



- 1 -

26 JUN

285552

285552

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

PARA PREPARAR COPOLIMEROS IONICOS"

a favor de

E.I. Du Pont De Nemours and Company

domiciliado en Wilmington, Delaware, Estados Unidos.

INVENTOR: Richard Watkin Rees, de nacionalidad británica.



285552

La presente invención se relaciona con nuevos polímeros de hidrocarburo y, más particularmente, con polímeros de hidrocarburo que contienen entrelazamientos iónicos.

5 El entrelazamiento de polímeros de hidrocarburo es bien conocido en el arte. Así es que los elastómeros poliméricos de hidrocarburo, como el caucho natural, se entrelazan o vulcanizan por uso de azufre, el cual reacciona con el carbono de las ligaduras no saturadas, en las moléculas del polímero, formando un puente entre dos moléculas, de modo que una molécula del polímero queda ligada covalentemente con una segunda molécula del polímero. Si se establecen suficientes entrelazamientos, de este tipo, en el hidrocarburo polimérico, todas las moléculas quedan unidas en una sola molécula gigante. La propiedad característica de un polímero entrelazado reside en su carácter intratable a temperaturas superiores al punto de reblandecimiento o al punto de fusión observado normalmente en el polímero de base sin entrelazar.

10 Así es que mientras que el polímero no entrelazado tiene un punto marcado de reblandecimiento, o punto de fusión, arriba del cual el polímero es fluido y deformable, el polímero entrelazado retiene su forma y tenderá a readoptar esa forma al deformarse, a todas las temperaturas a las cuales el polímero es estable y no puede deformarse permanentemente. Aunque el polímero, una vez entrelazado, ya no es fabricable, salvo, posiblemente, por labrado a máquina, los polímeros entrelazados han encontrado una utilidad extensa por razón de la mejora significativa, en las propiedades físicas, obtenidas por entrelazamiento. Así es que, por vulcanización, o se introducen o se mejoran, la elasticidad del caucho, su resistencia al impacto, su flexibilidad, su estabilidad térmica y muchas otras propiedades. El entrelazamiento de los polímeros no-elastoméricos, aumenta la tenacidad, la resistencia a la abrasión y, particularmente, las temperaturas

20



285552

superiores de uso, del material.

Adicionalmente a la vulcanización de polímeros de hidrocarburo diénico, usándose azufre, se han desarrollado otros métodos para entrelazar polímeros de hidrocarburo, los cuales no requieren una ligadura doble y los cuales no emplean azufre. Así es que se entrelazan polímeros de hidrocarburos saturados y, en particular, el polietileno, por reacciones resultantes de la adición de un peróxido al polímero, a temperaturas elevadas. Los peróxidos se descomponen formando radicales libres los cuales, a su vez, atacan la cadena del polímero, formando sitios de entrelazamiento los cuales reaccionan, entonces, para formar entrelazamientos. La irradiación del polietileno también resulta en un producto entrelazado, sustancialmente por el mismo mecanismo, excepto que los radicales libres se generan por descomposición del polímero mismo.

Sin embargo, por uno u otro método, se obtiene un producto el cual es intratable y no puede fabricarse adicionalmente por las técnicas usadas normalmente en la fabricación de polietileno, como las de extrusión en fusión o moldeo por inyección. Por consiguiente, la mejora obtenida, en las propiedades de estado sólido, de un polímero de hidrocarburo, por entrelazamiento, siempre ha estado combinada con una pérdida en la fabricabilidad, como resultado de lo cual los polímeros de hidrocarburo entrelazado, con excepción de los polímeros de hidrocarburo elastomérico, han encontrado poco éxito comercial, en comparación con los polímeros de hidrocarburo sin entrelazar. Además, el entrelazamiento reduce la cristalinidad de los polímeros de hidrocarburos saturados, disminuyendo así la tiesura y la rigidez del producto.

Es un objeto de la presente invención proveer una clase nueva de polímeros de hidrocarburo. Es un objeto adicional, de la presente invención, proveer una nueva clase de polímeros de hidrocarburo que



26

285552

tengan propiedades grandemente mejoradas, de estado sólido. Es un objeto adicional proveer polímeros de hidrocarburo los cuales combi-
nen las propiedades deseables de estado sólido, de los polímeros de hidrocarburo entrelazado, con las propiedades de flujo en fusión de los polímeros de hidrocarburo sin entrelazar. Otros objetos resulta-
rán evidentes a continuación.

Los objetos de la presente invención se realizan con copolí-
meros iónicos comprendiendo un polímero de una α -olefina, de la fór-
mula general $RCH=CH_2$, donde R es un radical escogido de la clase con-
sistente en el hidrógeno y los radicales de alquilo conteniendo de
1 a 8 átomos de carbono; siendo el contenido en olefina, de dicho po-
límero, cuando menos del 50 por ciento molar, basado en el polímero;
y un ácido carboxílico α, β -no-saturado etilénicamente, conteniendo
uno o dos grupos de ácido carboxílico; siendo el contenido en monó-
mero ácido, de dicho polímero, del 0,2 al 25 por ciento molar, basa-
do en el polímero; conteniendo dicho polímero, que contiene ácido car-
boxílico, uno o más iones metálicos, distribuidos uniformemente a
través de todo el polímero y de una valencia de 1 a 3 inclusive, don-
de el comonomero ácido es monocarboxílico, y de una valencia de 1 don-
de el comonomero ácido es dicarboxílico; siendo la cantidad del ión
metálico suficiente para neutralizar cuando menos un 10 por ciento
de dicho ácido carboxílico.

Los polímeros de α -olefina, empleados en la formación de los
copolímeros iónicos, de la presente invención, son copolímeros de
 α -olefinas con ácidos no-saturados etilénicamente. Como se ha indi-
cado, las α -olefinas, empleadas en el copolímero, son α -olefinas que
son de la fórmula general $RCH=CH_2$, donde R es o un hidrógeno o un
grupo de alquilo, conteniendo preferentemente de 1 a 8 átomos de car-
bono. Así las olefinas apropiadas incluyen el etileno, el propileno,
el buteno-1, el penteno-1, el hexeno-1, el hepteno-1, el 3-metilbute-



285552

no-1, el 4-metilpenteno-1, etc. Aunque pueden emplearse polímeros de olefinas, de números más altos de carbono, en la presente invención, no son materiales fácilmente obtenibles o disponibles. La concentración en la α -olefina es cuando menos del 50 por ciento molar, en el copolímero, y de preferencia es mayor de un 80 por ciento molar.

