

290955

290.955



31 DIC 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "METODO DE PRE-

PARACION DE UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA".

a favor de

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en 10th Street, Wilmington 98, Delaware,

EE. UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense No. 219.005 del 23 Agosto 1.962.

INVENTORES: Robert Marion Busche y Dennis Light Funck ambos de nacionalidad estadounidense.

290955



La presente invención se relaciona con una nueva forma de enlace cruzado de materiales poliméricos, con nuevas composiciones capaces de tal enlace y con los nuevos productos obtenidos con él.

El enlace cruzado de materiales polímeros es un arte bien conocido. Así, los elastómeros tales como el caucho natural son enlazados de esa manera o vulcanizados mediante el uso de azufre, que al calentarse reacciona con el carbono de los enlaces insaturados de la molécula polimera formando un puente entre dos moléculas, de manera que una molécula polimera resulta ligada a una segunda molécula polimera. Si se forma un número suficiente de enlaces cruzados al azar, el polímero así enlazado pasa a constituir una sola molécula o asume la forma de una red molecular. La propiedad característica de un polímero enlazado en cruz es su intratabilidad por encima del punto de reblandecimiento o fusión normalmente observado en el polímero de enlace no cruzado o básico. Así, en tanto que el polímero de enlace no cruzado presenta un marcado punto de reblandecimiento o fusión por encima del cual el polímero es fluido y deformable, el polímero de enlace cruzado retiene su forma y tenderá a volver a esa forma cuando sea deformado a todas las temperaturas a las que sea estable y no podrá ser permanentemente deformado. Una vez enlazado en cruz, el polímero no es ya manipulable, salvo posiblemente a máquina. Los polímeros de enlace cruzado han encontrado una amplia aplicación debido a la notable mejora en las propiedades físicas obtenida por el enlace cruzado. Así, vulcanizando bases elastómeras de hidrocarburos etilénicamente insaturados, se obtienen o mejoran la elasticidad, resistencia a los golpes, flexibilidad, estabilidad térmica y muchas otras propiedades.

Un segundo grupo de polímeros de enlace cruzado comprende los materiales conocidos por "resinas de fraguado térmico". Estas resinas derivan de unidades monómeras que presentan más de un lugar de poli-

290955



merización, de manera que son capaces de añadir más de una molécula a la creciente cadena polímera. Estos materiales son polimerizados a un peso molecular intermedio, manipulados en la forma deseada y luego adicionalmente polimerizados hasta que se obtiene una estructura de enlace cruzado.

La desventaja de las resinas elastómeras y las de fraguado térmico consiste en que, en general, requieren especiales técnicas de fabricación a fin de manipular el material básico, que tiene unas propiedades resinosas muy deficientes, en el producto final, que ofrece las deseadas propiedades del producto, teniendo lugar el enlace cruzado de la resina durante la manipulación. Además, una vez manipulado, el material carece de ulterior utilidad si no satisface los requisitos propios del artículo de que se trate.

En el terreno de los polímeros de adición saturados, que no contienen adicionales lugares de polimerización, generalmente clasificados como polímeros termoplásticos, el enlace cruzado se consigue por diferentes métodos. Así los polímeros de hidrocarburos saturados son ligados en cruz mediante reacciones resultantes de la adición de un peróxido al polímero a temperaturas elevadas. Los peróxidos se descomponen formando radicales libres que a su vez atacan a la cadena polímera formando lugares de enlace cruzado que reaccionan entonces formando enlaces cruzados. En lugar de peróxidos, pueden usarse otros compuestos formadores de radicales libres. La reacción de enlace cruzado es generalmente iniciada con el calentamiento del polímero a temperaturas elevadas a las que se descompone el peróxido. Desgraciadamente, la mayoría de los peróxidos se descompone en el orden de temperaturas a que es deseable manipular una resina termoplástica. En consecuencia, es difícil separar la operación de manipulación de la de enlace cruzado, que destruye la utilidad del polímero si el producto no es aceptable. Un prematuro enlace cruzado puede producir también notables problemas durante la manipulación

290955



5 mediante atascos del equipo manipulador. El nuevo uso de las resinas en las que se ha incorporado un agente de enlace cruzado sin reaccionar es también difícil, puesto que en la preparación del polímero para su nuevo uso el material se calienta a temperaturas a las que el agente de enlace cruzado reacciona con la resina.

10 El método más recientemente creado para enlazar en cruz polímeros termoplásticos comprende la sujeción de un artículo manipulado a irradiación. Este método de enlace cruzado de resinas presenta la gran ventaja de separar la operación de manipulación de la operación de enlace cruzado. Las limitaciones de este método son, sin embargo, las de que el enlace cruzado es lento y difícil de realizar cuando se desea enlazar en cruz formas gruesas o macizas. Además, este método de enlace cruzado es sustancialmente más costoso y requiere una elevada inversión inicial en equipo, en comparación con las técnicas más antiguas de enlace cruzado.

15 Es por consiguiente uno de los objetos de la presente invención la provisión de un proceso de enlace cruzado para resinas termoplásticas que evita las desventajas de los procesos del arte anterior.

20 Otro objeto es la provisión de un proceso de enlace cruzado que es enteramente separado del proceso de manipulación.

Otro objeto es la provisión de un proceso de enlace cruzado que permite el nuevo uso de las resinas manipuladas antes del enlace cruzado.

25 Otro objeto es la provisión de un nuevo proceso de enlace cruzado que es rápido y económico.

30 Otro objeto es el de proporcionar resinas termoplásticas de enlace cruzado dotadas de perfeccionadas propiedades respecto a composiciones similares producidas mediante técnicas de enlace cruzado del arte anterior.

-5-
290955



Otro objeto es el de proporcionar composiciones resinosas termoplásticas que pueden manipularse mediante técnicas standard y enlazarse en cruz ulteriormente con facilidad.

Otros objetos resultarán evidentes más adelante.

