 al 80% en peso de polímero o copolímero olefínico.
20. 7. Un procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por estar el peróxido presente en la cantidad de 0,1 a 10% en peso en relación al copolímero, mientras el azufre está presente en cantidades de 0,1 a 3, y de preferencia de 0,3 a 1,5, átomos-gramos por mol de peróxido.
25. 8. Un procedimiento para vulcanizar composiciones a base de copolímeros olefínicos caracterizado por prepararse

289348



una mezcla homogénea de etileno/copolímero alfa-olefínico, peróxido, azufre y la mezcla de polidivinilbenzeno, con un polímero o copolímero de diolefinas conjugadas y calentarse a temperatura comprendida entre 120° y 200° C, de preferencia entre 140° y 180° C.

5. 9. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se prepara una mezcla polimérica, uniformemente dispersa, de polímeros divinilbencénicos y de polímeros o copolímeros de diolefinas conjugadas, que puede usarse en las composiciones a base de copolímeros amorfos y saturados de etileno con alfa-olefinas.

10. 10. Un procedimiento para vulcanizar composiciones a base de copolímeros olefínicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veintitres hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Junio de 1.963

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA y PIRELLI S.p.A.

20.

p.a.
JAIME JOSEPH MIRALLES
P.P.