

B-29

B

362833



PATENTE DE INVENCION

ICI Case C.20783 - SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-29-</u>
SUBCLASE <u>C</u>

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ARTICULO MOLDEADO
DE UN POLIMERO RETICULADO".-

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

El presente invento se refiere a un procedimiento
para obtener artículos moldeados de poliolefinas reticuladas.

La reticulación de materiales polímeros mezclándolos con un generador de radicales libres y calentando las composiciones, normalmente después de moldeadas, para pro-

5.



- ducir disociación del generador de radicales libres, es un procedimiento bien conocido. No obstante, cuando se trata de polímeros cristalinos, v.g., poliolefinas cristalinas, se ha tenido por costumbre elegir generadores de radicales libres que estén inactivos durante el proceso de formación o moldeo y por lo tanto las composiciones moldeadas se han calentado generalmente por encima del punto de fusión cristalino del polímero con el fin de introducir la reticulación necesaria. Como resultado, se ha destruido parte de la cristalinidad o toda la cristalinidad y el producto ha experimentado las reducciones consiguientes, por ejemplo, en la temperatura de distorsión térmica y punto de fusión cristalino. En particular se observa una notable caída en el módulo de esfuerzo cortante a las temperaturas comprendidas hasta alcanzar aproximadamente el punto de fusión cristalino del polímero, lo cual es un inconveniente cuando los productos han sido concebidos para ser utilizados en ambientes calientes, v.g., como tuberías de agua caliente.

- Los artículos moldeados de material polímero cristalino pueden reticularse también a temperaturas por debajo del punto de fusión cristalino, mediante el empleo de irradiación. No obstante, la irradiación es en general solamente apropiada para secciones delgadas, por ejemplo, láminas, películas y fibras. Aún más, el empleo de irradiación, especialmente en las dosis necesarias para alcanzar un grado útil de reticulación pueden dar por resultado la destrucción de la cristalinidad del polímero con el consiguiente deterioro de las propiedades ya descritas, a pesar de que la reticulación pueda efectuarse por debajo del punto de fusión cristalino.

- Actualmente hemos descubierto un procedimiento para



producir artículos moldeados reticulados de polímero cristalino que se caracterizan porque se puede retener una cantidad sustancial y regulable de la cristalinidad del material polímero. Los productos del procedimiento del invento no mues-

5. tran la reducción en temperatura de distorsión térmica y punto de fusión cristalino de los productos reticulados a una temperatura superior al punto de fusión cristalino. De hecho, en algunos casos, la temperatura de distorsión térmica y punto de fusión cristalino pueden ser mayores que los valores correspondientes en el polímero sin modificar y aún se puede retener una
10. cierta estabilidad de la forma a una temperatura de hasta 60°C por encima del punto de fusión cristalino. No obstante, en particular, la reducción mencionada anteriormente en el módulo o coeficiente de esfuerzo cortante puede reducirse sensiblemente por nuestro procedimiento de reticulación.
- 15.

Según el presente invento el procedimiento comprende moldear en fundido una composición que comprende:

- (i) 100 partes en peso de poliolefina cristalina con un punto de fusión cristalino T_m ,
20. (ii) de 0,25 a 10 partes en peso de un generador de radicales libres térmicamente activable con una vida media ($t_{\frac{1}{2}}$) de más de 20 minutos a T_m más 10°C y, preferentemente,
- (iii) 1 a 20 partes en peso de un polieno no conjugado polimerizable en condiciones en las que no más del 60% del
25. generador de radicales libres se disocia mientras la composición se encuentra a una temperatura superior a T_m , dejando o haciendo ulteriormente que la composición moldeada se enfríe por debajo de T_m y exponiéndola a una temperatura por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de T_m y
30. a la que tenga lugar la disociación térmica del generador de



radicales libres, efectuándose por lo tanto la reticulación.

Por T_m se entiende el punto de fusión cristalino indicado por la temperatura en la que la cresta o punto superior se encuentra en el gráfico obtenido trazando ΔT° contra $T^\circ C$ para una muestra del polímero, empleando un analizador térmico Du Pont y un régimen de calentamiento de $20^\circ C/$ minuto.