5 La presente invención comprende la mezcla de un polímero de adición de un monómero monoetilénicamente insaturado y un comonómero que contenga un grupo ácido carboxílico, etilénicamente insaturado, hallándose presente dicho monómero que contiene el grupo ácido en una concentración del 0,2% por lo menos, y preferiblemente del 0,2

10 al 25% molar, basado en el polímero, con un óxido cocrystalizado hidrolizable de un metal formador de base y un elemento anfótero de fórmula general $Me_kO_lEl_mO_n$, en la que Me es preferiblemente un metal seleccionado del grupo consistente en metales de los Grupos I y II de la Tabla Periódica, y El es preferiblemente un elemento seleccionado de la clase consistente en silicio, aluminio, titanio, vanadio, molibdeno, tungsteno, cromo, manganeso, arsénico, bismuto, antimonio, estaño y plomo, y k, l, m y n son enteros que dependen de la valencia de Me y El y de la relación cocrystalizada de los dos óxidos; la manipulación del polímero a la deseada forma y ulteriormente el tratamiento de dicho artículo manipulado con agua hasta que se haya neutralizado por lo menos un 10% de los grupos ácidos carboxílicos mediante el tratamiento con agua. La presente invención abarca también

15 las composiciones obtenidas por la mezcla del copolímero que contiene grupos ácidos carboxílicos con el óxido cocrystalizado hidrolizable y las composiciones de enlace cruzado obtenidas por el tratamiento de la mezcla copolímero/óxido con agua. Los copolímeros que contienen ácido empleados en la presente invención han sido definidos a los efectos de la presente invención como "copolímeros básicos", los copolímeros que contienen al óxido cocrystalizado hidrolizable como

20 "copolímeros rellenados", los óxidos cocrystalizados hidrolizables

25

30

290955



290955

como "óxidos" o "reactivos de fijación acuosa", los copolímeros re-
llenados y tratados con agua como "copolímeros de fijación acuosa"
y el proceso de conversión del copolímero relleno en el copolíme-
ro de fijación acuosa como "neutralización".

5

La presente invención se basa en el descubrimiento de una
reacción de enlace cruzado controlable a través de la liberación de
una base por los reactivos de fijación acuosa con el copolímero bá-
sico. Se descubrió inicialmente que una base sustancialmente inso-
luble en agua, tal como un hidróxido metálico alcalino-térreo, se
10 enlaza en cruz a un copolímero básico cuando se incorpora al mismo.
mediante el uso de los reactivos de fijación acuosa de la presente
invención, se descubrió que la reacción de enlace cruzado de la base
podía suprimirse hasta el momento que se desease, en cuyo momento la
base es liberada del óxido mediante tratamiento con agua, determinan-
15 do la fijación acuosa del copolímero relleno. Se descubrió tam-
bién que el enlace cruzado en el proceso de fijación acuosa tiene lu-
gar a través del óxido añadido e hidratado, que se sabe forma un gel
de tipo polímero inorgánico. En este aspecto, los copolímeros de
fijación acuosa difieren de los copolímeros de enlace cruzado hasta
20 ahora obtenidos, y también de los copolímeros de enlace cruzado re-
llenados, que son rellenos con el tipo normal de rellenos, ta-
les como sílice y carbono. Como resultado del enlace químico de es-
te tipo específico de relleno con la base copolímera, los copolí-
meros de fijación acuosa poseen propiedades físicas muy superiores
25 a las obtenidas en el enlace cruzado de polímeros rellenos usando
métodos y reactivos de enlace cruzado establecidos.

10

15

20

25

30

La formación de los copolímeros básicos adecuados como mate-
rial inicial en la preparación de copolímeros de fijación acuosa por
el proceso de la presente invención se halla establecida en el arte
y no se considera como parte de la presente invención. En general,



el copolímero básico debe satisfacer los siguientes requisitos: (1) ha de ser un polímero de adición sustancialmente saturado, es decir un polímero que no contenga más que pequeñas cantidades de un monómero polietilénicamente insaturado; (2) ha de contener grupos ácidos carboxílicos libres y (3) ha de ser de un peso molecular suficientemente elevado para ser manipulado en forma de enlace cruzado. Aunque es preferible usar copolímeros de monómeros que no contengan grupos ácidos carboxílicos con monómeros que los contengan, la presente invención es aplicable también a homopolímeros de monómeros que contienen grupos ácidos carboxílicos o copolímeros de dos o más monómeros que contengan grupos ácidos. Los monómeros polimerizables que pueden emplearse para formar los copolímeros básicos tienen la fórmula general



en la que A y B son hidrógeno o halógeno, D es hidrógeno, halógeno o metilo, E es hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, haloarilo, haloalquilo, ciano, carboalcoxilo, aciloxilo, aldehído, cetona, amido, imido, éter y similares. Las clases monómeras más importantes son los monómeros hidrocarburos, $CH_2=CHR$, donde R es un hidrógeno, un grupo alquilo de uno a ocho átomos de carbono o un grupo arilo de seis a diez carbonos; los monómeros de haluros vinilos, $CH_2=CHX$, donde X es un halógeno, y particularmente cloro; los monómeros de haluros de vinilideno, $CH_2=CX_2$, siendo X un halógeno; monómeros acrílicos y alcacrílicos, tales como los ésteres, amidas y nitrilos de ácido acrílico y metacrílico, de los cuales constituyen ejemplos específicos el acrilato de etilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato metoxi-metílico, el metacrilato butílico, el metacrilato cloroetílico, el aminometacrilato beta-dietílico, el me-

290955



5 tacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida; los carboxilatos viní-
licos, tales como el formato de vinilo, cloroacetato de vinilo, bu-
tirato de vinilo y laurato de vinilo; los aldehidos y cetonas insa-
turados, tales como la acroleína, metacroleína y cetona metil-viní-
lica; y los éteres insaturados, tales como el éter vinílico y el
éter vinil-isobutílico.

10 Particularmente preferidos son los copolímeros básicos de
monómeros hidrocarburos, $\text{CH}_2=\text{CHR}$, antes definidos, en los que la con-
centración del monómero hidrocarburo sea por lo menos de un 50% mo-
lar. Las composiciones de fijación acuosa de estos copolímeros bá-
sicos muestran la mayor mejora en sus propiedades físicas, cuyas
mejoras son además de gran significación utilitaria.

15 El segundo componente esencial del copolímero básico com-
prende un monómero conteniendo grupos ácidos carboxílicos alfa, be-
ta-etilénicamente insaturados, preferiblemente con 3 a 8 átomos de
carbono. Ejemplos de tales monómeros son el ácido acrílico, ácido
metacrílico, ácido itacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, áci-
do fumárico, monoésteres de dichos ácidos dicarboxílicos, tales co-
mo el maleato hidrógeno metílico, fumarato hidrógeno metílico, fuma-
20 rato hidrógeno etílico y anhídrido maleico. Aunque el anhídrido
maleico no es un ácido carboxílico en el sentido de que no tiene
ningún hidrógeno ligado a los grupos carboxilos, puede considerar-
se un ácido a los efectos de la presente invención debido a que su
reactividad química es la de un ácido. Análogamente, pueden em-
25 plearse otros anhídridos alfa-beta-monoetilénicamente insaturados
de ácidos carboxílicos. Como queda indicado, la concentración de
monómero ácido en el copolímero es por lo menos del 0,2% molar y, pre-
feriblemente, del 0,2 al 25% molar.

