



Cas S.1234

387200¹

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C.08
SUBCLASE D

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION Y VULGANIZACION DE COMPOSICIONES ELASTOMERICAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia)

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones sulfovulcanizables de terpolímeros de etileno-alfa-olefina-dieno y de cauchos altamente insaturados, que dan origen a productos vulcanizados de excelentes características mecánicas.

- 5. Los terpolímeros de etileno-alfa-olefina-dieno, un ejemplo de los cuales está representado por los cauchos EPDM, son productos elastoméricos sintéticos que contienen un grado bajo de insaturación debida a la presencia de un dieno o trieno cíclico o acíclico no conjugado. Se caracterizan en
- 10. que tienen una estructura predominantemente amorfa exenta o

POOR
QUALITY

387200



casi exenta de grupos substituyentes de caracter polar, por lo que sus productos vulcanizados se caracterizan por una resistencia excelente contra la oxidación y contra los agentes químicos en general. Por el contrario, estos terpolímeros tienen un elevado calor de histéresis dinámica y sus mezclas no vulcanizadas muestran una resistencia insuficiente a los esfuerzos de tensión y una pobre adherencia, desventajas que hacen difícil preparar artículos manufacturados compuestos como, por ejemplo, neumáticos.

5.

Se sabe que es posible mejorar las características de elaborabilidad de estas mezclas de terpolímero al mezclarlos conjuntamente, en relaciones apropiadas, con cauchos altamente insaturados. Por ejemplo, al mezclar un terpolímero EPDM de etileno (65,2%), propileno (40%) y etilidennorborno (3,8% en peso), junto con caucho natural y 50 partes en peso de negro de humo HAF, puede observarse que la carga a la rotura y el alargamiento a la rotura de mezclas no vulcanizadas varia casi regularmente con el incremento de la cantidad de caucho natural, como puede verse en la tabla siguiente:

10.

15.



387200

Terpolímero EPDM Mb (1 + 4) 100°C = 120 % en peso	100	75	50	25	0
Caucho natural, % en peso	0	25	50	75	100
5. Carga a la rotura, en kg/cm ²	4.48	12.46	30.3	36.3	40.0
Alargamiento a la ro- tura, %	500	1194	1540	1585	1600

- Sin embargo, las mezclas así preparadas, completa-
10. tadas con 5 partes en peso de ZnO y una parte en peso de ácido esteárico por 100 partes de caucho total, y vulcanizadas durante 60 minutos a 150°C mediante un sistema tradicional de vulcanización para elastómeros de baja insaturación, que constan de monosulfuro de tetrametiluramo (1,5 partes),
15. mercaptobenzotiazol (0,5 partes) y azufre (2 partes), muestran propiedades mecánicas que son definitivamente inferiores a las que son necesarias para artículos de caucho que se requiere soporten sollicitaciones dinámicas substanciales, tales como, por ejemplo, los neumáticos. Lo mismo sucede cuando las
20. mezclas se completan con un sistema vulcanizante para cauchos altamente insaturados (por ejemplo, 1 parte por 100 de Santocure y 2 partes % de azufre).

387200



Las pruebas realizadas con formulaciones apropiadas para elastómeros de baja insaturación, muestran, por ejemplo, que las propiedades de los productos vulcanizados y los tiempos de vulcanización varían con la variación de la relación de

5. EPDM/caucho natural, precisamente tal como se indica en la tabla siguiente:

	Terpolímero EPDM, partes % en peso	100	70	40	20	0
10.	Caucho natural, partes % en peso	0	30	60	80	100
	Carga a la rotura, en kg/cm ²	150	29	80	115	150
	Alargamiento a la rotura, %	200	190	180	130	365
15.	Tiempo de vulcanización (Reómetro Monsanto) a 150°C, en minutos	37.2	11.2	8.5	9.8	18.2

Según se observará, tanto las propiedades mecánicas como también los tiempos de vulcanización, varían en una

20. forma no lineal con la variación de la composición de la mezcla. En vistas a obviar las desventajas que de ello se derivan, se recurre a una modificación química de los elastómeros de baja insaturación. Esta modificación consiste en una halogenación, en general bromación, realizada ya sea con

387200



un haluro libre sobre los polímeros llevados a solución, ya sea con sustancias halogenantes (por ejemplo, dicloro- y dibromo-dimetilhidantoína) introducidas en el polímero seco que luego es sometido a un tratamiento térmico (patente

5. estadounidense Nº 1.023.407).

Subsiguientemente se desarrollaron también métodos que permitían obtener los terpolímeros halogenados directamente de la polimerización (patente italiana Nº 678.398).

10. Estos procedimientos, además de un más alto coste de los polímeros, engloba todas las demás desventajas debidas al manejo y manipulación de los halógenos y sus derivados.

Recientemente ha sido descubierto un método para obtener composiciones sulfo Vulcanizables mixtas de EPDM y NR (terpolímero y caucho natural) basado en el uso de sistemas acelerantes con acción retardada, por ejemplo que constan de

15. Santocure NS (N-tercibutil-2-benzotiacilsulfenamida), Vulkacit D (difetilguanidina) y Vulkalent A (nitrosodifenilamina). Sin embargo, este método tiene la desventaja de

20. ser solamente apto para composiciones mixtas que contienen no menos que 40 partes de caucho altamente insaturado (patente canadiense Nº 798.922).