El segundo componente esencial del copolímero de base comprende un grupo de ácido carboxílico no saturado α, β -etilénicamente, conteniendo monómero que tiene preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Algunos ejemplos de estos monómeros son: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, monoésteres de dichos ácidos dicarboxílicos, como el maleato metílico de hidrógeno, el fumarato metílico de hidrógeno, el fumarato etílico de hidrógeno y el anhídrido maleico. Aunque el anhídrido maleico no es un ácido carboxílico, ya que no tiene nada de hidrógeno fijado a los grupos de carboxilo, puede considerarse como un ácido, para los fines de la presente invención, porque su reactividad química es la de un ácido. Similarmente, pueden emplearse otros anhídridos no saturados α, β -mono-etilénicamente, de ácidos carboxílicos. Como se ha indicado, la concentración de monómero ácido en el copolímero, es del 0,2 al 25 por ciento molar y, preferentemente, del 1 al 10 por ciento molar.

Los copolímeros de base, empleados en la formación de los copolímeros iónicos de la presente invención, pueden prepararse de varias maneras. Así es que los copolímeros pueden obtenerse por copolimerización de una mezcla de la olefina y el monómero de ácido carboxílico. Se prefiere este método para los copolímeros de etileno, empleados en la presente invención. Se han descrito, en la literatura, los métodos empleados para preparar copolímeros de etileno y ácido carboxílico. En un procedimiento preferido, una mezcla de

285552

-6-

26



los dos monómeros se introduce a un ambiente de polimerización, mantenido a altas presiones, de 50 a 3000 atmósferas, y a temperaturas elevadas, de 150° a 300° C., junto con un iniciador de polimerización, de radicales libres, por ejemplo un peróxido. Puede emplearse un sol-
5 vente inerte; para el sistema, por ejemplo agua o benceno, o bien la polimerización puede ser substancialmente una polimerización en masa.

Sin embargo, la presente invención no está limitada a los copolímeros obtenidos por copolimerización directa de una α -olefina con un comonómero de ácido carboxílico no-saturado α, β -etilénicamente.

10 Las resinas de base, empleadas en la preparación de copolímeros iónicos, también pueden obtenerse con injertar el comonómero ácido a una base de poliolefina. Estos copolímeros de injerto se obtienen generalmente exponiendo una solución o un polvo finamente dividido, de la poliolefina, a radiación ionizante, en presencia del comonómero de
15 ácido carboxílico. En otro método, la poliolefina, en solución o en forma finamente dividida, se pone en contacto con una solución del ácido y un peróxido. La copolimerización por injerto se ha descrito en gran detalle, en la literatura, y por esta razón no se detalla adicionalmente.

20 Estas técnicas se emplean preferentemente con poliolefinas obtenidas de olefinas de un peso molecular superior al del etileno, por ejemplo como el propileno, el buteno-1, etc., puesto que éstos últimos monómeros no se prestan fácilmente a la copolimerización directa con el comonómero ácido, aunque por supuesto pueden prepararse
25 polímeros de etileno también de esta manera. Los copolímeros de α -olefinas con ácidos carboxílicos pueden prepararse asimismo por copolimerización de la olefina con un derivado de ácido carboxílico no-saturado α, β -etilénicamente, el cual subsecuentemente, o bien durante la copolimerización, se hace reaccionar, sea completamente o en parte,
30 para formar el ácido libre. Así es que puede emplearse la hidró-

-7-
285552



lisis, la saponificación o la pirólisis, para formar un copolímero ácido, partiendo de un copolímero de éster.

Los copolímeros empleados para formar copolímeros iónicos, que son útiles como plásticos, son preferentemente de alto peso molecular, a fin de lograr la combinación sobresaliente de propiedades de estado sólido, de las poliolefinas entrelazadas, con la fabricabilidad en fusión de las poliolefinas sin entrelazar. Aunque las propiedades mecánicas de un copolímero de bajo peso molecular se mejoran mediante el procedimiento de la presente invención, el producto resultante no exhibe propiedades mecánicas que sean marcadamente superiores a las del mismo copolímero sin modificar, cuando es de un peso molecular alto.

El peso molecular de los copolímeros, útiles como resinas de base, se define de la manera más apropiada, por el índice de fusión, que es una medida de la viscosidad en fusión, descrita en detalle en ASTM-D-1238-57T. El índice de fusión, de los copolímeros empleados en la formación de copolímeros iónicos, que son útiles como plásticos, está preferentemente dentro de la escala de 0,1 a 100 g./10 min. y, más particularmente, dentro de la escala de 1,0 a 20 g./10 min. Sin embargo, debe señalarse que los copolímeros de bajo peso molecular resultan en copolímeros iónicos los cuales, aunque no apropiados como plásticos, son adhesivos y resinas de laminar, de tipo sobresaliente.

La base de copolímero no necesita comprender necesariamente un polímero de dos componentes. Así es que aunque el contenido en olefina del copolímero debe ser cuando menos del 50 por ciento molar, puede emplearse más de una olefina, para proveer la naturaleza de hidrocarburo de la base de copolímero. Adicionalmente, puede emplearse cualquier tercer monómero copolimerizable, en combinación con la olefina y el comonómero de ácido carboxílico. La esfera de los copo-

285552⁻⁸ 26



límicos de base, apropiados para usarse en la presente invención, se ilustra con los siguientes ejemplos: Copolímeros de etileno/ácido acrílico; copolímeros de etileno/ácido metacrílico; copolímeros de etileno/ácido itacónico; copolímeros de etileno/maleato metílico de hidrógeno; copolímeros de etileno/ácido maleico; copolímeros de etileno/ácido acrílico/metil-metacrilato; copolímeros de etileno/ácido metacrílico/acrilato de etilo; copolímeros de etileno/ácido itacónico/metil-metacrilato; copolímeros de etileno/maleato metílico de hidrógeno/acrilato de etilo; copolímeros de etileno/ácido metacrílico/acetato de vinilo; copolímeros de etileno/ácido acrílico/alcohol vinílico; copolímeros de etileno/propileno/ácido acrílico; copolímeros de etileno/estireno/ácido acrílico; copolímeros de etileno/ácido metacrílico/acrilonitrilo; copolímeros de etileno/ácido fumárico/éster vinil-metílico; copolímeros de etileno/cloruro de vinilo/ácido acrílico; copolímeros de etileno/cloruro de vinilideno/ácido acrílico; copolímeros de etileno/fluoruro de vinilo/ácido metacrílico; copolímeros de etileno/clorotrifluoretileno/ácido metacrílico; copolímeros de injerto de polietileno/ácido acrílico; copolímeros de injerto de polietileno/ácido metacrílico; copolímeros de injerto de etileno polimerizado/ácido propilenacrílico; copolímeros de injerto de etileno polimerizado/ácido buteno-1-metacrílico; copolímeros de injerto de etileno polimerizado/acetato de vinilo/ácido metacrílico; copolímeros de injerto de polipropileno/ácido acrílico; copolímeros de injerto de polipropileno/ácido metacrílico; copolímeros de injerto de polibuteno/ácido acrílico; copolímeros de injerto de poli-3-metilbuteno/ácido acrílico y copolímeros de injerto de polietileno/ácido acrílico/acrilato de etilo.