30 Los copolímeros básicos empleados en la formación de los
copolímeros de fijación acuosa de la presente invención pueden pre-

290955



pararse de diversas maneras. Así, los copolímeros pueden obtenerse por la copolimerización de una mezcla del monómero etilénico y el monómero ácido carboxílico. Este método es preferido para los copolímeros de etileno, estireno, etilenos halogenados y etilenos funcionalmente sustituidos, empleados en la presente invención.

5

Los métodos empleados para la preparación de tales copolímeros ácidos carboxílicos han sido descritos en la literatura. En un proceso preferido, se introduce una mezcla de los dos monómeros en un ambiente de polimerización mantenido a elevadas presiones, de 10 a 3000 atmósferas, y elevadas temperaturas, de 100 a 300° C, junto con un iniciador de polimerización de radical libre, tal como un peróxido. Puede emplearse un disolvente inerte para el sistema, tal como agua o benceno, o bien la polimerización puede ser sustancialmente de tipo volumétrico.

10

15

Sin embargo, la presente invención no se limita a los copolímeros obtenidos por directa copolimerización de un monómero etilénico con un comonómero ácido carboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado. Los copolímeros básicos empleados en la preparación de copolímeros de fijación acuosa pueden obtenerse también mediante el injerto del comonómero ácido a cualquier base resinosa adecuada. Tales copolímeros de injerto pueden obtenerse exponiendo una solución o polvo finamente dividido de la resina a radiación ionizante en presencia del comonómero ácido carboxílico. En otro método, la resina, en solución o en forma finamente dividida, es puesta en contacto con una solución del ácido y un peróxido. La copolimerización por injerto ha sido descrita con gran detalle en la literatura y por tal razón no se describe con más detalle aquí. Estas técnicas se emplean preferiblemente con poliolefinas obtenidas a partir de olefinas de superior peso molecular al del etileno, tal como propileno, buteno-1, etc., puesto que estos últimos monómeros

20

25

30



2055

5

10

15

20

25

30

no se prestan fácilmente a la directa copolimerización con el comonó-
mero ácido, si bien pueden prepararse de esta manera también polímeros
de monómeros directamente copolimerizables. También pueden prepararse
copolímeros básicos por copolimerización del monómero etilénico con -
un derivado ácido carboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, -
que subsiguientemente, o durante la copolimerización, es puesto en -
reacción completamente o en parte para formar el ácido libre. Así, -
pueden emplearse la hidrólisis, saponificación o pirólisis para formar
un copolímero ácido a partir de un copolímero éster. La formación áci
da puede ser simultánea a la neutralización.

La base copolímera no tiene necesariamente que comprender -
un polímero de dos componentes. Tal es particularmente el caso de los
copolímeros básicos hidrocarburos preferidos. Así, aunque el conteni-
do olefínico del copolímero debe ser por lo menos del 50 % molar, pue
de emplearse más de una olefina para establecer la naturaleza hidro--
carburada de la base copolímera. Además, puede emplearse cualquier -
tercer monómero copolimerizable en combinación con la olefina y el co
monómero ácido carboxílico. La amplitud de los copolímeros básicos hi
drocarburos adecuados para uso en la presente invención queda ilus-
trada por los siguientes ejemplos: copolímeros de etileno/ácido acrí-
lico, copolímeros de etileno/ácido metacrílico, copolímeros de etile-
no/ácido itacónico, copolímeros de etileno/maleato hidrógeno metílico,
copolímeros de etileno/ácido maleico, copolímeros de estireno/ácido -
acrílico, copolímeros de etileno/ácido acrílico/metacrilato metílico, co-
polímeros de etileno/ácido metacrílico/acrilato etílico, copolímeros -
de etileno/ácido itacónico/metacrilato metílico, copolímeros de etile-
no/maleato hidrógeno metílico/acrilato etílico, copolímeros de etileno
/ácido metacrílico/acetato vinílico, copolímeros de etileno/ácido acrí-
lico/alcohol vinílico, copolímeros de etileno/propileno/ácido acrílico
copolímeros de etileno/estireno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/



28755

5 ácido metacrílico/acrilonitrilo, copolímeros de etileno/ácido fumárico/éter vinil-metílico, copolímeros de etileno/cloruro vinílico/ácido acrílico, copolímeros de etileno/cloruro de vinilideno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/fluoruro vinílico/ácido metacrílico, copolímeros de etileno/cborotrifluoroetileno/ácido metacrílico, copolímeros de injerto de polietileno/ácido acrílico, copolímeros de injerto de polietileno/ácido metacrílico, copolímeros de injerto de etileno polimerizado/ácido propileno-acrílico, copolímeros de injerto de etileno polimerizado/ácido buteno-1 metacrílico, copolímeros de injerto de etileno polimerizado/ácido metacrílico acetato vinílico, 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 etílico.

10 Después de la polimerización, pero antes de la neutralización, pueden modificarse adicionalmente los copolímeros mediante varias reacciones, con el resultado de modificaciones polímeras que no obstaculizan la neutralización. La halogenación de un copolímero de ácido olefínico es un ejemplo de tal modificación polímera.

20 Como se ha indicado anteriormente, los copolímeros de fijación acuosa de la presente invención se forman mediante la adición del óxido al copolímero básico y, tras la manipulación, neutralizando la composición rellenada. Los óxidos empleados en la presente invención tienen tres características que les hacen adecuados para uso en esta invención: (1) contienen un óxido de un metal básico que tras su hidratación da por resultado una base, y (2) son hidrolizables y tras su puesta en contacto con agua se reajustan resultando en base libre, y (3) contienen los óxidos básicos en forma cocrystalizada, de manera tal que los óxidos no son libres de reaccionar. En general, todos los