Así pues, el objeto principal de esta invención es el de proporcionar un método de preparación de composiciones sulfo Vulcanizables mixtas de terpolímeros olefínicos, de bajo

25. grado de insaturación, con cauchos altamente insaturados, en

387200



cualquier relación entre si, obviando todas las desventajas de los métodos del arte previo, de manera que se obtengan productos en los que se sumen las buenas propiedades de los cauchos componentes y, en particular, proporcione productos vulcanizados con características técnicas excelentes.

5.

Ahora se ha encontrado que todo esto se puede alcanzar si, en la preparación de las composiciones mixtas, se utiliza un acelerante del tipo de la guanidina, en ausencia de otros tipos de acelerantes, y si el citado acelerante se emplea en relaciones apropiadas con el azufre.

10.

Asi pues, el objeto principal de esta invención está representado por composiciones sulfovulcanizables mixtas que comprenden:

15.

- A) un copolímero elastomérico de etileno, de una alfa-olefina y de a lo menos un dieno,
- B) a lo menos un caucho altamente insaturado,
- C) un sistema vulcanizante que consta de:

20.

- a) a lo menos de 2,5 partes de azufre por 100 partes en peso de A+B,
- b) un compuesto de guanidina como único acelerante presente en las composiciones, en las que la relación molar entre a) y b) es de a lo menos 3.

25.

Al operar de acuerdo con esta invención, se observará, por ejemplo, que las composiciones mixtas de terpolímeros olefínicos, en particular de terpolímeros EPDM, y de caucho



387200

natural (NR) demuestran tener propiedades mecánicas y tiempos de vulcanización prácticamente independientes de la relación entre los cauchos componentes. Esto puede deducirse de la tabla siguiente

5.	Terpolímero EPDM, partes % en peso	100	70	40	20	0
	Caucho natural, partes % en peso	0	30	60	80	100
10.	Carga a la rotura, en kg/cm ²	200	200	200	200	250
	Alargamiento a la rotura, en %	535	475	455	460	540
	Tiempo de vulcanización (Reómetro Monsanto), a 150°C, en minutos	76	37	39.2	37.5	38.4

15. en donde las mezclas tienen la misma composición de las mezclas de la tabla expuesta en la página 3, con la excepción de que el sistema de vulcanización consta de 2,7 partes en peso de ortotolilguanidina y de 3,6 partes en peso de azufre.

20. Con el sistema vulcanizante de esta invención, y ello constituye otro aspecto de la invención, han sido obtenidos, además, valores de adhesión buenos entre terpolímeros olefínicos y cauchos altamente insaturados, mientras que con los siste-



387200

mas convencionales de vulcanización no se obtienen prácticamente adhesiones entre los cauchos.

Esto permite, por ejemplo, manufacturar de manera suficientemente práctica y económica neumáticos mixtos, de los

5. que la carcasa del neumático se realiza de la manera tradicional, mientras que la rodadura se realiza de un terpolímero olefínico.

Además, y ello representa una ventaja ulterior de esta invención, con el sistema de vulcanización de este invento se obtienen buenos valores de adhesión entre composiciones

10. mixtas de EPDM/cauchos altamente insaturados y fibras adhesivadas con mezclas basadas en resina y latex de caucho altamente insaturado, formuladas de acuerdo con las técnicas del arte previo. Esto representa una ventaja considerable ya que

15. permite actuar sin preparación de látices, especiales que son necesarios cuando se desea hacer mezclas adherentes de EPDM solamente a fibras. Los terpolímeros elastoméricos que se

prefieren en las composiciones mixtas de esta invención, son aquellos obtenidos de la copolimerización de etileno, una al-

20. fa-olefina y a lo menos un dieno elegido preferentemente de entre:

1,4-hexadieno

2-metil-1,5-hexadieno

ciclooctadieno

25. diciticlo-octadieno

387200



diciclo-pentadieno
6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno
2-etiliden-norborneno-5.

Los contenidos de etileno ascienden en general
5. entre 20 y 80% en moles, mientras que los contenidos en dieno ascenderán de 0,3 a 4% en moles. El peso molecular de estos terpolímeros elastoméricos está comprendido preferentemente entre 80.000 y 500.000.

Los cauchos altamente insaturados que pueden uti-
10. lizarse en la preparación de las composiciones de esta invención, son por ejemplo: caucho natural, polibutadieno, policloro-butadieno, poliisopreno, los cauchos de estireno-butadieno, los cauchos de butadieno-acrilonitrilo, etc. Pueden también utilizarse mezclas de los cauchos antes citados en diversas
15. relaciones.

El acelerante guanidínico puede elegirse, por ejem-
plo, de un grupo de substancias que comprenden: di-orto-
-tolilguanidina, orto-tolil-diguanidina, di- y tri-fenilguanidi-
na, y debe utilizarse en ausencia de otros acelerantes, tales
20. como los acelerantes tiazólicos o tiurámicos que, según el arte previo, se emplean normalmente como acelerantes primarios en presencia de compuestos guanidínicos. En efecto, la presencia de acelerantes diferentes de los guanidínicos reducen las características totalmente excelentes obtenibles con la
25. arilguanidina y azufre solos.