Los copolímeros pueden modificarse también, después de la polimerización pero antes del entrelazamiento iónico, adicionalmente por varias reacciones resultantes en modificaciones del polímero

285552

-9-



que no afecten adversamente el entrelazamiento iónico. La halogenación de un copolímero de ácido y olefina, es un ejemplo de esta modificación de los polímeros.

5 Sin embargo, los copolímeros preferidos de base son los obtenidos por copolimerización directa de etileno con un comonomero de ácido monocarboxílico en ausencia, o bien en presencia, de un tercer monomero no-saturado monoetilénicamente y copolimerizable.

10 Los copolímeros iónicos de la presente invención se obtienen por reacción de la base descrita de copolímero con un compuesto metálico ionizable. Esta reacción se llama "neutralización", en la presente memoria. Actualmente no se ha comprendido completamente el mecanismo de reacción que entraña la formación de los copolímeros iónicos, ni la estructura exacta de los copolímeros. Sin embargo, una comparación del espectro infrarrojo de la base de copolímero, con el
15 del copolímero iónico, revela la aparición de una banda de absorción aproximadamente en 6,4 micrones, la cual es característica del grupo de carboxilo ionizado, COO^- ; una disminución en la banda de cristalinidad en 13,7 micrones; y una disminución substancial, dependiendo del grado de neutralización, de una banda en 10,6 micrones, característica del grupo de carboxilo unionizado, COOH . Por consiguiente se deduce que las propiedades sorprendentes de los copolímeros iónicos, son el resultado de una atracción iónica entre el ión metálico y uno o más grupos de ácido carboxílico ionizado.

20 Esta atracción iónica resulta en forma de un entrelazamiento que se realiza en el estado sólido. Sin embargo, en estado fundido y al someterse a los esfuerzos de cizalleo, que ocurren durante la fabricación en fusión, los entrelazamientos iónicos de estos polímeros se revientan y los polímeros exhiben un flujo en fusión esencialmente igual al del copolímero lineal de base. Al enfriarse la fusión y en ausencia del esfuerzo de cizalleo, que ocurre durante la
25
30

285552 26



fabricación, los entrelazamientos, por razón de su naturaleza iónica, se reforman, y el copolímero solidificado exhibe nuevamente las propiedades de un material entrelazado.

5 El cambio en propiedades, resultante de la neutralización del copolímero de base, para obtener el copolímero iónico, es afectado grandemente por el grado de neutralización y, por lo tanto, por el número de entrelazamientos iónicos y por la naturaleza del entrelazamiento presente. Aunque se obtiene una -
10 mejora en las propiedades de estado sólido, aún con un porcentaje pequeño de los grupos ácidos neutralizados, en general se observa una mejora perceptible solo después de haberse neutralizado un 10 por ciento de los grupos ácidos. Sin embargo, para obtener las propiedades óptimas de estado sólido, que son deriva-
15 bles de los copolímeros iónicos, el número de entrelazamientos debe ser suficiente para formar una red infinita de cadenas entrelazadas de polímero.

Esto por supuesto, depende no solo del grado de neutralización, sino también del número de sitios de entrelazamiento y
20 del peso molecular del copolímero de base.

En general, se encontró que los copolímeros de base, -
de pesos moleculares, medidos por un índice de fusión de 1 a 5 g/10 min., y con una concentración de ácido monocarboxílico del 5 al 10 por ciento, exhiben propiedades óptimas de esta-
25 do sólido, al someterse a una neutralización del 50 al 80 por ciento. El grado de neutralización puede disminuirse conforme se aumenta el peso molecular de la base de copolímero o bien conforme se aumenta el contenido en ácido, de la base de copolímero, sin cambiar significativamente las propiedades de estado sólido. En general, no se observa ninguna mejora adicional
30



285552 26

5 y sustancial, en las propiedades de estado sólido, si el entrelazamiento se continúa más allá del punto en que se forma una red infinita. Sin embargo, el esfuerzo de cizalleo, necesario para desbaratar el entrelazamiento iónico, y por lo tanto, para convertir en fabricable la fusión de copolímero, aumenta constantemente con un número progresivamente mayor de entrelazamientos, en exceso del necesario para lograr una red infinita.

10 La fabricabilidad en fusión, del copolímero iónico, es afectada no solo por el número de entrelazamientos, sino que, en grado mucho mayor, es afectada por la naturaleza del entrelazamiento. Así se descubrió que la combinación de ciertos tipos de ácidos resulta en materiales intratables que no se prestan a la fabricación en fusión. Así se descubrió que los copolímeros con comonomeros de ácido dicarboxílico, aún aquellos en los cuales se ha esterificado un radical ácido, al neutralizarse con iones metálicos que sean divalentes o de una valencia más alta, resultan en copolímeros iónicos intratables, al nivel de neutralización esencial para obtener una mejora significativa en las propiedades de estado sólido.

15 20 Similarmente los copolímeros de base, con comonomeros de ácido monocarboxílico, resultan en copolímeros iónicos intratables, al neutralizarse con iones metálicos tetravalentes, al grado indicado. Se cree que la naturaleza de la ligadura iónica, en estos casos, es demasiado fuerte para ser apropiada para la formación de copolímeros iónicos que exhiben propiedades de estado sólido, de las resinas entrelazadas, y propiedades de fusión de las resinas sin entrelazar.

25 30 Por consiguiente, los iones metálicos que son apropiados para formar los copolímeros iónicos, de la presente invención, comprenden, para los copolímeros de ácido monocarboxílico y α -olefina, iones metálicos mono-, di- y tri-valentes. En particular, los iones mono-, di- y tri-valentes, de los metales en los Grupos I, II, III, IV-A y

26 J

285552



5

VIII, de la Tabla Periódica de Elementos (Véase la página 392, del "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Publishing Company, 37a. Edición) son iones metálicos apropiados para el entrelazamiento. Los iones metálicos monovalentes, de los metales en los grupos citados, también son apropiados para formar los copolímeros iónicos de la presente invención, con copolímeros de olefinas y ácidos dicarboxílicos no-saturados etilénicamente.

10

Los siguientes son iones metálicos monovalentes apropiados: Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, Ag⁺, Hg⁺ y Cu⁺. Los siguientes son iones metálicos divalentes apropiados: Be⁺², Mg⁺², Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺², Cu⁺², Cd⁺², Hg⁺², Sn⁺², Pb⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² y Zn⁺². Los siguientes son iones metálicos trivalentes apropiados: Al⁺³, Sc⁺³, Fe⁺³ y Y⁺³.