28355

20 JUL 1955

5 óxidos cocrystalizados de metales básicos y de elementos anfóteros -
pueden emplearse. En óxido puede contener más de un metal básico o -
más de un elemento anfótero. Los preferidos óxidos metálicos básicos
son los de metales alcalinos y alcalino-térreos, tales como los óxidos
de calcio, magnesio, bario, estroncio, sodio y potasio. Los óxidos de
de elementos anfóteros que cocrystalizan con los óxidos metálicos bá-
sicos son los óxidos de los elementos anfóteros anteriormente enumera-
dos, y son preferiblemente los óxidos de sílice, alúmina, titania, mo-
libdena y cromo. Composiciones hidrálizables de obtención particular-
10 mente fácil son los cementos y, en particular, los cementos Portland.
Las diversas combinaciones de óxido cálcico, mostrado como C en la fi-
gura, sílice, mostrada como S en la figura, y alúmina, mostrada como A
en la figura, se hallan ilustradas en el diagrama de concentración --
triangular adjunto a la presente memoria como figura 1. En ese diagra-
15 ma, los componentes puros están representados por los vértices del -
triángulo, las mezclas binarias por puntos en los tres lados y las mez-
clas ternarias por puntos dentro del triángulo. Cada lado del triángu-
lo está dividido en cien partes y todas las composiciones se dan como
porcentajes en peso de los componentes. Las líneas situadas dentro del
20 triángulo grande dividen a éste en catorce pequeños triángulos que en-
cierran todas las mezclas posibles de los tres componentes C, S y A. -
Los óxidos cocrystalizados están indicados por la combinación de C, S
y A. Los cementos Portland se muestran en el triángulo que contiene la
letra P. Las composiciones del triángulo horizontalmente rayado que --
25 comprenden C_3S , C_2A y C se consideran generalmente inadecuadas para la
formación de copolímeros de fijación acuosa, puesto que contiene óxido
cálcico libre. Sin embargo, ha de entenderse que unas cantidades muy -
pequeñas de óxido cálcico libre, tal como con frecuencia se encuentran
en las composiciones de cementos comerciales, no afectan a la practica-
30 bilidad del proceso de la presente invención. Sin embargo, unas grandes

280955



20 AGO 1960

cantidades de óxido cálcico libre causan un enlace cruzado en composiciones intratables durante la manipulación de las resinas rellenas. El cemento Portland, que es el óxido preferido, tienen la siguiente composición:

Constitutivo	Límites de porcentaje	Porcentaje medio
	en la composición.	en la composición
Cal	60.0 a 64.5	62.0
Sílice	20.0 a 24.0	22.0
Alúmina	5.0 a 9.0	7.5
Magnesia	1.0 a 4.0	2.5
Oxido de hierro	2.0 a 4.0	2.5
Trióxido de azufre	1.0 a 1.75	1.5

("The Hydrous Oxides", Harry Boyer Weiser, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1926, página 385).

Los óxidos o reactivos de fijación acuosa de la presente invención pueden cumplir una finalidad doble, neutralizando al copolímero relleno y actuando también como rellenos en la forma en que éstos son normalmente empleados. Si se desea emplear el óxido principalmente para neutralizar el copolímero relleno, entonces se utilizan composiciones próximas a la línea C₃S y C₂A, puesto que liberan la más elevada concentración de óxido cálcico tras su contacto con agua. Si se desea acentuar el aspecto relleno con sólo una neutralización menor, se emplean composiciones más próximas a la línea CS-C₂AS-C₃A₅. Las composiciones de las zonas verticalmente rayadas no se emplean normalmente en la presente invención, puesto que el efecto de neutralización es pequeño comparado con el efecto relleno. Son aplicables sustancialmente las mismas consideraciones expuestas para las combinaciones de CaO, SiO₂ y Al₂O₃ cuando el calcio es sustituido por magnesio o sodio o si el silicio o el aluminio son sustituidos por los otros elementos anfóteros.

La concentración con que se emplea el óxido dependerá del grado de neutralización requerido para cualquier aplicación particular, la concentración de los grupos ácidos en el copolímero básico, la cantidad de base libre liberada por el óxido tras su contacto con agua

290955



5 y el efecto rellenedor deseado, si es que se desea alguno. Por consi-
guiente, es difícil establecer cualesquiera números particulares en -
la concentración. Sin embargo, en general, se obtiene una notable me-
jora de propiedades cuando se neutraliza del 10 al 90% de los grupos
ácidos. Es preferible en general acentuar las mejoras resultantes de
la neutralización en lugar de las mejoras resultantes del aspecto re-
llenador del óxido añadido. Bajo tales condiciones, la concentración
del óxido varía del 5 al 50% basado en el copolímero, con óxidos en -
los que la cantidad de base liberada del óxido es equivalente a la de
10 composiciones de cementos comerciales que son capaces de liberar un -
elevado porcentaje de base libre durante la neutralización.

15 La reacción que resulta en la formación del polímero intrata-
ble ha sido denominada neutralización. La neutralización se consi-
gue mediante la reacción con agua, que determina la liberación de ba-
se libre del óxido y que a su vez reacciona con los grupos ácidos del
polímero de una manera todavía no entendida claramente, para formar -
una composición polímera intratable y de enlace cruzado. En vista del
hecho de que el resultante producto de enlace cruzado tiene propieda-
des diferentes a la de una composición rellenada y enlazada en cruz por
20 medios convencionales, se supone que los enlaces cruzados formados en
los copolímeros de fijación acuosa son diferentes de los enlaces cruza-
dos entre moléculas polímeras formados por técnicas del arte anterior.
La liberación de la base del óxido hidrolizable y la reacción de la ba-
se liberada con el grupo ácido del copolímero son sustancialmente inde-
pendientes de la temperatura o presión. Sin embargo, el grado de neu-
25 tralización depende en gran medida del ritmo de penetración de agua en
el copolímero. A la temperatura ambiente, el ritmo de penetración es -
muy lento y la neutralización se produce en un 13 % por año, medido en
una lámina de 50 milésimas de pulgada de un copolímero de etileno que
30 contiene aproximadamente un 10 % de un monómero que contiene grupos -

290955



5 ácidos. A 50°C, el grado de neutralización aumenta a un 0,7% por día. A 100°C se produce una completa neutralización en una a tres horas; y a 180°C la neutralización es completa al cabo de tres a cuatro minutos. El ritmo de penetración de agua depende naturalmente no sólo de la temperatura a la que el copolímero es puesto en contacto con el -
10 agua, sino también de la naturaleza hidrófila del copolímero. Esto va riará de copolímero a copolímero, dependiendo de la concentración de grupos polares en el copolímero, del cual el grupo ácido es uno. Por consiguiente, un incremento en la concentración ácida de un copolíme-
15 ro tendrá por resultado un ritmo más rápido de neutralización bajo - condiciones por lo demás idénticas.

20 Como los copolímeros preferidos de la presente invención son generalmente hidrófobos y la neutralización ha de llevarse a cabo preferiblemente por lo general en el más corto tiempo posible, son deseables unas elevadas temperaturas y una presión uniforme. Particularmente, son adecuadas unas temperaturas del orden de 50 a 200°C. La temperatura superior está naturalmente algo limitada por la naturaleza del copolímero relleno, en el sentido de que es deseable que el copolí-
25 mero relleno que se forma no pierda su forma durante la neutralización como resultado de su calentamiento por encima de su punto de fusión antes de que la neutralización sea efectiva.