5.

Por moldeo en fundido se entiende el procedimiento de conformar la composición, v.g. mediante moldeo por inyección, moldeo por compresión o extrusión, mientras la poliolefina cristalina se encuentra a una temperatura superior a T_m .

10.

Por $t \frac{1}{2}$ se entiende el tiempo necesario para que se disocie la mitad del generador de radicales libres.

15.

Con el fin de que la reticulación de las poliolefinas pueda efectuarse a un régimen razonable, el $t \frac{1}{2}$ del generador de radicales libres a temperaturas inferiores a T_m no deberá ser excesivamente largo. Es preferible que el $t \frac{1}{2}$ a T_m menos $10^\circ C$ no sea superior a 20 horas.

20.

Se comprenderá que el procedimiento de nuestro invento puede aplicarse a cualquier poliolefina cristalina elaborable en fundido, por ejemplo, polietileno y polipropileno. Resulta particularmente idóneo para ser utilizado con polietilenos muy cristalinos, v.g., aquellos obtenidos mediante polimerizaciones iniciadas por catalizadores de coordinación aniónica (o Ziegler), y que se conocen como polietilenos de gran densidad. No obstante, el invento puede ser aplicado también a polietilenos cristalinos elaborados a partir de polimerizaciones activadas por peróxido y a copolímeros de etileno que retienen su cristalinidad.

30.



- La cantidad de generador de radicales libres utilizada dependerá notablemente del grado de reticulación necesario en el artículo moldeado y del grado de reacción prematura que puede tener lugar durante el proceso de moldeo en fundido elegido. De este modo, por ejemplo, si son necesarias X partes de generador de radicales libres para conseguir la reticulación deseada después del moldeo e Y partes se pierden en la reacción prematura durante el proceso de moldeo, la cantidad necesaria será de aproximadamente X + Y partes.
- 5.
10. En la mayoría de los casos serán suficientes de 1 a 5 partes por 100 partes de polímero. La cantidad de generador de radicales libres que se perderá durante la etapa de moldeo en fundido puede calcularse a partir del conocimiento de las condiciones de temperatura y tiempo de la etapa de moldeo en fundido y de la vida media del generador a estas temperaturas.
- 15.
- Aún cuando el procedimiento de nuestro invento puede aplicarse convenientemente a cualquier poliolefina cristalina se describirá a continuación haciendo referencia en particular al polietileno.
- 20.
- Los generadores de radicales libres idóneos para ser utilizados con polietileno pueden encontrarse entre los peróxidos, pudiéndose citar como ejemplos particulares el peróxido de dicumilo, peróxido de diterbutilo e hidroperóxido de terbutilo. El generador de radicales libres tiene preferentemente un $t_{\frac{1}{2}}$ a T_m más 10°C de aproximadamente media hora a dos horas y T_m menos 10°C no superior a 10 horas.
- 25.
- Por ejemplo, cuando se trata de polietileno de gran densidad con un T_m de aproximadamente 130°C, el peróxido de dicumilo es un generador de radicales libres particularmente
- 30.



idóneo. Su $t_{\frac{1}{2}}$ (medido en una solución al 5% del peróxido en benceno) a 140°C es de 32 minutos y a 120°C es de 400 minutos.

Es preferible que haya también presente en la composición un polieno no conjugado polimerizable puesto que sirve de ayuda a la operación de reticulación. Por polieno no conjugado polimerizable se entiende un compuesto que contenga al menos dos enlaces etilénicos activables por radicales libres y que no estén conjugados. Se pueden citar como ejemplo los ésteres poli-

- 5. -alfa-alquenílicos de ácidos policarboxílicos, poliésteres de ácidos alfa, beta-etilénicamente insaturados y de polioles,
- 10. ésteres alfa-alquenílicos de ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y derivados poli-alfa-alquenílicos de hidrocarburos aromáticos. Son ejemplos de compuestos particulares los ésteres alílicos de ácidos maléico, fumárico, itacónico, citracónico, acrílico y metacrílico;
- 15. diacrilatos y dimetacrilatos de dioles, ésteres dialílicos de ácidos sebácico, maléico y ftálico; cianuratos de polialílicos y divinilbencenos.