15

Los metales preferidos, sea cual fuere la naturaleza de la base de copolímero, son los metales alcalinos. Se prefieren estos metales porque resultan en copolímeros iónicos dotados de la mejor combinación de mejora en las propiedades de estado sólido, con la retención de la fabricabilidad en fusión. No es esencial que se emplee solo un ión metálico, en la formación de los copolímeros iónicos; pudiendo preferirse más que un ión metálico, en ciertas aplicaciones.

20

La cantidad de iones empleada, o el grado de neutralización, diferirá según el grado de cambio deseado en las propiedades en estado sólido y según el grado de cambio deseado en las propiedades de fusión. En general, se ha descubierto que la concentración en el ión metálico debe ser cuando menos tal que el ión metálico neutralice

25

cuando menos un 10 por ciento de los grupos de ácido carboxílico, a fin de obtener un cambio significativo en las propiedades. Como se ha explicado arriba, el grado de neutralización, para propiedades óptimas, variará según la concentración en ácido y según el peso molecular del copolímero. Sin embargo, generalmente es deseable neutralizar cuando menos un 50 por ciento de los grupos de ácido.

30



285552

5 El grado de neutralización puede medirse por varias técnicas. Así, puede emplearse el análisis infrarrojo y calcularse el grado de neutralización a base de los cambios resultantes en las bandas de absorción. Otro método comprende la titulación de una solución del copolímero iónico, con una base fuerte. En general se ha descubierto que el ión metálico agregado reacciona estequiométricamente con el ácido carboxílico en el polímero, hasta un 90 por ciento de neutralización. Se necesitan pequeñas cantidades en exceso, del agente de entrelazamiento, para llevar la neutralización adelante hasta completarla. Sin embargo, cantidades grandes en exceso, del agente de entrelazamiento, no agregan nada a las propiedades del copolímero iónico, de la presente invención, puesto que, una vez entrelazados iónicamente todos los grupos de ácido carboxílico, no se forman entrelazamientos adicionales.

15 El entrelazamiento del copolímero iónico se realiza por adición de un compuesto metálico, al copolímero de base. El compuesto metálico, que se emplea, tiene que contener el metal en estado iónico, en lugar del estado de ligadura covalente. Es esencial, además a fin de lograr el entrelazamiento iónico, que sea hidrosoluble el compuesto de entrelazamiento empleado. Para los fines de la presente invención, se considera que un compuesto es hidrosoluble, si es soluble en agua, a la temperatura ambiente, al grado de un dos por ciento por peso. Se explica este requisito a base de que separa aquellos compuestos iónicos, que son capaces de permutar un ión metálico por el ión de hidrógeno, del grupo de ácido carboxílico, en el copolímero, de aquellos que no interactúan con el ácido.

25 El tercer requisito, para el compuesto metálico empleado, para dar origen al entrelazamiento iónico, es el de que el radical de sal, que reacciona con el hidrógeno del grupo de ácido carboxílico, tiene que formar un compuesto que pueda eliminarse del copolímero, bajo las condiciones de reacción. Este requisito es esencial pa-

285552

ra obtener el grupo de ácido carboxílico, del copolímero, en forma iónica y, además, para eliminar del copolímero el radical de sal, de modo que la atracción, entre los grupos ionizados de ácido carboxílico, del copolímero, y el ión metálico, no se contrarreste por la atracción del ión metálico y su radical de sal original.

5

Aunque los límites antes citados delimitan compuestos metálicos, apropiados para formar iones metálicos, en los copolímeros ácidos, que resultan en entrelazamientos iónicos, se prefieren ciertos tipos de compuestos, por razón de su fácil obtención y su facilidad de reacción. Entre las sales metálicas preferidas, están incluidos: formatos, acetatos, hidroxidos de suficiente solubilidad, metóxidos, etóxidos, nitratos, carbonatos y bicarbonatos. Los compuestos metálicos que en general no son apropiados, para resultar en entrelazamientos iónicos, incluyen, en particular, los óxidos metálicos, por su falta de solubilidad, las sales metálicas de ácidos grasos que forman residuos no volátiles, remanentes en el polímero, y compuestos metálicos de coordinación, que carecen del carácter iónico necesario.

10

15

La reacción de entrelazamiento se realiza bajo condiciones que permiten una distribución homogénea del agente de entrelazar, en la base de copolímero. No son esenciales ningunas condiciones específicas de reacción, con excepción de que las condiciones deben permitir la volatilización del producto de la reacción de hidrógeno y el radical de sal. Puesto que la distribución homogénea del agente de entrelazamiento y la volatilización necesaria del producto de la reacción de hidrógeno y el radical de sal, es difícil a la temperatura ambiente, se emplean generalmente temperaturas elevadas. Mas específicamente la reacción de entrelazamiento se realiza sea por mezcla del polímero en fusión, con el compuesto metálico de entrelazar, el cual se emplea preferentemente en solución, o con agregar

20

25

30

285552

el agente de entrelazar, directamente o en solución, a una solución de la base de copolímero, y luego, al reaccionar, precipitar y separar el polímero resultante.

De estas técnicas, la primera se prefiere con mucho por su sencillez relativa. Debe comprenderse, sin embargo, que la técnica específica empleada no es crítica, con tal que satisfaga los requisitos específicos citados arriba.

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente los métodos empleados para formar los copolímeros iónicos de la presente invención.

EJEMPLO I

Una muestra de 500 gramos, de un copolímero de etileno y ácido metacrílico, conteniendo un 10 por ciento por peso, de ácido metacrílico, y de un índice de fusión de 5,8 g./10 min. (ASTM-D-1238-57T) se formó en banda sobre un molino para caucho de 15,24 cm., a 150°C. Después de haber alcanzado el copolímero la temperatura del molino, se agregaron 24 g. de metóxido de sodio, disuelto en 100 ml. de metanol, al copolímero, a través de un período de cinco minutos, conforme se continuó trabajando el copolímero en el molino. Se continuó la mezcla en fusión, de la composición, por 15 minutos adicionales y durante este tiempo la fusión fluida e inicialmente suave, se volvió tiesa y hulosa, en el molino. Sin embargo, el polímero podía manejarse todavía con facilidad en el molino.

Se encontró que el producto resultante tenía un índice de fusión de menos de 0,1 g./10 minutos, y resultó en piezas moldeadas transparentes (a diferencia de opacas al usarse la base de copolímero), de propiedades tensiles grandemente mejoradas.

EJEMPLO II

A una solución de 50 g. de un copolímero de etileno y ácido metacrílico, conteniendo un 10 por ciento por peso en ácido metacrí-

285552



lico y de un índice de fusión de 5,8 g. / 10 minutos, en 250 ml. de xileno, mantenida a una temperatura de 100° C., se agregaron tres gramos de hidróxido de estroncio, disueltos en 50 ml. de agua. La gelación se realizó inmediatamente. El producto se recuperó por precipitación con metanol y se lavó muy bien con agua y acetona. Se encontró que el producto seco final tenía un índice de fusión de 0,19 g./10 minutos y resultó en molduras transparentes como el vidrio.