387200

Los contenidos en azufre no deben ser inferiores a 2,5 partes en peso por 100 partes en peso de los cauchos totales. Además, la relación molar entre el azufre y el acelerante guanidínico no debe ser menor a 3, pero preferentemente debe estar comprendida entre 3 y 16.

5.

En las composiciones mixtas de esta invención, pueden además estar también contenidos los componentes utilizados corrientemente en el arte del procesado del caucho, tales como el óxido de zinc, el ácido esteárico, rellenos, negro de humo, plastificantes y estabilizadores.

10.

La preparación de las composiciones mixtas puede realizarse partiendo de las mezclas de los cauchos que se desea co-vulcanizar, así como directamente de los polímeros.

El método para adicionar los varios componentes es el utilizado generalmente en la industria del caucho, y las composiciones mixtas pueden ser preparadas ya sea en un mezclador cerrado (del tipo Banbury), ya sea en un mezclador abierto del tipo de rodillo.

15.

La vulcanización de las composiciones mixtas puede ser realizada a temperatura comprendida entre 120°C y 180°C para un tiempo de vulcanización que puede variar desde precisamente unos pocos minutos hasta más de una hora.

20.

Las composiciones mixtas de acuerdo con esta invención se muestran particularmente útiles en la preparación de artículos compuestos en general y para la manufactura de

25.

387200



neumáticos en particular, en la que no se han hallado dificultades considerables ^{en} /la preparación de las diversas partes componentes y en la que se han obtenido buenos valores de adhesión entre la carcasa y la rodadura.

5. Además, los productos vulcanizados obtenidos de estas mezclas revelan características mecánicas excelentes.

A continuación se facilitan algunos ejemplos que han de tomarse con carácter puramente ilustrativo y en ningún modo limitativo.

10. EJEMPLO 1

Con un terpolímero de EPDM, etileno (51,7%), propileno (44%), 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno (4,3%) en peso, que tiene una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 120, y con un caucho natural (NR), se preparan dos mezclas separadas, que tienen la composición siguiente:

15.

Elastómero	100 partes en peso
Negro de humo HAF	50 " " "
Oxido de zinc	3 " " "
Acido esteárico	1 " " "
20. Fenil-beta-naftilamina	1 " " "

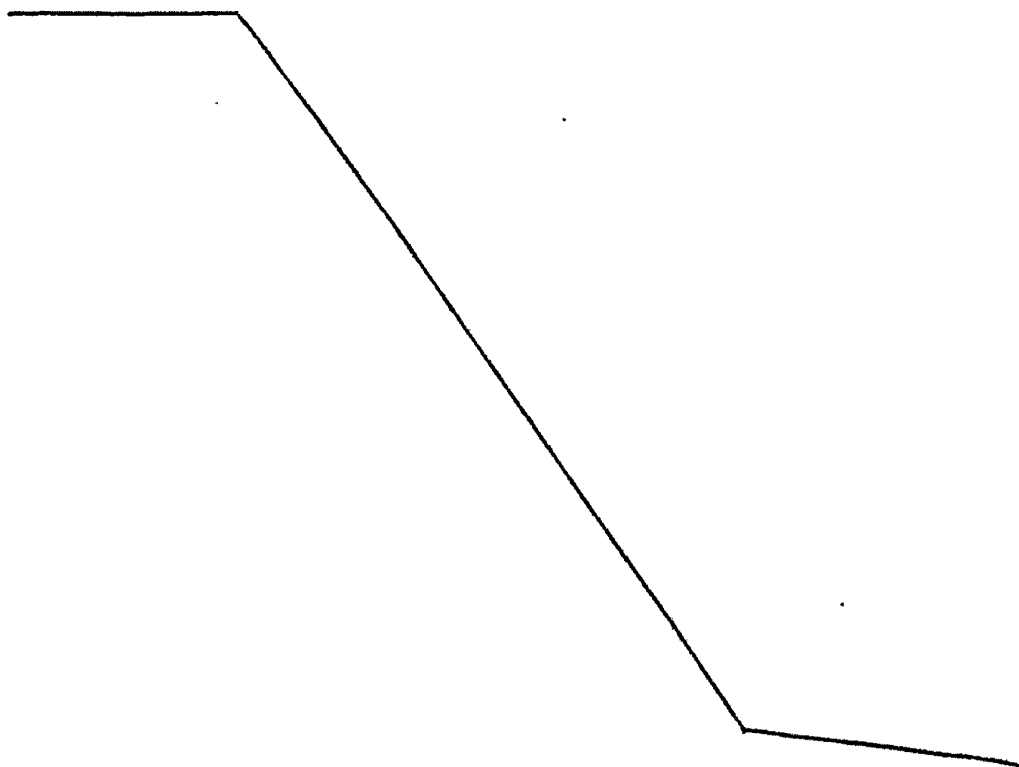
Las dos mezclas se preparan en un mezclador Banbury con un rotor que gira a 50 rpm y a temperatura de 130°C. La operación dura 5 minutos, después de lo cual las mezclas



387200

descargadas unitariamente son mezcladas conjuntamente en un mezclador de rodillo en una relación de EPDM/NR = 75/25 partes en peso. La composición mixta así obtenida se adiciona luego con un acelerante por una cantidad total de 0,0182 moles por 100 g de caucho y azufre, de manera que la relación molar de azufre/acelerador sea de 6.