La cantidad de polieno no conjugado empleada en las composiciones está comprendida preferentemente entre 2 y 6 partes por 100 partes de polímero en peso, pero se pueden emplear cantidades de tan solo una parte hasta 20 partes por 100 partes de polímero, si así se desea.

- 20. Los ingredientes pueden mezclarse de cualquier manera conveniente. Se pueden mezclar convenientemente por tamboreo, v.g., en un molino de bolas. La composición puede someterse entonces al proceso de moldeo en fundido en el que se calienta por encima de T_m , se moldea mientras se halla a una temperatura superior a T_m y después se hace o se deja que se enfríe a una temperatura inferior a T_m para que mantenga la forma que ha
- 25.
- 30.



- recibido. Las condiciones del proceso de moldeo y la naturaleza del generador de radicales libres se elige de forma que no se disocie más del 60% del generador mientras la composición se encuentra a una temperatura superior a T_m . De preferencia, se eligen las condiciones de forma que se disocie lo menos posible el generador de radicales libres, siendo normalmente conveniente regular las condiciones de forma que tenga lugar menos del 20% de disociación, v.g., efectuando el moldeo a la temperatura más baja posible y completando el moldeo en el período de tiempo más corto posible.
- 5.
- 10.
- Idealmente el proceso de moldeo se efectúa a una temperatura no superior a 20-25°C por encima de T_m y en tales condiciones que la composición no se encuentre a dicha temperatura por espacio de más de cinco minutos, siendo aceptables los períodos de tiempo más largos, v.g., hasta 10 minutos, a menores temperaturas. Si se desea reducir aún más el efecto de cualquier disociación del generador de radicales libres durante el proceso de moldeo, hemos descubierto que supone un beneficio el incluir un aceptor de radicales libres en la composición que se ha de moldear, por cuyo aceptor se entiende un compuesto que compita con la poliolefina por reacción con los radicales libres producidos por disociación de radicales libres. Se pueden citar como ejemplos apropiados las aminas orgánicas que tienen átomos de hidrógeno que sean inestables a los radicales libres, como ocurre por ejemplo en p-aminodifenilamina.
- 15.
- 20.
- 25.

30. La cantidad de aceptor de radicales libres necesaria es preferiblemente aquella que solo reduzca al mínimo la reticulación durante la operación de moldeo en fundido, y puede



determinarse por simple experimentación. La cantidad de reticulación que tiene lugar durante la operación de reticulación es proporcional al tamaño de la cresta de baja temperatura en la curva obtenida trazando ΔT° contra $T^\circ C$

5. para una muestra del artículo moldeado en fundido, empleando un analizador térmico Du Pont, y por lo tanto puede determinarse con relación al mismo.

El empleo de cantidades que excedan en mucho a las necesarias para reducir al mínimo la cantidad de reticulación durante la operación de moldeo en fundido pueden interferir con la operación de reticulación posterior al moldeo. Las cantidades de aproximadamente 2 a 4 veces el equivalente estequiométrico del número de radicales libres liberado por el generador durante la operación de moldeo han demostrado ser adecuadas en general.

10.

15.

Al finalizar el proceso de moldeo, se hace o se deja que se enfríe la composición por debajo de T_m . Ulteriormente, se puede efectuar la reticulación exponiendo la composición a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a T_m a la que la vida media del generador de radicales libres sea de tal magnitud que la reticulación pueda efectuarse dentro de un tiempo razonable. La velocidad de reacción depende de la temperatura del tratamiento térmico y, por lo tanto, es preferible trabajar a una temperatura lo más próxima posible al T_m pero dejando que como máximo solo ocurra una fusión cristalina limitada. En general resultan satisfactorias las temperaturas de aproximadamente T_m menos $5^\circ C$ a T_m menos $20^\circ C$. El tiempo necesario para la reticulación variará de acuerdo con la temperatura del tratamiento térmico y la cantidad de reticulación deseada y/o

20.

25.

30.



las características de disociación del generador de radicales libres.