30 La neutralización y grado de la misma se mide generalmente por espectroscopia infrarroja del polímero neutralizado. Aunque la reacción con la base tiene por resultado un tipo de enlace de sal insoluble, la naturaleza del enlace es iónica y por consiguiente el ácido neutralizado puede medirse mediante una banda de absorción de 6,4 micras, que es características del grupo ácido carboxilo ionizado. - Análogamente, el grupo ácido sin ionizar y, por consiguiente, el grupo ácido sin reaccionar, se mide por una banda de absorción de 10,6 - micras. En virtud de estas bandas y también en virtud de la disminu-

290955



20/1/50

ción de la banda de cristalinidad de 13,7 micras, es posible medir el grado de neutralización, así como el ritmo de penetración de agua en una composición bajo cualesquiera condiciones particulares.

5 La incorporación del óxido en el copolímero se lleva a cabo usando técnicas de mezcla hasta ahora empleadas en la incorporación de un material sólido en una resina termoplástica. El método más común de preparación del copolímero relleno es mediante el uso de una mezcladora Banbury. Es naturalmente deseable preparar una mezcla homogénea - del óxido y el copolímero. La mezcla se lleva a cabo preferiblemente - en una atmósfera seca a fin de evitar un enlace cruzado prematuro. Sin embargo, debe destacarse que la neutralización menor no es crítica - - mientras no afecte la capacidad de manipulación del copolímero rellena do. Después de la incorporación del óxido, el copolímero relleno, cu yas propiedades de flujo por fusión resultan sustancialmente inafecta das por la adición del óxido, se manipula en el artículo configurado - deseado mediante una de las muchas técnicas que han sido creadas para las resinas termoplásticas, tales como el moldeo por inyección, extru sión, moldeo por compresión, moldeo por insuflado, formación en vacío, etc. El resultante artículo puede neutralizarse luego en una operación 15 continua o por cargas colocándolo en un baño de agua caliente o en una cámara de vapor de agua calentado y/o a presión.

20 En vista del gran número de variables controlables, tales co mo tipo de monómero, polímero, peso molecular, concentración del como número ácido, tipo y concentración de óxido y grado de neutralización, es posible variar las propiedades de los polímeros de fijación acuosa 25 de la presente invención para adaptarse a cualquier aplicación particu lar desde un copolímero parcialmente intratable a un copolímero comple tamente intratable. Sin embargo, en general las propiedades perfeccio nadas en los polímeros de fijación acuosa de la presente invención son la resistencia al agrietamiento por tensiones, baja temperatura deter-

30

290955



5 minante de su naturaleza quebradiza, resistencia a los aceites, resistencia a la deformabilidad a elevadas temperaturas, resistencia elástica, estabilidad de forma, insolubilidad, resistencia a la corona descargada y rigidez. Esto último es particularmente sorprendente puesto que, en general, usando técnicas del arte anterior, el enlace cruzado causa una disminución de rigidez en las resinas cristalinas termoplásticas, ya que el enlace cruzado tiende a reducir la cristalización sobre la que se basa la rigidez.

10 La composición de los copolímeros de fijación acuosa y sus propiedades aparecen adicionalmente ilustradas por los siguientes datos. Ha de entenderse que los datos no pretenden limitar la invención a las específicas composiciones expuestas y que se obtienen resultados similares con composiciones distintas a las específicamente ilustradas dentro del ámbito de la invención anteriormente expuesta.

15 Salvo indicación en contrario, los copolímeros rellenos fueron obtenidos mediante mezcla en estado de fusión en un molino de rodillos a una temperatura de 125 a 150°C. del óxido y del copolímero básico hasta que se hubo formado una masa homogénea. La resultante composición fué luego moldeada por compresión en láminas y luego neutralizadas. La neutralización se llevó a cabo suspendiendo las láminas en 20 agua, si las temperaturas no excedían de 100°C o colocándolas en un autoclave y sometiénolas al vapor de agua a una presión de 69 libras por pulgada cuadrada a 225 lpc.

Ejemplos 1 a 13

25 El copolímero básico empleado en las composiciones ilustradas en la Tabla I es un copolímero de etileno y ácido metacrílico que contiene un 10 % en peso de ácido metacrílico, basado en el copolímero. Este es relleno con un 25 % en peso, basado en el mismo de cemento Portland Tipo I. Se moldea el copolímero relleno en láminas de 30 espesores de 50 a 60 milésimas de pulgada.

290955



Los datos de la Tabla I ilustran la menor reducción en el -
flujo de la masa fundida, resultante de la adición del óxido y la sub-
siguiente reducción grande a un polímero sin flujo (NF) por neutraliza-
ción. Un polímero se considera sin flujo si el índice de fusión es in-
ferior a 0,01 dg/min. La Tabla ilustra también la mejora de las propie-
dades tensiles y la rigidez obtenidas con copolímeros de fijación acu-
sa. El Ejemplo 7 muestra un copolímero de éstos neutralizado de modo -
sustancialmente completo. Aunque la neutralización es más lenta a tem-
peraturas inferiores, los datos indican que aquélla resulta en un ma-
yor perfeccionamiento de propiedades.