EJEMPLO III

A 50 g. de un copolímero de etileno y ácido metacrílico, conteniendo un 10 por ciento por peso de ácido metacrílico y de un índice de fusión de 5,8 g./10 minutos, molido a una temperatura de 125° a 135° C., en un molino para caucho de 15,24 cm., se agregaron gradualmente 6,3 g. de acetato de magnesio ($\times 4H_2O$) en 25 ml. de agua. Se continuó moliendo por 15 minutos, en cuyo tiempo había cesado la generación de ácido acético. El producto tenía un índice de fusión de 0,12 g./10 minutos y resultó en piezas moldeadas resistentes y transparentes.

Ejemplo IV

A 50 g. de un copolímero de etileno y ácido itacónico, de un índice de fusión de 9 g./10 minutos y conteniendo un tres por ciento por peso del copolímero, en ácido itacónico, se agregaron gradualmente tres gramos de hidróxido de sodio, en 20 ml. de agua, mientras que se trabajaba el polímero en un molino para caucho de 15,24 cm., a una temperatura de 150°C. Al agregarse el hidróxido, la fusión de polímero se convirtió en tesa, transparente y elástica.

EJEMPLO V

Veinticinco gramos de polietileno de alta densidad, conteniendo un 4,3 por ciento en ácido acrílico, injertado al mismo por



285552

injerito con peróxido, de un índice de fusión de 6 g./10 minutos, y de una tiesura de 7.910 kg/cm². y de un límite elástico de 273 kg./cm²., se trató con 2,0 g. de hidróxido de sodio, en 25 ml. de metanol, en un molino para caucho a una temperatura de 150°C. El producto resultante tenía un índice de fusión de 0,92, una tiesura de 9800 kg/cm² y un límite elástico de 308 kg./cm².

EJEMPLO VI

Se oxidó polipropileno de alto peso molecular, obtenible en el comercio, con oxígeno molecular, para que resultara en la formación de grupos de peroxígeno, en el polímero. Entonces el producto resultante se hizo reaccionar con ácido acrílico hasta obtenerse un copolímero tipo injerto, de polipropileno conteniendo un tres por ciento en ácido acrílico. El copolímero de injerto tenía un índice de fusión de 13 g./10 minutos. En seguida este producto (50 g.) se molió a una temperatura de 180°C. con 3,0 gramos de hidróxido de sodio, en 50 ml. de metanol. Se encontró que el resultante copolímero iónico tenía un índice de fusión de 0,9 g./10 minutos.

EJEMPLO VII

Un copolímero de etileno y ácido metacrílico, conteniendo un 10 por ciento de ácido metacrílico, se formó en banda sobre un molino de dos rodillos a 170°C. y se agregó un 3,6 por ciento, por peso, de hidróxido de sodio en polvo, a través de un período de dos minutos. Se continuó moliendo durante un período de diez minutos para garantizar la homogeneidad. El copolímero iónico obtenido se redujo más de diez veces, en términos del índice de fusión, y era de una transparencia vítrea y elástica. Al extruirse como una fusión, el copolímero iónico pudo estirarse en fibras que tenían una recuperación elástica pronunciada.

Algunos ejemplos específicas de los copolímeros iónicos de la presente invención, y sus propiedades, se muestran en las siguientes Tablas.

285552



La Tabla I muestra las propiedades físicas de copolímeros iónicos obtenidos de un copolímero de etileno y ácido metacrílico, con iones metálicos monovalentes, divalentes y trivalentes. El copolímero empleado, de etileno y ácido metacrílico, contenía un 10 por ciento por peso, del ácido, y tenía un índice de fusión de 5,8 g./10 minutos. Adicionalmente a las mejoras enseñadas en la Tabla todos estos copolímeros iónicos exhibieron una recuperación excelente a la flexión, que no exhibía la base de copolímero. Las pruebas se realizaron usándose hojas, moldeadas bajo compresión, del copolímero iónico.

5

10

15

20

25

30

285552

-19-

26



TABLA I

Catión metálico:	Na+	Li+	Sr++	Mg++	Zn++	Al++
Anión metálico:	CH ₃ O-	OH-	OH-	CH ₃ COO-	CH ₃ COO-	CH ₃ COO-
% por peso de Agente de Entrelazamiento:	4,8	2,8	9,6	8,4	12,8	14
Índice de Fusión, gramos/10 minutos:	5,8	0,12	0,19	0,12	0,09	0,25
Límite elástico %, en Kg./cm. ² :	62,3	134,4	136,8	152,3	134,8	72,4
Alargamiento % en %:	553	330	370	326	313	347
Resistencia tensil final, en Kg./cm. ² :	238	364	343	410,3	302	224
Tiempo ss	700	1890	2268	1666	2112	1050
Transparencia (visual):	Nebuloso	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro

■ ASTM D-412-51T

■ ASTM D-747-58T

La Tabla II muestra el efecto de concentraciones varias en agente de entrelazamiento y de concentraciones varias en grupos de ácido carboxílico, sobre las propiedades de estado sólido de un copolímero de etileno y ácido metacrílico, empleando como el agente de entrelazamiento.

5

10

15

20

25

30

28 JUN 1967

285552

-20-

TABLE II

	5	10	10	10	10	16
% Acido Metacrílico:	5	5,8	5,8	5,8	5,8	25
% Sodio agregado:	5	5,8	5,8	5,8	5,8	25
Indice de Fusión del Copolímero de Base, en g./10 min.	5	5,8	5,8	5,8	5,8	25
Indice de Fusión del Polímero Entrelazado en gramos/10 min.	0,34	0,09	0,05	0,02	0,01	0,01
Límite elástico en kg./cm. ²	91	134,7	133	133	136,5	167,3
Alargamiento %	273	330	300	340	190	250
Resistencia Tensil Final en kg./cm. ²	248,5	364	294	350	231	385
Tiempo ss	994	1932	1834	1904	1722	2730
Transparencia	Ligera nebulosidad	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro

■ ASTM-D-412-51T

■ ASTM-D-747-58T

La Tabla III ilustra el entrelazamiento iónico de copolímeros de etileno y ácido dicarboxílico usándose acetato de sodio como el agente de entrelazamiento. La Tabla también ilustra que el entrelazamiento es más eficaz con copolímeros de alto peso molecular que con copolímeros de bajo peso molecular, aunque con ambos se obtiene una disminución significativa del flujo en fusión, en el dispositivo para determinar el índice de fusión.