5. El proceso de reticulación se efectúa convenientemente a una presión normal o a presiones moderadamente elevadas que se pueden conseguir, v.g., en una prensa hidráulica. No obstante, si así se desea, el proceso de reticulación puede efectuarse a presiones sensiblemente por encima de la presión atmosférica por lo que se consigue un aumento notable en el punto de fusión cristalino de la poliolefina permitiendo una mayor libertad en la elección de las condiciones de la operación y, en particular, tiempos más cortos de reticulación. Por ejemplo, se sabe que el punto de fusión cristalino del polietileno aumenta aproximadamente en 25°C por cada 1000 atmósferas de presión aplicada.
- 10.
15. El procedimiento de nuestro invento puede utilizarse para preparar artículos moldeados por inyección y es particularmente idóneo para la producción de tuberías o tubos por extrusión.
20. Es particularmente conveniente que una poliolefina reticulada, y en particular el polietileno, tengan el módulo o coeficiente de esfuerzo cortante más elevado posible a temperaturas inmediatamente inferiores a T_m si han de utilizarse en ambientes calientes, v.g., como tubería para agua caliente y accesorios de unión de tuberías para agua caliente.
25. Mediante el empleo de nuestro procedimiento, se pueden obtener módulos o coeficientes de esfuerzo cortante de hasta cinco veces los de las composiciones de polímero reticuladas a temperaturas superiores a T_m empleando métodos anteriores al invento.
30. Se comprenderá que en aplicaciones tales como las tube-



1970

- rías para agua caliente las propiedades de nuestros polietilenos reticulados pueden mejorarse con el paso del tiempo a largo plazo puesto que se puede inducir una reticulación complementaria por tratamiento térmico prolongado obtenido por su contacto con el agua caliente. Se observará además por la misma razón que cuando el artículo moldeado se ha concebido para ser utilizado en un ambiente caliente, solo puede ser necesario un corto tratamiento térmico antes de ponerlo en servicio efectuándose el resto del tratamiento térmico por la exposición prolongada al ambiente caliente durante dicho servicio.
- 5.
- 10.

A continuación se ilustra el invento mediante los ejemplos que siguen en los que todas las partes se expresan como partes en peso.

15. Ejemplo 1

- Se molieron a bolas 100 partes de un polietileno de gran densidad que tenía una densidad de 0,965 g/cc y una T_m de 130°C con 4 partes de peróxido de dicumilo por espacio de unas tres horas. Después se moldearon muestras de la composición por compresión a 135°C empleando una presión de aproximadamente 14,6 kg/cm² y un tiempo de cinco minutos para formar placas de 152 x 152 x 1,59 mm y después se dejaron enfriar por debajo de 130°C. En estas condiciones de moldeo, se calculó que se había dissociado aproximadamente un 6% en peso del peróxido.
- 20.
- 25.

Una de las placas se trató después térmicamente según nuestro invento a 120°C por espacio de 45 minutos.

- Los módulos o coeficientes de esfuerzo cortante de unas muestras de 2,5 x 7,6 x 25,4 mm cortadas de la placa trazada se midieron entonces a diversas temperaturas dentro
- 30.



de la escala de 20 a 170°C utilizando un péndulo de torsión y la técnica descrita en la página 141 del libro de L.E. Nielsen "Mechanical Properties of Polymers" (Propiedades mecánicas de los polímeros) publicado por Reinhold.

5. Los resultados obtenidos se indican de una forma gráfica en la A de la figura adjunta.

10. Otra de las placas se calentó a 120°C por espacio de 18 horas. El gráfico del módulo o coeficiente de esfuerzo cortante contra la temperatura del producto resultante se indica como la curva B en la figura adjunta.

15. A título de comparación, el gráfico del módulo o coeficiente de esfuerzo cortante contra la temperatura para el polietileno sin modificar se indica como la curva X, y la de una composición normal de polieno/peróxido reticulada donde el endurecimiento se ha efectuado a una temperatura superior a T_m se ilustra como la curva Y.

Ejemplo 2

20. Se preparó una composición como en el ejemplo 1 a excepción que se incluyeron también ocho partes de maleato de dialilo, y se moldearon por compresión placas de 152 x 152 x 1,59 mm también bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

25. Una de las placas se calentó entonces a 120°C por espacio de 45 minutos y otra se calentó a la misma temperatura durante 18 horas. Los gráficos de los módulos o coeficientes de esfuerzo cortante contra la temperatura se trazaron para ambos productos reticulados y se indican como las curvas C y D, respectivamente, en la figura adjunta.