Esta operación fue repetida con sistemas acelerantes diferentes. Los resultados que así se obtuvieron, después de vulcanización durante 40 minutos a 150°C, han sido registrados en las Tablas 1 y 2.



387200



TABLA 1: Efecto de una pluralidad de sistemas acelerantes sobre las características mecánicas de una composición mixta que tiene una relación NR/EPDM de 25/75 en peso.

5.	Sistema acelerante utilizado		Carga a la rotura	Alargamiento en la rotura	Módulo de elasticidad a 300% en kg/cm ²
	Tipo	Cantidad en g/100 g de NR+EPDM			
10.	Diortotolilguanidina (Eveite DOTG)	4.35	210	736	69
	Monosulfuro de tetrametiltiurano (TMTMS)	3.80	(°)	(°)	(°)
15.	Mercaptobenzotiazol (MBT)	3.04	43	474	40
	Monosulfuro de tetrametiltiurano (TMTMS)	2.68			
20.	y mercaptobenzotiazol (MBT)	0.89	87	380	35
	Dimetilditiocarbamato de zinc (Methazate)	5.56	(°)	(°)	(°)

(°) no vulcanizado

387200



TABLA 2: Efectos de una pluralidad de acelerantes secundarios sobre la acción de las arilguanidinas en una composición mixta que tiene una relación de NR/EPDM igual a 25/75 en peso.

5.	Sistema acelerante utilizado	Tipo	Difenilguanidina (Eveite D)	Difenilguanidina (Eveite D) + Mercapto benzotiazol (MBT)	Ortotolildiguanidina (Eveite 1000)	Ortotolildiguanidina (Eveite 1000) + Disulfuro de tetrametil-tiuramo (TMTMS)
	g/100 g NR+EPDM		3.84 g	3.21 g + 0.5 g	3.48 g	3.11 g + 0.47g
10.	Carga a la rotura, en kg/cm ²		177	87	129	82
	Alargamiento a la rotura, en %		695	677	656	661
15.	Módulo de elasticidad a 300% de estirado, en kg/cm ²		63	41	54	44
20.						

387200



EJEMPLO 2

- Operando según los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, se preparan un número de mezclas de NR/EPDM en una relación ponderal de 25/75, y formuladas como se indica en el citado Ejemplo, haciendo uso de un mezclador de rodillo. Las mezclas se completan luego con una cantidad constante de di-ortotolilguanidina (0,0182 moles por 100 g de NR + EPDM) y cantidades diferentes de azufre, de modo que varíe la relación molar azufre/Eveite DOTG desde 1,6 hasta 18,4.
- 5.
10. Después de vulcanización durante 40 minutos a 150°C, el producto muestra las características mecánicas registradas en la Figura 1, en la que ^{en} el eje horizontal han sido marcados los valores de la relación molar azufre/Eveite DOTG, mientras que en el eje vertical han sido marcados los valores de las cargas de rotura (CR) y los módulos de elasticidad a 300% (épsilon 3), ambos expresados en kg/cm². En el eje vertical de la derecha han sido marcados los valores del alargamiento a la rotura (AR) en %.
- 15.

20. EJEMPLO 3

Con un terpolímero de etileno (55,3%), propileno (40,9%), etilidennorborneno (3,8% en peso) que tiene una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 104, conjuntamente con

387200



un caucho natural, se preparan separadamente en un mezclador Banbury dos mezclas que tienen la composición siguiente:

	Elastómero	100	partes	en	peso
	Negro de humo HAF	50	"	"	"
5.	Oxido de zinc	3	"	"	"
	Acido esteárico	1	"	"	"
	Fenilbetanaftilamina	1	"	"	"

Las dos mezclas se mixturán luego conjuntamente en un mezclador de rodillo, de modo que forman una composición mixta NR/EPDM en una relación ponderal de 50/50.

Partes alícuotas de esta composición mixta se adicionan con cantidades diferentes de Eveite DOTG y azufre en una relación molar constante de 10.

Después de vulcanización durante 35 minutos a 140°C, se obtiene un producto que muestra las características mecánicas relacionadas en la gráfica de la Figura 2. En esta gráfica, en el eje horizontal han sido marcadas dos series de valores de las cuales la serie superior representa las partes en peso de Eveite DOTG por 100 partes en peso de NR/EPDM, mientras que la serie inferior representa las partes en peso de azufre por 100 partes en peso de NR/EPDM.

En el vertical del lado izquierdo han sido marcados los valores de la carga de rotura (CR) y los módulos de elasticidad a 300% (épsilon 3), expresados ambos en kg/cm^2 .

En el eje vertical del lado derecho han sido marca-

387200



dos los valores del alargamiento a la rotura (AR) expresados en %.

EJEMPLO 4

5. Con un terpolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno (composición tal como se ha descrito en el Ejemplo 3) y un caucho natural, se preparan separadamente dos mezclas que tienen la composición siguiente:

	Elastómero	100 partes en peso
	Negro de humo HAF	50 " " "
10.	Oxido de zinc	3 " " "
	Acido esteárico	1 " " "
	Fenil-beta-naftilamina	1 " " "

15. Las dos mezclas se completan luego, separadamente, en un mezclador de rodillo, de acuerdo con el sistema de esta invención, y se emplean a continuación para la preparación de composiciones mixtas que tienen respectivamente una relación de peso NR/EPDM de 75/25, 50/50 y 25/75. La composición del sistema vulcanizante es la siguiente:

	Di-ortotolilguanidina (Eveite DOTG):	3,5 g x 100 NR+EPDM
20.	Azufre	: 4,8 g x 100 NR+EPDM.