5

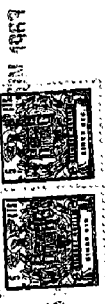
10

15

20

25

30



-21-

285552

TABLA III

Copolímero	% de Hidrógeno de Sodio	Índice de Fusión en A ₂ /10 min.	Límite Elástico en kg/cm ²	Resistencia tensil final en kg/cm ²	Alargamiento en %	Tiempo en kg/cm ²	Transparencia
Copolímero de etileno y 3% peso de anhídrido de maleico	-	1000	82,95	82,6	200	1260	Opaco
Copolímero de etileno y 3% peso de anhídrido de maleico	1,2	0,1	91	147	290	1218	Nebuloso
Copolímero de etileno y 2-3% peso de maleato metílico de hidrógeno	-	6,8	87,5	140	520	133	Opaco
Copolímero de etileno y 2-3% peso de maleato metílico de hidrógeno	1,8	0,1	94,5	217	380	1645	Nebuloso
Copolímero de etileno y 2-3% peso de ácido maleico	-	44,5	99,4	126	450	1722	Opaco
Copolímero de etileno y 2-3% peso de ácido maleico	6	Nada de flujo	100,8	210	260	1190	Nebuloso
Copolímero de etileno y 6% peso de ácido itacónico	-	9,0	92,4	126	433	1106	Opaco
Copolímero de etileno y 6% peso de ácido itacónico	2,0	0,11	107	133	180	210	Nebuloso

■ ASTM-D-412-51T

■ ASTM-D-747-58T

5

10

15

20

25

30

285552

-22-

26 MAR



5 La Tabla IV muestra las propiedades sorprendentes de fusión, de los copolímeros iónicos. Los copolímeros iónicos ilustrados se obtuvieron haciendo reaccionar soluciones acuosas o metanólicas de los agentes de entrelazamiento, indicados en la Tabla, con los copolímeros indicados, en un molino de dos rodillos, a temperaturas de 150° a 200° C., hasta obtenerse composiciones homogéneas. En cada caso se agregaron cantidades suficientes, del agente de entrelazamiento, para neutralizar todos los grupos de ácido. El índice de fusión del copolímero de base, y del copolímero iónico, se comparan y se contrastan contra el número de flujo, que corresponde al índice de fusión, excepto que se emplea una temperatura de 250° C. y un peso de 5000 g.

10 El polietileno que se ha entrelazado mediante peróxidos, o por radiación ionizante, no exhibe ningún flujo bajo las condiciones empleadas para medir el número de flujo. Como puede verse por la Tabla, bajo esfuerzos bajos de cizalleo, es decir, bajo condiciones en que se mide el índice de fusión, los copolímeros iónicos tienen índices bajos de fusión, en comparación con los copolímeros de base. Sin embargo, a temperaturas más altas y bajo esfuerzos más altos de cizalleo, los copolímeros iónicos exhiben un flujo grandemente mejorado.

15 La Tabla IV ilustra adicionalmente algunos de los requisitos que hay que llenar para obtener los copolímeros iónicos de la presente invención. Así el uso de zinc metálico (Producto No. 7), que no está ionizado, no resulta en ningún entrelazamiento iónico. El óxido de zinc, que es iónico al disolverse en agua, resulta, al emplearse como un agente de entrelazamiento (Producto No. 8), solo en un copolímero iónico parcial, porque el óxido de zinc no se disuelve suficientemente en agua, ni en otros solventes polares. El estearato de zinc no es eficaz como un agente de entrelazamiento (Producto No. 9), para originar un copolímero iónico, porque el radical de estea-

20

25

30

285552

26



rato permanece en el polímero.

5 Como puede verse por la combinación de un ácido monocarboxí-
 lico, con un metal trivalente (Producto No. 6), se obtiene una mejo-
 ra limitrofe en las propiedades de flujo en fusión, bajo esfuerzos
 más altos de cizalleo, lo cual se explica con la mayor atracción ió-
 nica, entre el ión metálico en un estado más alto de valencia, y el
 grupo de ácido carboxílico. La inoperabilidad de iones metálicos
 divalentes y grupos de ácido dicarboxílico (Productos 21 y 17), para
 10 obtener, como resultado, copolímeros iónicos de la presente invención,
 también se ha ilustrado. Se cree que estos polímeros tienen ligadu-
 ras iónicas tan fuertes así que actúan, en efecto, como poliolefinas
 entrelazadas regularmente.

15 La Tabla ilustra adicionalmente la gran diversidad de los
 iones metálicos, que son agentes apropiados de entrelazamiento. Adi-
 cionalmente la Tabla enseña también que la presencia de un tercer me-
 número no afecta adversamente la formación de los copolímeros iónicos
 de la presente invención.

5

10

15

20

25

30

26 JUN 1953



26 JUN 1953

-24-

285552

TABLE IV

Producto	Comonomero(s)	Concentracion en Co-monomero(s)	Reactivo de entrelazamiento	Indice de Fusión en g./10 min. del Copolimero de Base	Indice de Fusión en g./10 min. del Copolimero Ionico	Número de Flujo en g./10 min.
Acido metacrilico		10,0	Hidróxido de sodio	6,3	0,03	4,9
Acido metacrilico		10,0	Hidróxido de sodio	5,8	Nada de flujo	5,5
Acido metacrilico		10,0	Hidróxido de litio	5,8	0,12	6,5
Acido metacrilico		10,0	Acetato de zinc	5,8	0,13	7,0
Acido metacrilico		10,0	Acetato de magnesio	5,8	0,107	6,5
Acido metacrilico		10,0	Hidróxido de aluminio	5,8	0,2	0,5
Acido metacrilico		10,0	Zinc metálico	5,8	6,5	-
Acido metacrilico		10,0	Oxido de zinc	5,8	0,98	-
Acido metacrilico		10,0	Estearato de zinc	5,8	4,8	-
Acido metacrilico		10,0	Acetato de Níquel	5,8	0,25	-
Acido metacrilico		10,0	Acetato de cobalto	5,8	0,13	-
Acido metacrilico		10,0	Carbonato de sodio	5,8	0,05	-
Acido metacrilico		10,0	Acetato de estaño	5,8	0,17	-
Acido metacrilico		10,0	Metóxido de sodio	5,8	0,03	-
Acido metacrilico		10,0	Formato de sodio	5,8	0,08	-
Acido itacónico		6	Hidróxido de sodio	9,0	0,11	0,8
Acido itacónico		6	Hidróxido de estroncio	9,0	Nada de flujo	Nada de flujo
Acido itacónico		6	Oxido de zinc	9,0	Nada de flujo	Nada de flujo
Anhidrido maleico		3	Hidróxido de sodio	300	Nada de flujo	1,2
Anhidrido maleico		3	Hidróxido de litio	300	0,008	1,66
Anhidrido maleico		3	Acetato de zinc	300	Nada de flujo	Nada de flujo
Acetato de vinilo + Acido Metacrilico		15	Hidróxido de sodio	5,5	0,45	7,2
Acetato de vinilo + Acido metacrilico		15	Acetato de magnesio	5,5	0,12	5,8
Metil-metacrilato/Acido metacrilico		15	Hidróxido de sodio	3,6	0,16	6,2
Estireno/Acido metacrilico		15	Hidróxido de sodio	6,0	0,13	7,5



285552

EJEMPLO VIII

5 Un copolímero de etileno y ácido metacrílico, conteniendo un 10 por ciento en ácido metacrílico, se entrelazó iónicamente con hidróxido de sodio, hasta haberse neutralizado un 76 por ciento de los grupos de carboxilo. El índice de fusión, del polímero resul- tante, era de 0,65 g./10 minutos. Esta resina se extruyó a través de un extruidor de 2,54 cm., equipado con una matriz y medios de re- tiro, para película, de tipo tubular. El copolímero iónico se extruyó en forma de una película de 12,7 micrones, usándose una temperatura de 225° C., para el cilindro del extruidor, y una temperatura de 250° C. para la matriz.