Ejemplo 3

30. Se obtuvo una serie de composiciones por moltu-



ración a bolas en cada caso de una mezcla de cien partes de un polietileno de gran densidad empleado en el ejemplo 1, 4 partes de peróxido de dicumilo, 5 partes de maleato de dialilo y cantidades variables de p-aminodifenilamina.

5. Una muestra de cada composición se convirtió entonces en una placa de 152 x 152 x 1,59 mm por moldeo por compresión a 135°C y una presión de 14,6 k/cm² durante 5 minutos. Las placas se enfriaron después por debajo de 130°C y después se mantuvieron a 120°C por espacio de 18 horas.

10. El gráfico de ΔT° contra $T^\circ C$ se trazó entonces para una muestra de cada placa empleando un analizador térmico Du Pont y un régimen de calentamiento de 20°C/minuto. Se observó entonces el efecto producido al añadir p-aminodifenilamina examinando el tamaño de la cresta de baja temperatura en la curva. El tamaño de esta cresta de baja temperatura es una medida del grado alcanzado por la reticulación durante el proceso de moldeo en fundido. Donde no se había utilizado amina se produjo una cresta relativamente grande. Esta se redujo sensiblemente añadiendo 0,25 partes de la amina, se redujo aún más cuando la concentración de amina se elevó a 0,5 partes, y casi desapareció a una concentración de amina de 0,75 partes.

15.

20.

Ejemplo 4

25. Se molieron a bolas 100 partes de un polietileno de gran densidad, Rigidex 85 (Rigidex es una marca registrada de la B.P. Chemical Ltd.) que tenía una densidad de 0,949 g/cc y una T_m de 121°C, con 10 partes de peróxido de diterbutilo durante tres horas. Después se moldearon por compresión muestras de la composición a 145°C durante tres minutos a una presión de 2 toneladas seguido durante

30.



cinco minutos a una presión de 20 toneladas para formar placas de 152 x 152 x 3,18 mm.

5. Una de las placas se dejó enfriar bajo la presión de 20 toneladas y después se quitó de la prensa y se calentó en un horno a 117°C durante 90 horas. La T_m del producto resultante era de 125°C. La muestra demostró contener un 60% de gel insoluble al refluír una mezcla con un peso de aproximadamente 2 gramos en 250 ml de xileno durante 17 horas, secando la muestra del xileno a un peso constante en un horno de vacío a 60°C. El porcentaje del gel insoluble se obtiene por la expresión:
- 10.

$$\frac{\text{(peso de la muestra seca después de la extracción en xileno)}}{\text{(peso de la muestra original)}} \times 100\%$$

15. A título de comparación, se calentó otra de las placas, en la prensa, después de su moldeo por compresión a 145°C durante 8 minutos, durante 20 minutos más a 170°C a una presión de 20 toneladas y después se dejó enfriar bajo presión. La T_m del producto resultante era de 98 a 99°C.

Ejemplo 5

20. Se molieron a bolas 100 partes del polietileno de gran densidad utilizado en el ejemplo 4 durante tres horas con diez partes de un polietileno de baja densidad, que tenía una densidad de 0,918 gramos por cm^3 y un índice de fluencia en fundido de 2, y 3 partes de peróxido de diterbutilo.
25. La composición se extruyó en una extruidora Iddon de 31,75 mm. a través de un molde para tubo y una camisa calibradora contra la que se dilató el tubo extruído aplicando una presión de aire de aproximadamente 0,84 k/cm^2 . El tubo se extruyó a una velocidad de 1,52 metros por minuto y tenía un diámetro interior de 9,53 mm. y un diámetro exterior de 12,70 mm. El per-
- 30.

2 JUL. 1970

fíl de temperatura a lo largo del cilindro de la extruïdo-
ra varió de 100°C en la cavidad de alimentación a 133°C en
el molde. El tiempo de residencia en la extruïdora no exce-
dió de 3 minutos.