5

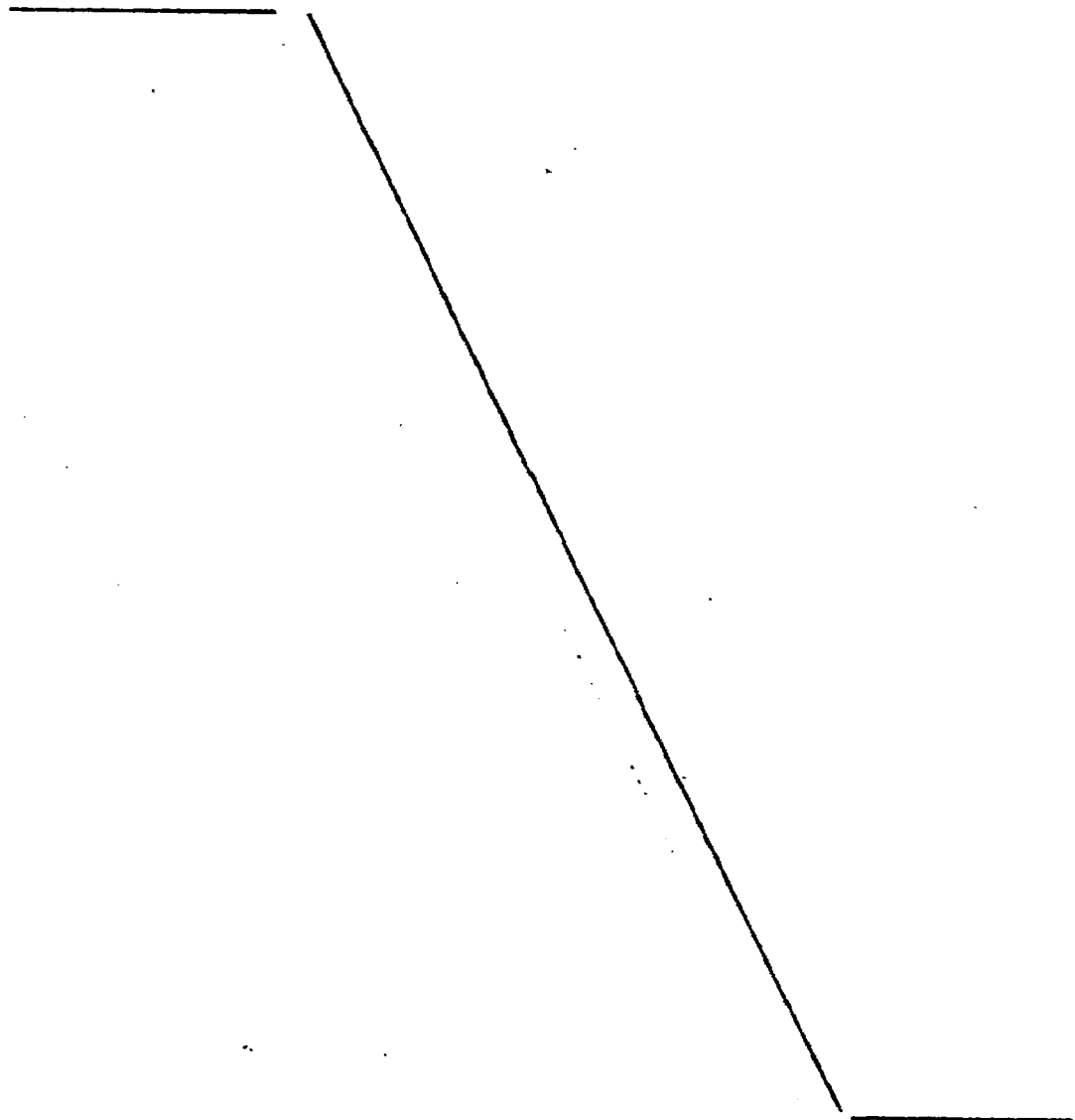
10

15

20

25

30



290955



- 19 -

19 Bio

20 AGU

Tabla I

Ejemplo	Composición	Neutralización		Índice de fusión ¹ en dg/min.	Propiedades				
		Temp. en °C.	Tiempo		Rigidez ² en lpc	Elasticidad ³ en lpc	Resistencia al rotura ³ en lpc	Alargamiento ³ en %	
1	Copolímero básico	-	-	6	9,000	930	3,100	480	
2	Copolímero relleno	-	-	4.3	17,200	1,110	2,099	330	
3	Copolímero neutralizado	100	5 min	1.2	-	1,820	2,080	230	
4	Copolímero neutralizado	100	15 min	0.2	-	2,200	2,460	200	
5	Copolímero neutralizado	100	30 min	0.14	-	2,380	2,560	195	
6	Copolímero neutralizado	100	1 hr.	0.04	-	2,530	2,710	190	
7	Copolímero neutralizado	100	3 hr.	0.04	55,100	2,620	2,930	180	
8	Copolímero neutralizado	100	8 hr.	NP	-	2,620	2,900	160	
9	Copolímero neutralizado	150	45 min	NP	27,300	2,240	2,730	130	
10	Copolímero neutralizado	175	Heat up and cool down	.02	28,000	2,200	3,000	150	
11	Copolímero neutralizado	175	45 min	NP	27,500	2,240	2,700	80	
12	Copolímero neutralizado	175	1.5 hr.	NP	25,200	2,130	2,730	100	
13	Copolímero neutralizado	200	45 min	NP	26,800	2,230	3,070	70	

- 1 Método ensayo ASTM D-1238-57T
- 2 Método ensayo ASTM D-747-58-4T
- 3 Método ensayo D-412-51T
ASTM

Ejemplos 14 a 24

El copolímero básico empleado en esta serie de ejemplos es un copolímero de etileno y ácido metacrílico en el que la concentración de ácido metacrílico es del 10% en peso, basado en el copolímero. El ácido empleado es cemento Portland del Tipo I. Aunque hay un notable efecto de la neutralización sobre las propiedades del copolímero relleno cuando se emplea una baja concentración es evidente que son preferibles concentraciones de ácido del orden del 10 al 45%.

Las propiedades eléctricas sobre el copolímero de fijación acuosa del Ejemplo 21 fueron determinadas también. El material resultó tener un factor de disipación a 10^6 cps de 0.0045, una constante dieléctrica a 10^6 cps de 2.97, una resistividad volumétrica de 5.4×10^{16} ohmios y una resistencia dieléctrica de 790 voltios/milésima de pulgada.

290855



- 20 -
Tabla II

200
B...



Ejemplo no	Composición	% de peso de óxido	Neutralización		Índice de Flujo ¹ en $\frac{kg}{min}$	Rigidez ² en lps	Elasticidad ³ en lps	Resistencia tensil rotura ³ en lps	Alargamiento último ³ en %
			Temp. en °C.	Tiempo en horas					
14	Copolímero básico	0	-	-	6	9,000	930	3,100	480
15	Copolímero relleno	2	-	-	5.8	-	970	2,900	420
16	Copolímero neutralizado	2	100	1	3.6	-	1430	2,780	400
17	Copolímero relleno	10	-	-	4.5	14,500	1100	2,710	430
18	Copolímero neutralizado	10	100	1	0.7	20,000	1990	2,580	280
19	Copolímero relleno	25	-	-	3.3	17,200	1110	2,090	330
20	Copolímero neutralizado	25	100	3	0.04	55,100	2340	2,910	220
21	Copolímero relleno	35	-	-	3.6	22,800	1700	2,730	240
22	Copolímero neutralizado	35	100	3	NP	58,000	2740	2,800	125
23	Copolímero relleno	45	-	-	2.6	24,900	1610	1,610	100
24	Copolímero neutralizado	-	100	3	NP	63,100	2650	2,650	25

¹ Método ensayo ASTM D-1238-57M
² Método ensayo ASTM D-747-58R
 ASTM
³ Método ensayo D-412-51M

Ejemplos 25 a 41

Los copolímeros empleados en los Ejemplos 25 a 41 ilustrados en la Tabla III son de etileno y ácido metacrílico, con un índice de fusión de 6 dg/min. aproximadamente. El óxido empleado es cemento Portland Tipo I. El Ejemplo 25 ilustra una composición de polietileno relleno. Las propiedades del polietileno son sólo ligeramente modificadas por la adición del óxido y no se observa ningún otro cambio al someter la composición rellena a un ambiente de neutralización. Se observará que el óxido, incluso en el copolímero relleno sin reaccionar, ejerce un beneficioso efecto sobre las propiedades del copolímero, que supera al efecto observado con el polietileno. Este efecto beneficioso se denomina "refuerzo positivo". Sin embargo, tal refuerzo positivo, incluso a elevadas concentraciones del relleno, tiene un efecto menor sobre el flujo de la masa fundida, permitiendo así la manipulación del copolímero relleno. Sustancialmente todos los copolímeros que contienen notables cantidades de grupos ácidos carboxílicos y óxido son naturalmente enlazados en cruz hasta el punto de no flujo y exhiben unas propiedades grandemente perfeccionadas respecto a las composiciones rellenas.