10 La película resultante estaba completamente libre de nebulosidad y era transparente. La prueba de caída de dardo dió un valor de 375 g. con un grueso de 12,7 micrones. El valor comparable para el polietileno ($P = 0,92$ g./cc.) es de 50 g. El impacto neumático era de 7,4 kg.-cm./25,4 micrones; una película de éster de politerftalato tiene un valor de 6,5 kg.-cm./25.4 micrones. Adicionalmente a su resistencia excelente al impacto, esta película exhibió un en- cogimiento marcado, al sumergirse en agua hiriente, lo cual la hace ideal para muchas aplicaciones de empaquetar. El examen con rayos X reveló que la película está orientada biaxialmente.

EJEMPLO IX

25 Usándose el copolímero iónico del Ejemplo VIII, se produjo un revestimiento de 0,76 mm., sobre alambre de cobre No. 14. Un re- vestidor Davis-Standard de 8,25 cm., para alambre equipado con una matriz ahusada de presión, de 3,15 mm., se empleó. La extrusión se realizó a 137,2 metros/min. Usándose ajustes de temperatura, de 246,1° C. en el cilindro, y de 254,4° C. en la matriz, y temperatu- ras de extinción o enfriamiento de 93,3° C. a 22,2° C. Se obtuvo un revestimiento vítreo, muy liso, el cual exhibía una tenacidad ex-

30

285552



celente y excelentes propiedades eléctricas. El polietileno, del mismo índice de fusión, no podía extruirse en forma de un revestimiento continuo y liso para alambre, bajo estas condiciones.

EJEMPLO X

Usándose el copolímero iónico del Ejemplo VIII, se elaboraron, por moldeo por inyección, peines, eslabones de cadena, engranajes, formas de bobina y fichas. Se empleó una máquina de a 28,35 gramos, equipada con un cilindro de 22,22 mm. La máquina se empleó a una temperatura, del cilindro, de 225° C., y a una temperatura del molde de 55° C. Se encontró que eran adecuadas presiones variables de 210 a 420 kg./cm². y un ciclo de 30/30 segundos. Las piezas moldeadas eran resistentes y transparentes y reproducían los detalles más finos de los moldes empleados. El polietileno, del mismo índice de fusión, no llenaba los moldes, bajo estas condiciones.

EJEMPLO XI

Usándose el copolímero iónico del Ejemplo VIII, se prepararon botellas "Boston Round" de a 118,4 cc. La resina se extruyó a través de un extruidor de 5,08 cm., equipado con una matriz para tubo, de cabeza transversa. (diámetro externo, 17,46 mm.; diámetro interno, 12,7 mm.) y se sopló en forma de una botella, usándose un molde para una botella "Boston Round" de a 118,4 cc. La resina se calentó a 175° C. dentro del extruidor. La velocidad del tornillo de extrusión era de 25 r.p.m. Las botellas obtenidas eran tiesas, transparentes e imprimibles directamente.

Los anteriores Ejemplos y datos experimentales han demostrado la combinación sorprendente de mejora a las propiedades de estado sólido y retención de las propiedades de fusión, obtenida con las composiciones de la presente invención. Una de las mejoras más evidentes obtenidas es la de la transparencia. Generalmente los polímeros de hidrocarburo no son transparentes en todas sus formas, sal-



285552

5 vo las formas excepcionalmente delgadas, y aún en este caso hay que emplear técnicas especiales, como las de enfriamiento y estirado, para obtener cierto grado de transparencia. Sin embargo, los copolímeros de la presente invención pueden hacerse transparentes aún en secciones moldeadas gruesas.

10 Otra propiedad de estado sólido, que se mejora marcadamente por entrelazamiento iónico, es la elasticidad o recuperación de la flexión, del copolímero. En contraste con los polímeros de hidrocarburo, que tienen una recuperación lenta e incompleta, de la flexión, los copolímeros de la presente invención, al deformarse, readoptan elásticamente su forma original. La mejora obtenida en las propiedades tensiles, y en la tiesura, es evidente por los datos presentados en las Tablas. A este respecto, los copolímeros de la presente invención exhiben propiedades sumamente sorprendentes. En contraste
15 con el polietileno entrelazado con peróxido, donde la tiesura se disminuye por entrelazamiento, los copolímeros iónicos exhiben una tiesura y una rigidez mayores aún que los del polímero de base, sin modificar.

20 Otras propiedades de estado sólido, mejoradas por el entrelazamiento iónico, son la resistencia o tenacidad, y la resistencia al agrietamiento bajo esfuerzo. La resistencia al impacto, de películas delgadas hechas de copolímeros iónicos, es igual a, o mejor que, la de las películas de politereftalato, que son consideradas como las películas más resistentes de plástico, obtenibles en el comercio.
25 Las pruebas diseñadas para medir la resistencia al agrietamiento bajo esfuerzo, de los polímeros de hidrocarburo, usándose detergentes empleados comúnmente en dichas pruebas, no lograron producir fallas, y, por consiguiente, se considera que los copolímeros iónicos están libres del agrietamiento bajo esfuerzo.

30 Los copolímeros iónicos, de la presente invención, también

26 JUL



285552

exhiben propiedades reológicas altamente sorprendentes. Así es que, aunque los copolímeros iónicos tienen índices extremadamente bajos de fusión, lo cual indicaría que no son fabricables en fusión, lo contrario es cierto, puesto que los copolímeros iónicos pueden extruirse en fusión; moldearse por inyección y moldearse bajo compresión, con facilidad. Esto se explica, por supuesto, por la diferencia en el esfuerzo de cizalleo, ejercido sobre la fusión, en un dispositivo para determinar el índice de fusión, y en un extruidor, por ejemplo. Bajo esfuerzos bajos de cizalleo, la alta resistencia del polímero en fusión, resulta en un flujo bajo de la fusión. Sin embargo, una vez vencido esto por un esfuerzo más alto de cizalleo, los copolímeros iónicos fluyen fácilmente.