5. Una muestra del tubo extruïdo se calentó en un horno
a 117°C por espacio de 136 horas. La T_m del producto resultan-
te era de 131°C y por extracción en xileno se demostró que con-
tenía gel insoluble.

10. A título de comparación se calentó otra muestra del
tubo extruïdo en un horno a 170°C por espacio de veinte mi-
nutos. El tubo se deformó pero no fluyó completamente y el
producto resultante tenía una T_m de 107,5°C.

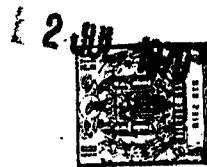
Ejemplo 6

15. Se molieron a bolas 100 partes del polietileno de gran
densidad empleado en el ejemplo 4 durante tres horas con 1,62
partes de peróxido de diterbutilo.

20. La composición se moldeó por inyección en una moldeadora
de inyección Stübbe de 56,70 gramos que tenía una tempe-
ratura en el cilindro de 130 a 135°C. en un molde a una tempe-
ratura de 60°C. El tiempo de residencia en el cilindro fué de
aproximadamente cinco minutos y el ciclo de moldeo varió de
30 a 45 segundos.

25. Una muestra de la composición moldeada por inyección
se moldeó en un horno a 117°C por espacio de 136 horas. La
 T_m del producto resultante era de 128°C, y demostró por ex-
tracción en xileno que contenía gel insoluble.

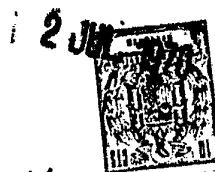
30. A título de comparación se calentó otra muestra de la
composición moldeada por inyección en un horno a 170°C por es-
pacio de 20 minutos. El producto resultante tenía una T_m de
108°C.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 23 de enero de 1968, nº 3555/68; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ARTICULO MOLDEADO DE UN POLIMERO RETICULADO; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 15. 1.- Procedimiento para la preparación de un artículo moldeado de un polímero reticulado, caracterizado porque comprende moldear en fundido una composición preparada mediante mezcla de 100 partes en peso de una poliolefina cristalina con un punto de fusión cristalino T_m , de 0,25 a 10
- 10. 20. partes en peso de un generador de radicales libres térmicamente activable con una vida media $t_{\frac{1}{2}}$ de más de veinte minutos a T_m más 10°C, y preferiblemente, de 1 a 20 partes en peso de un polieno no conjugado polimerizable, en condiciones tales en las que no se disocia más del 60% del generador de radicales libres mientras la composición se halla a
- 25. 25. una temperatura superior a T_m ; hacer ó permitir, ulteriormente, que se enfríe la composición moldeada por debajo de T_m y exponer la composición moldeada a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a T_m y a la que
- 30. 30. tenga lugar la disociación térmica del generador de radicales



libres, efectuándose de este modo la reticulación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el $t \frac{1}{2}$ del generador de radicales libres a T_m menos 10°C no es superior a 20 horas.

5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la poliolefina es polietileno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el generador de radicales libres es peróxido de dicumilo.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el generador de radicales libres es un peróxido de diterbutilo.

15.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el $t \frac{1}{2}$ del generador de radicales libres a T_m más 10°C es de media hora a dos horas y el $t \frac{1}{2}$ a T_m menos 10°C no es superior a 10 horas.

20.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la composición comprende de 1 a 5 partes en peso de generador de radicales libres por 100 partes en peso de poliolefina cristalina.

25.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque no se disocia más del 20% del generador de radicales libres mientras la composición se encuentra a una temperatura superior a T_m .

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición comprende de dos a seis partes en peso de polieno no conjugado por 100 partes en peso de poliolefina cristalina.

30.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, carac-



terizado porque el polieno no conjugado es maleato de dialilo.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se efectúa en presencia de un aceptor de radicales libres.

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el aceptor de radicales libres es p-amino-difenilamina .

10. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la composición se moldea en fundido por moldeo por inyección.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la composición se moldea en fundido por extrusión.

15. 15.- Procedimiento para la preparación de un artículo moldeado de un polímero reticulado; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

2 JUL 1970

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI
c. s. Firmado: F. Hernández Ruiz