20
25
30

290555



Tabla III

21 B...

Ejemplo	Tipo de copolimero	% de peso de ácido	% de oxid.	Neutralización		Índice de fijación ¹ en g/min	Rigidez ² en lpc	Elasticidad ³ en lpc	Resistencia a la rotura ³ en lpc	% de alargamiento
				Temp. en °C	Tiempo en horas					
25	Rellenado	0	25	-	-	0.7	30,000	1,140	1,120	160
26	Rellenado	3	25	-	-	3.7	31,500	1,450	1,450	100
27	Fijación acuosa	3	25	100	3	0.04	49,500	1,720	1,570	100
28	Básico	10	-	-	-	6	9,000	930	3,100	480
29	Rellenado	10	35	-	-	3.6	22,800	1,700	1,730	240
30	Fijación acuosa	10	35	100	3	NP	58,000	2,740	2,800	125
31	Básico	18	-	-	-	6	-	1,300	5,400	450
32	Rellenado	18	35	-	-	2.7	58,000	2,250	2,390	250
33	Fijación acuosa	18	35	100	3	NP	127,000	3,850	3,520	60
34	Rellenado	5	45	-	-	2.6	34,600	1,750	1,620	70
35	Fijación acuosa	5	45	100	3	NP	71,900	21,000	1,810	50
36	Rellenado	7	45	-	-	4.6	23,400	1,550	1,430	75
37	Fijación acuosa	7	45	100	3	NP	42,000	1,990	1,810	60
38	Rellenado	10	45	-	-	2.6	24,900	1,810	1,610	100
39	Fijación acuosa	10	45	100	3	NP	63,100	2,650	2,650	25
40	Rellenado	18	45	-	-	1.3	74,100	2,670	2,290	70
41	Fijación acuosa	18	45	100	3	NP	110,000	4,070	3,850	30

- ¹ Método ensayo ASTM D-1238-57F
- ² Método ensayo ASTM D-747-58r ASTM
- ³ Método ensayo D-412-51F

Ejemplos 42 a 45

Los Ejemplos 42 y 45 ilustran la formación de copolímeros de fijación acuosa en presencia de un aditivo tal como el negro de carbón. Como puede verse por los resultados de la Tabla IV, los aditivos no ejercen ningún notable efecto sobre la formación de copolímeros de fijación acuosa.

290955



Tabla IV

22 / 21



Ejempl plo nº	Copolimero	% de ácido	% de óxido	Neutralización		Propiedades				
				Temp. en °C.	Tiempo en horas	Índice de flu sion) 1 en dg/min	Rigidez) 2 en lpo	Elasticidad) 3 en lpo	Resistencia tenagl rotu- ra) 4 en lpo	Ajrgamiento) 5 en %
42	Rellenado	5	5	-	-	5.4	18,500	1,130	2,200	450
43	Rellenado + 2.5% carbo- no	5	5	-	-	4.4	22,900	1,120	2,170	420
44	Fijación suosa	5	5	100	3	1.0	45,800	1,710	2,250	365
45	Fijación suosa + 2.5 carbo- no	5	5	100	3	1.0	48,600	1,690	2,080	335

1) Método ensayo ASTM D-1238-57M

2) Método ensayo ASTM D-747-58M

3) Método ensayo ASTM D-412-51M

15

Ejemplos 46 a 58

Los Ejemplos 46 a 58 ilustran la formación de copolímeros de fijación suosa empleando copolímeros básicos obtenidos en la polimerización de varios monómeros con varios comonómeros ácidos carboxilícos. Como puede verse en la Tabla V, los copolímeros directos, así como los de injerto, constituyen adecuados copolímeros básicos, los copolímeros básicos ilustrados fueron rellenos con un 15 %, basado en el copolímero, de cemento Portland blanco y fueron moldeados en láminas de 20 milésimas de pulgada y luego neutralizados en agua hirviendo durante un periodo de una hora.

20

25

30

290955



- 23 -
Tabla V

213 B...



Ejemplo	Copolimero	% compen- sación de ácido	Índice de fijación		Fijación ácida	Base	Relle- nido	Fijación ácida	Base	Relle- nido	Fijación ácida	Base	Relle- nido	Fijación ácida
			1 en g/mh	2 en %										
46	Etileno/Ambidrido Ma- leico	3	200	130	1.3	1200	1300	1500	70	60	6	70	60	6
47	Etileno/Maleato hidró- geno metílico	6	6.0	7.2	0.06	1250	1590	1800	65	180	190	65	180	190
48	Etileno/Acido Maleico	3	36	24	.23	1270	1390	1760	250	95	40	250	95	40
49	Etileno/Acido fumárico	3	6.4	9.6	0.17	1120	1180	1270	350	90	70	350	90	70
50	Etileno/Acido Itaconi- co	6	8.7	4.9	NP	1450	1450	1950	360	220	90	360	220	90
51	Polipropileno/Acido - metaacrílico	2	5	1.3	NP	4600	5170	6230	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
52	Polipropileno/Acido - metaacrílico	3.5	100	82	34	4900	5300	6450	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
53	Metacrilato metílico/ Acido metaacrílico	18	0.5	0.3	0.07	9300	10500	12000	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
54	Estireno/Acido meta- acrílico	5	6.2m	3.1m	NP	5400	6200	8400	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
55	Etileno/Acetato viní- lico/Acido metaacrílico	10	6.3	3.3	0.03	305	990	1370	530	350	280	530	350	280
56	Etileno/Metacrilato/mes- tilico/Acido metaacrílico	7.5	8.2	5.9	0.06	420	1100	1510	660	480	275	660	480	275
57	Cloruro vinílico/Acido metaacrílico	10	0.8m	1.1m	NP	350	840	1510	480	330	200	480	330	200
58	Copolimero Etileno/Bu- tano/ácido metaacrílico	1.5	5.0	2.5	.16	2500	2650	3110	750	520	380	750	520	380

1 Método ensayo ASTM D-1238-57T
 2 Método ensayo ASTM D-412-51R
 usando un peso de 9880 g.
 mm 30 minutos a 175°C, peso de 9880 g.
 mm 125g0

Ejemplos 59 a 66

Los Ejemplos 59 a 66 ilustran el uso de varios óxidos en la formación de copolímeros de fijación acuosa. Como puede verse en la Tabla VI, los óxidos de metales básicos que no están coorristalizados dan lugar a copolímeros intratables durante la operación de rellenado y son por consiguiente inadecuados a los efectos de la presente invención. Los óxidos coorristalizados hidrolisables, por otra parte, resultan en copolímeros de fijación acuosa. Los óxidos anfóteros por sí mismos no dan lugar a polímeros de fijación acuosa.