Las composiciones mixtas se vulcanizan durante 35 minutos a 140°C. Los resultados obtenidos después de la vulcanización están registrados en la gráfica de la Figura 3. En dicha gráfica, en el eje horizontal han sido marcadas las

387200



relaciones en peso entre NR y EPDM.

En los ejes vertical izquierdo y vertical derecho han sido registrados los mismos valores indicados en la gráfica de la Figura 2.

5. EJEMPLO 5

En este caso se repitió exactamente cuanto se ha indicado en el Ejemplo 4, substituyendo, no obstante, el caucho natural por un caucho de estireno-butadieno (SBR. 1502).

10. Los resultados obtenidos están registrados en la gráfica de la Figura 4, teniendo los valores registrados en ella en los varios ejes las mismas significaciones que las indicadas en la Figura 3, excepto para aquellas del eje horizontal en que han sido marcadas las relaciones en peso de SBR/EPDM.

15. EJEMPLO 6

20. Aquí se repite de nuevo cuanto se ha indicado en el Ejemplo 4, excepto que el caucho natural ha sido substituido con un caucho nitrílico (.Elaprim). Los resultados obtenidos, después de vulcanización, han sido registrados en la gráfica de la Figura 5.

En esta Figura, los valores registrados en los varios ejes de la gráfica tienen todos las mismas significacio-

387200



nes indicadas en la Figura 3, con la excepción de que en el eje horizontal han sido registradas las relaciones ponderales de caucho nitrílico/EPDM.

EJEMPLO 7

5. Con las mezclas puras en terpolímero EPDM y en NR, de acuerdo con el Ejemplo 4, y conteniendo ambos el sistema acelerante objeto de esta invención así como también el sistema tradicional para el EPDM, se preparan piezas de prueba de adhesión de acuerdo con las normas ASTM D/413-39.
10. Después de vulcanización durante 40 minutos a 150°C, se obtienen los resultados registrados en la tabla siguiente:

15.	Sistema acelerante presente en las mezclas adherentes	Eveite DOTG 3.5 azufre 4.8	TMTMS 1.5 MBT 0.5 azufre 2.0
	Valor de adhesión de la adhesión entre la mezcla EPDM y la mezcla NR, descolchado en kg/cm a 25°C	>20 para rotura de las mezclas	0,5

387200



EJEMPLO 8

Con un terpolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno en relaciones respectivas de 55,3%, 40,9% y 3,8% en peso y que tiene una viscosidad Mooney (1+4) a 100°C = 104, y con un caucho natural (NR), se preparan, en un mezclador de rodillo calentado a 70°C, dos mezclas de la composición siguiente:

	Elastómero	100 partes en peso		
	Negro de humo HAF	10	"	"
10.	Negro de humo MT	40	"	"
	Oxido de zinc	5	"	"
	Acido esteárico	1	"	"
	Fenil-beta-naftilamina (FBNA)	1	"	"
	Eveite DOTG	2.7	"	"
15.	Azufre	3.6	"	"

cuyas mezclas luego son mezcladas entre sí, todavía en el mismo mezclador de rodillo calentado a 70°C, de manera que se obtenga una composición mixta EPDM/NR en una relación de 50/50

20. Un tejido cuadrado de 77 mallas/cm² y cordón de rayón del tipo 1650/2 de título, se hace adhesivo con una mezcla comercial standard para la adhesión de mezclas que contienen cauchos altamente insaturados. El secado se realiza durante 3 minutos a 170°C.



Las pruebas de adhesión llevadas a cabo tanto de acuerdo con el sistema de Prueba de Descolchado (ASTM D/43P-39) como también con la prueba H (ASTM D/2138-67) han dado los resultados siguientes (después de vulcanización durante 40 minutos a 143°C):

5.

Prueba de descolchado con rayon cuadrado,

kg/cm a 25°C

>8,5 que sigue a la rotura de la mezcla

Prueba H con cordón de rayon kg/0,63 cm a 25°C 8,1

10.

Los valores de adhesión así obtenidos son todos iguales a los obtenidos mediante adherencia de una mezcla tradicional para un engomado basado en cauchos altamente insaturados.

= .. =

N O T A

15.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19332 A/70 del 14 de Enero de 1970.

20.

1. Procedimiento para la preparación y vulcanización de composiciones elastoméricas, caracterizado por combinar:

A) a lo menos un elastómero elegido entre: los copolímeros elastoméricos de etileno, de una alfa-olefina y de a lo menos un dieno, y los cauchos altamente isaturados, con

25.

B) un sistema vulcanizante que consta de:



- a) a lo menos 2,5 partes en peso de azufre por 100 partes en peso de elastómero,
 - b) un acelerador de guanidina, en cuyo sistema vulcanizante la relación molar a)/b) asciende a lo menos 3,
- 5.

y

- c) aditivos convencionales tales como el óxido de zinc, el ácido esteárico, rellenos, negro de humo, aceites plastificantes, estabilizadores, vulcanizando las composiciones así obtenidas por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 120° y 180°C, durante tiempos comprendidos entre 2 minutos y 70 minutos.
- 10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los copolímeros elastoméricos son preferentemente terpolímeros de etileno-propileno dieno, seleccionado este último de un grupo que comprende: 1,4-hexadieno, 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno y 2-etiliden-norborneno-5.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el caucho altamente insaturado del componente A se elige de un grupo que comprende caucho natural, caucho de estireno-butadieno y caucho nitrílico.