La combinación de alta resistencia en fusión, con bajos esfuerzos de cizalleo, y un buen flujo en fusión, con altos esfuerzos de cizalleo, es altamente deseable en todas las aplicaciones que requieren la formación de la fusión, subsecuentemente a la extrusión, como en la sopladura de botellas, en que una pella extruida se sopla en forma de una botella, y en la termoformación en que una hoja fundida se fuerza contra un molde, mediante un vacío. En ambas técnicas citadas, de fabricación, la fusión de polímero queda sin sustentarse durante alguna parte del ciclo de fabricación y, por consiguiente, es altamente deseable que la fusión de polímero tenga una alta resistencia en fusión y una buena retención de la forma.

Similarmente, los copolímeros iónicos de la presente invención son extremadamente útiles para la preparación de espumas, puesto que vencen la resistencia mecánica extremadamente baja del polímero en estado de espuma pero todavía sin solidificar, lo cual ha constituido un problema importante, en la extrusión de espuma, habiendo causado frecuentemente que la espuma baje o se aplaste.

Una ventaja adicional, que puede obtenerse en los copolíme-

20 JUN 1954

285552



5

10

15

20

25

30

ros de la presente invención, es la de la coloración. Mediante una selección apropiada de los iones metálicos, y combinaciones de iones metálicos, pueden producirse muchos colores en los copolímeros iónicos. Este método de coloración tiene ventajas, sobre la teñidura de polímeros, consistentes en que los colorantes tienden a exudarse de los polímeros de hidrocarburo, y frecuentemente no son compatibles con estos. También constituye una ventaja, sobre la coloración por pigmentación, el hecho de que la coloración es más uniforme y pareja, particularmente tratándose de colores claros. Además, las composiciones coloreadas pueden hacerse transparentes.

Los copolímeros iónicos pueden modificarse, si se desea, por adición de antioxidantes, estabilizadores, rellenos y otros aditivos empleados comúnmente en polímeros de hidrocarburo. Generalmente se prefiere emplear aditivos que no afecten los entrelazamientos iónicos, es decir, compuestos que no llenen los requisitos antes citados, de los compuestos de entrelazar, o bien, si son de naturaleza iónica, emplear iones metálicos tales que complementen a los iones metálicos usados en el entrelazamiento. Generalmente, sin embargo, los aditivos no afectan los entrelazamientos iónicos, puesto que no son del tipo que resultaría en iones metálicos y, además, se emplean en cantidades muy pequeñas.

Si es deseable, los copolímeros de la presente invención pueden mezclarse con otros polímeros de hidrocarburo, para llenar los requisitos particulares de una aplicación. A fin de realizar las propiedades sorprendentes, obtenidas en los copolímeros iónicos, es esencial que los copolímeros iónicos no contengan ningún número significativo de entrelazamientos covalentes, puesto que éstos contrarrestarían y eclipsarían al entrelazamiento iónico.

Los copolímeros iónicos de alto peso molecular, de la presente invención, pueden extruirse en forma de películas de excelente

285552 26



5 te claridad o transparencia; fibras de propiedades sobresaliente de elasticidad y flexibilidad; tubos de una resistencia superior al agrietamiento bajo esfuerzo; revestimientos para alambre, dotados de una resistencia mejorada al corte al través y de buenas propiedades dieléctricas, a pesar de la presencia de iones metálicos; y hojas de material espuma. Además, pueden moldearse por inyección, en formas intrincadas reteniendo ajustadamente las dimensiones del molde; pueden conformarse al vacío, moldearse por sopladura y moldearse por compresión, con mayor facilidad y con mejores propiedades, que los polímeros lineales de hidrocarburo.

10 Además, los copolímeros iónicos pueden estirarse y orientarse uniaxial y biaxialmente. Adicionalmente, las superficies de los copolímeros iónicos pueden imprimirse y se adhieren bien a los adhesivos obtenibles en el comercio. Así pueden laminarse a papel, a chapa metálica y a otras superficies de plástico. La adhesión del copolímero es tan buena que estos copolímeros en sí pueden emplearse como adhesivos. Los copolímeros iónicos de bajo peso molecular son particularmente útiles para estos fines.

15 Muchos otros usos y modificaciones de los copolímeros iónicos, de la presente invención, serán evidentes por la descripción anterior, y no es la intención excluir los mismos, de la esfera de esta invención.

REIVINDICACIONES

20 EN RESUMEN: La Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1. Un procedimiento para preparar copolímeros iónicos cuyo entrelazamiento se efectúa mediante unión iónica, caracterizado porque por lo menos un compuesto metálico iónico soluble se hace reaccionar con por lo menos un copolímero, que puede formarse a partir de una o más alfa-olefinas con uno o más a,β-ácidos orgánicos no saturados

30

26 JUN



285552

5 etilénicamente, que comprende uno o dos grupos carboxílicos, en el cual cuando el ácido monómero es ácido monocarboxílico el compuesto metálico iónico es emitido de tal metal teniendo una valencia de 1 a 3, mientras que con el uso de un ácido dicarboxílico como el ácido monómero, se emplea un compuesto metálico iónico de una valencia de 1.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un copolímero que incluye sin embargo un tercer componente copolimerizable como un constituyente integral, especialmente acetato de vinilo.

10 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-olefina en el copolímero empleado tiene la fórmula $RCH_2=CH_2$, en la cual R es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y el ácido carboxílico empleado tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

15 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el contenido olefínico en el copolímero empleado es de por lo menos de 50 moles por ciento y el contenido de monomero ácido es de 0,2 a 25 moles por ciento.

20 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque el copolímero empleado tiene un índice de fusión de 0,1 a 100g/10 minutos y preferiblemente de 1,0 a 20g/10 minutos.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el copolímero empleado es un copolímero de polietileno y/o polipropileno.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero empleado incluye como componente ácido carboxílico acrílico copolimerizado, metacrílico, o ácido maleico o anhídrido.

30 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el compuesto metálico empleado es un

285552

26 JUN



compuesto de un metal de los grupos I, II, III, IVa o VIII de la Tabla periódica.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto metálico empleado es un compuesto de un metal alcali • un metal alcalino terreo, especialmente sodio.

10. Un procedimiento según las reivindicaciones 8 ó 9 en el cual el componente metálico empleado es un formato, acetato, nitato, hidróxido, alcoxido o un carbonato.

11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de compuesto metálico iónico empleada es suficiente para neutralizar por lo menos el 10 por ciento y preferiblemente por lo menos el 50 por ciento del contenido ácido carboxílico empleado del copolímero.

12. Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que se solicita, por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS IONICOS".

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de treinta y dos páginas escritas a máquina.

Madrid, 27 de Febrero de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P. *[Handwritten signature]*

20

25

30