Los óxidos coorristalizados del siguiente tipo, Sb₂O₃/CaO, SnO₂/CaO, PbO₂/CaO y TiO₂/CaO dan por resultado copolímeros de fijación acuosa del tipo ilustrado en la Tabla VI.

Tabla VI

29-555

24 (24)

Ejemplo no	Copolimero	% concentración de ácido.	Oxido		Índice de fusión en (g/min)		
			Tipo	% peso	Base	Rellenado	Fijación
59	Etileno/Acido Metaacrilico	10	Gel de silice	25	6	2.1	1.9
60	Etileno/Acido Metaacrilico	10	2SiO ₂ /Al ₂ O ₃	25	6	2.2	2.2
61	Etileno/Acido Metaacrilico	10	Al ₂ O ₃	25	6	1.4	1.5
62	Etileno/Acido Metaacrilico	10	CaO	25	6	MP	-
63	Etileno/Acido Metaacrilico	10	MgO/SiO ₂	25	6	0.2	0.08
64	Etileno/Acido Metaacrilico	10	MgO/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	25	6	3.3	0.7
65	Etileno/Acido Metaacrilico	10	2.4 CaO/Al ₂ O ₃	25	6	1.2	0.4
66	Etileno/Acido Metaacrilico	10	NaO/3.5 SiO ₂	25	6	3.6	0.8

15) 1 ASTM D-1238 57P

Ejemplo 67

Se preparó un copolimero relleno mezclando un copolimero de etileno y ácido metaacrilico conteniendo un 10 % de ácido metaacrilico y de un índice de fusión de 6,0 de g/min., con un 25 % en peso de cemento Portland del Tipo I. El resultante copolimero relleno fué troquelado en alambre del no 14 usando un revestidor de alambre Egan equipado con un troquel a presión de 0,136 pulgadas. La temperatura en el cilindro troquelador se mantuvo a 180°C y en el troquel a 180°C también. El alambre fué revestido a razón de 20 pies por minuto. El resultante alambre, con un revestimiento de 30 milésimas de pulgada, fué neutralizado por cocción en agua durante cuatro horas.

20 El revestimiento de copolimero de fijación acuosa fué sometido a una prueba de rayado con una carga de cuatro libras sobre la hoja. No se observó ningún fallo en el ensamblaje después de ser rayado 10.000 veces. Por otra parte, un polietileno sin modificar falla a los 400 a 600 rayados.

25 Los copolimeros de fijación acuosa, cuya preparación y propiedades aparecen ilustradas en los anteriores ejemplos, pueden emplearse en gran número de aplicaciones, particularmente en aquellas que requieren rígidos a elevadas temperaturas. Así, los copolimeros de fijación acuosa dan lugar a notables revestimientos de alambres y pueden troquelarse en tubos y cañerías de superior calidad en comparación con la resina básica o rellena. Los copolimeros de fijación acuosa pueden ser además moldeados por inyección o por insuflado en rígidos artículos capaces de aplicaciones a elevadas temperaturas. Es también factible troquelar fibras y películas

200955



5 a partir de composiciones rellenas, y mejorar grandemente los resul-
tantes artículos por neutralización. En general, los copolímeros de -
fijación acuosa tienen dos áreas mayores de perfeccionamiento, en com-
paración con la correspondiente resina sin modificar o las correspon-
dientes resinas de enlace cruzado por técnicas convencionales. Un -
10 área consiste en la mejora de propiedades físicas, tales como rigidez,
solidez, resistencia a la abrasión y resistencia tensil, así como la
retención de estas propiedades a elevadas temperaturas, y el otro área
consiste en la capacidad de manipulación, en el sentido de que la ope-
ración de manipulación es completamente separada de la operación de -
enlace cruzado, y una no se halla en modo alguno afectada por la otra,
como es común inconveniente en los métodos convencionales de enlace -
cruzado.

15 La formación de copolímeros de fijación acuosa es ampliamente
aplicable a resinas formadas mediante polimerización por adición -
de monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos áci-
dos carboxílicos. Aunque el grado de modificación de propiedades dife-
rirá con los monómeros empleados, todos los copolímeros de fijación -
acuosa se caracterizan por un flujo de masa fundida sustancialmente -
20 inferior en comparación con el copolímero básico o el copolímero relleno.
Como los óxidos empleados como agentes de enlace cruzado reaccio-
narán, tras su hidratación o neutralización, solamente con los grupos
ácidos del copolímero, es evidente que la formación del copolímero de
fijación acuosa no depende de la naturaleza específica de la resina re-
sultante del principal monómero de adición. Sin embargo, aparte de la
25 principal característica de reducir o eliminar el flujo de masa fundi-
da, es evidente que el cambio de propiedades físicas obtenido diferirá
con la naturaleza de la resina obtenida por la polimerización del par-
ticular monómero de adición.

30 Como resultará evidente para los expertos en el arte, las com-

290955



posiciones de la presente invención pueden modificarse por la adición de pigmentos, estabilizadores, antioxidantes y plastificadores, de acuerdo con la tecnología hasta ahora desarrollada, aplicable a los polímeros hidrocarbureados.

5

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una composición termoplástica que puede enlazarse en cruz a voluntad que comprende mezclar un polímero de adición de un monómero monoetilénicamente insaturado conteniendo polimerizado con él un monómero que contiene grupos ácidos carboxílicos con un óxido cocrystalizado e hidrolizable de un metal formador de base y un elemento anfótero.

10

2. Método según la reivindicación 1, en el que el polímero de adición es un polímero de una alfa-olefina que tiene la fórmula general $RCH=CH_2$, donde R es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un ácido carboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, siendo el contenido en monómero ácido de dicho polímero del 0,2 al 25% molar, basado en el polímero.

15

3. Método según la reivindicación 2, en el que la olefina es etileno.

20

4. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que el monómero que contiene ácido carboxílico es ácido metacrílico.

5. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el elemento anfótero presente es silicio o aluminio y el metal formador de base es un metal alcalino-térreo.

25

6. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la cantidad de óxido cocrystalizado presente es del 5 al 50% en peso de la composición.

7. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que el óxido cocrystalizado presente es cemento Portland.

30

29355



8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente - Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 20 de Agosto de 1.963

ALFONSO UNGRIA

P.p.