20.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el acelerante de guanidina del sistema vulcanizante B se elige de un grupo que comprende: di-ortotolil-guanidina, ortotolil-di-guanidina, di- y tri-fenilguanidina.

25.



5. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la relación molar entre azufre y el acelerante de guanidina en el sistema vulcanizante B) está comprendida de preferencia entre 3 y 16.

5. 6. Procedimiento para la preparación y vulcanización de composiciones elastoméricas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Enero de 1971

p. a.

JAIME ISERN
p. p.


Firmado: JOSE F. NIETO

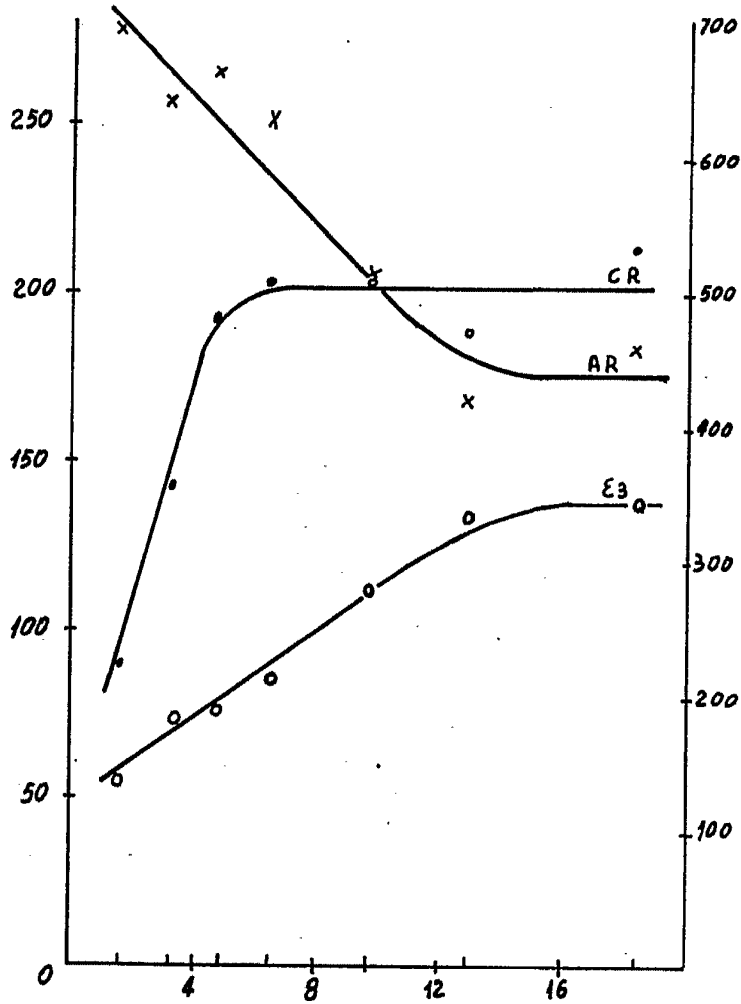


Fig. 1

Madrid, a 13 ENE. 1971

P. a. D. D. *[Signature]*

Firmador: JOSÉ KUONIGUEZ

Cas 5.1234

R/S MONTECATINI EDISON S.p.A.

387200

5 Hojas Hoja 2

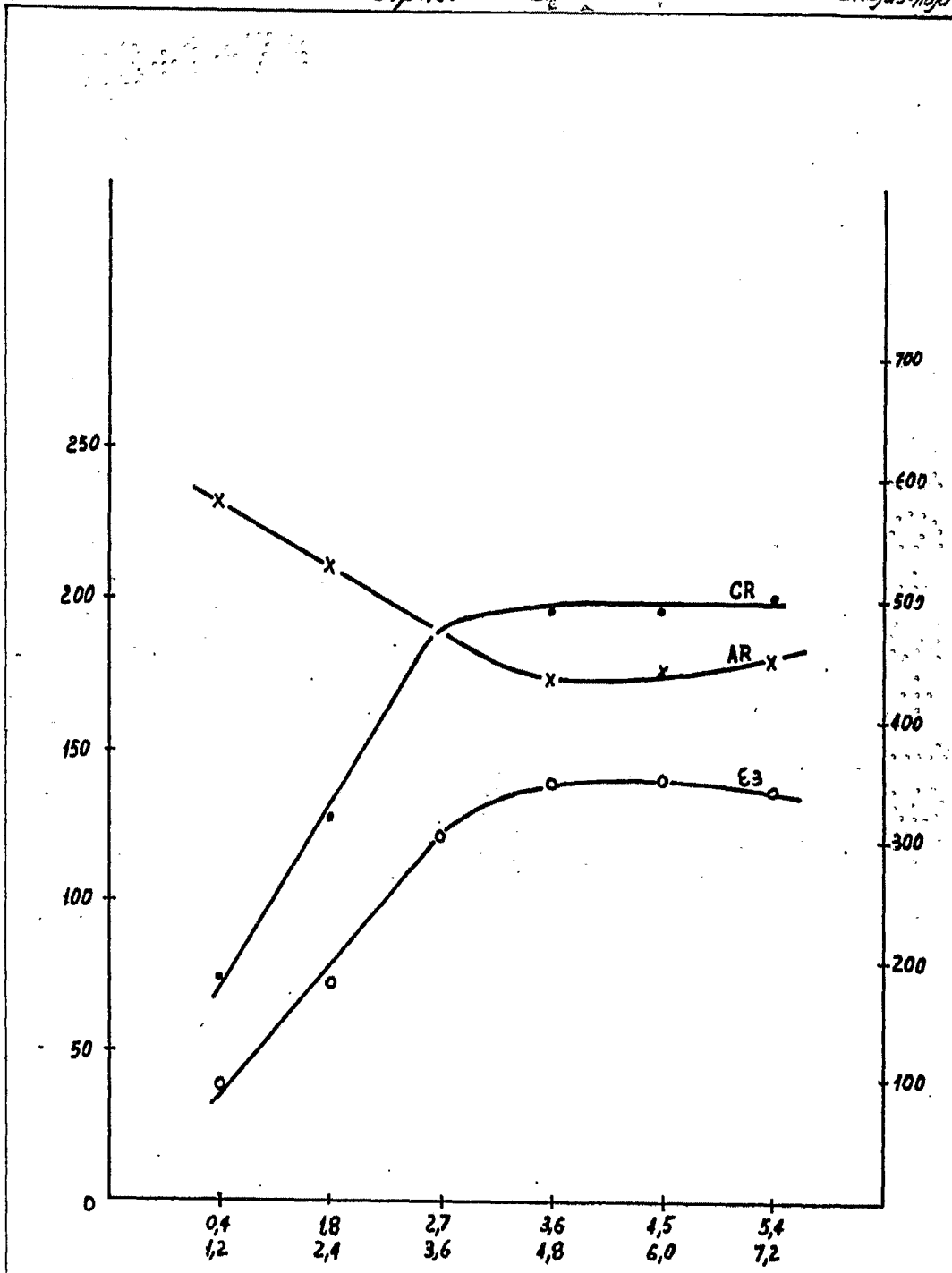


Fig. 2

Madrid, a 13 ENE. 1971

p. a. *[Signature]*

[Signature]

387200

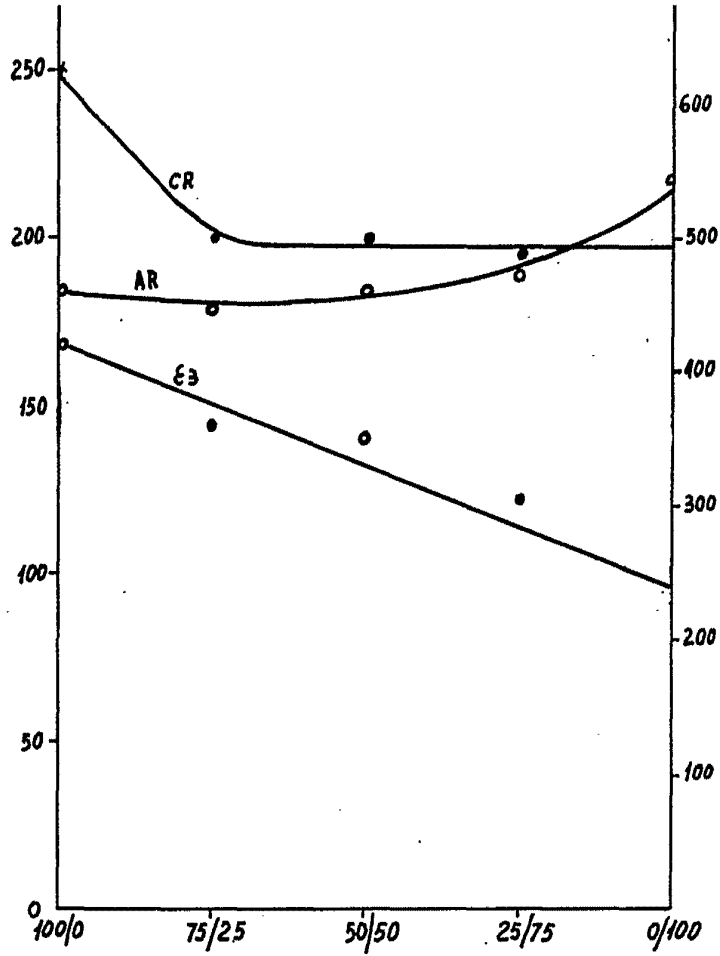


Fig. 3

Madrid, a 13 ENE. 1971

p. a

JAIQUE POLTIN

JOSÉ RODRÍGUEZ

Cos S.1234

387200

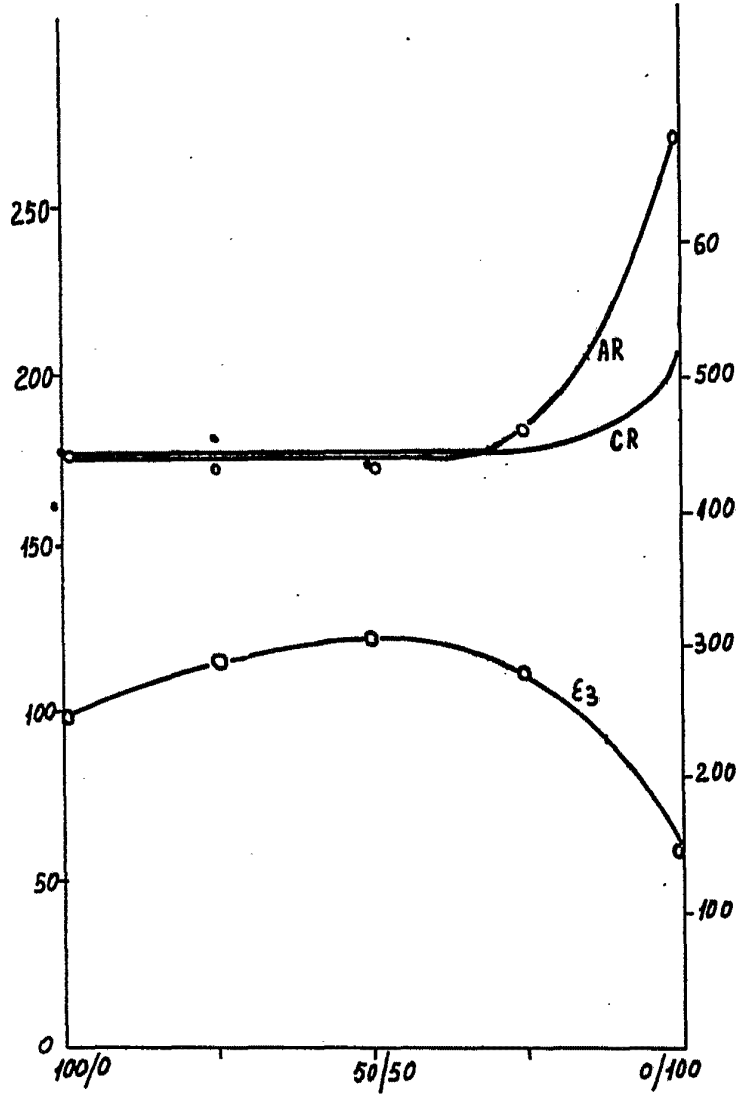


Fig. 4

Madrid, 13 ENE. 1971

P. D. JAIME ISERN

Director JESÉ RODRÍGUEZ

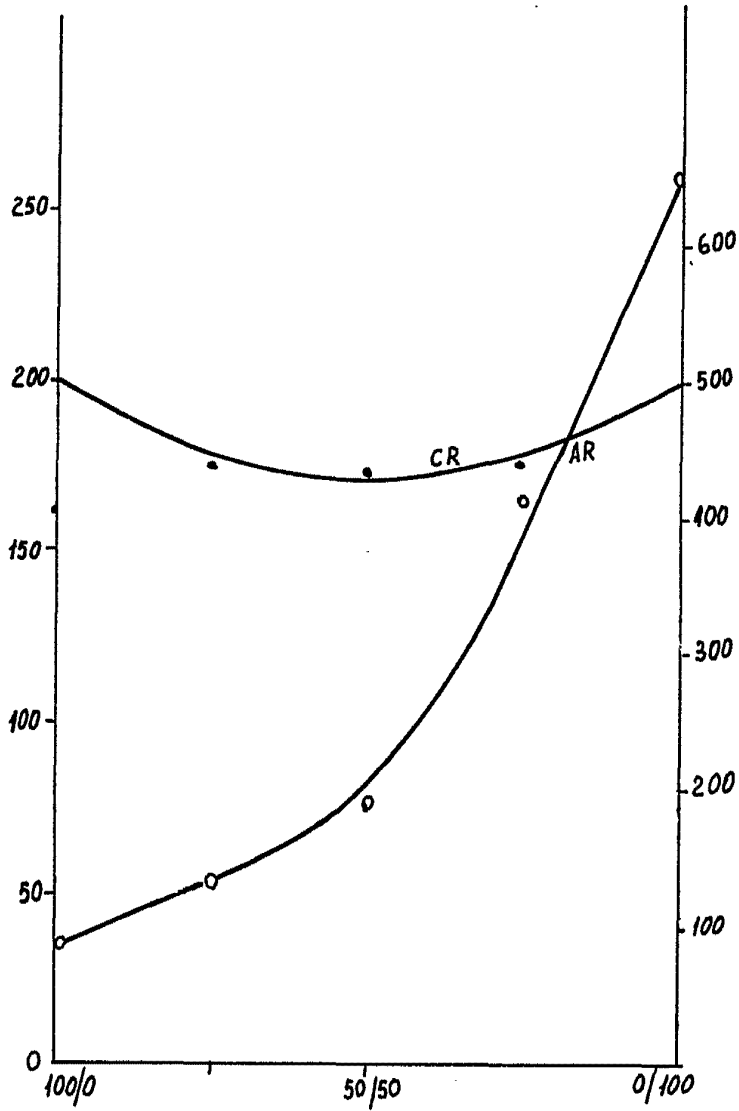


Fig 5

Madrid, a 13 ENE. 1971

p.a. P. P. JAIME IGERN

[Signature]
FARMACIA SIDA RODRIGUEZ