

321078

PATENTE DE INVENCION

Ref. 303 B 83



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
COPOLIMEROS LINEALES DE OLEFINAS".

Solicitante: SHELDON MAURICE ATLAS, de nacionalidad norteamericana, residente en : 333 Jay Street,
BROOKLYN 1, NEW YORK, EE. UU. de A.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos copolímeros olefínicos que presentan ciertas cualidades mejoradas y muy particularmente la transparencia. Los nuevos copolímeros mismos,

5. que forman igualmente el objeto del presente invento,



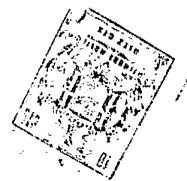
están constituidos por cadenas lineales de poliole-
fina que contienen grupos polares distribuidos según
una secuencia bien determinada.

5. A pesar de los numerosos esfuerzos que se
vienen haciendo hasta ahora para hacer transparentes
las poliolefinas conocidas y en particular los diver-
sos tipos de polietilenos que existen, no se ha dado
aún a este problema una solución completamente satis-
factoria. Si bien se ha obtenido la transparencia
10. permanente de este último polímero lineal, en capas
delgadas, especialmente de menos de 50 micrones de
espesor, permaneciendo opacos los objetos más espe-
sos. Esta propiedad se explica por el hecho de que
las dimensiones medias de los elementos cristalinos
15. del polímero (esferillas, plaquitas, láminas) son
relativamente grandes y pueden elevarse hasta 10.000
Angströms haciéndose así comparables o hasta superio-
res a la longitud de onda de la luz visible (4.000 -
8.000 Å).
20. Diferentes métodos para impedir la forma-
ción de cristalitos que alcanzan esta dimensión, han
permitido obtener una transparencia temporal, pero
no permanente de muestras más espesas. Entre estos
métodos, se pueden citar los que utilizan el temple
25. o remojado, el sembrado, la orientación, etc. Los
cristalitos tienen, en el origen, dimensiones infe-
riores a 500 Angströms, pero tienen tendencia a
recristalizarse, dando elementos más gruesos que
dispersan bastante la luz para provocar cierta
30. turbiedad.



- Otras tentativas para obtener una transparencia completa y permanente de muestras de polietileno estaban basadas sobre los principios de la reticulación. Un medio de llegar a objetos espesos y transparentes es provocar la reticulación por dosis importantes de radiación ionizante. Pero este procedimiento puede producir el riesgo de deteriorar químicamente la materia plástica y es además muy oneroso. Otro medio consiste en preparar copolímeros homogéneos de etileno con un monómero vinílico o acrílico y utilizar las reticulaciones iónicas que se establecen entre los residuos ácidos de las cadenas contiguas con ayuda de iones metálicos. Esto permite llegar a una solución muy satisfactoria entre el punto de humedecimiento, la rigidez y la transparencia, pero las materias obtenidas son sensibles a los ácidos y a las bases y presentan características de permeabilidad en modo alguno satisfactorias.
- 5.
- 10.
- 15.

- El presente invento introduce un progreso técnico insospechado e importante en este estado de cosas: permite, obtener poliolefinas lineales, modificadas transparentes en todos los espesores, no solamente desprovistas de los defectos antes indicados, sino que presentan buenas cualidades de resistencia mecánica, de resistencia a los agentes químicos, al agua y a los disolventes. Las materias, según el invento, tienen módulos de elasticidad y alargamientos convenientes; poseen una buena fluidez que las hace fácilmente aplicables a todas las técnicas clásicas como extrusión, soplado, moldeado en vacío,
- 20.
- 25.
- 30.



por colada, inyección o compresión.

5. Por otra parte, en lo que afecta al procedimiento, según la invención, es muy práctico, no necesita ni una instalación complicada, ni reactivos costosos; permite fabricar económicamente toda una gama de copolímeros perfeccionados, con medios muy sencillos.

10. El procedimiento, según la presente invención, consiste en hacer fundir una poliolefina lineal, añadiéndola un polímero polar a razón de 0,4 moles polares monómeros de este último por 100 moles de olefina monómera así como un catalizador radical, y en calentar la mezcla entre 145° y 250°C hasta que el polímero polar se fije a la poliolefina.

15. La mezcla se homogeniza cuidadosamente por malaxado, batido o por cualquier otra operación conveniente.

20. Según una característica preferente, el peso molecular del polímero polar es de 5.000 a 50.000 y de preferencia de 8.000 a 30.000.

La proporción de este polímero es de preferencia de alrededor de 1 a 20% en peso con relación a la poliolefina, o mejor de 3 a 10%.

25. Las poliolefinas a las que se aplica más particularmente el nuevo procedimiento, son las poliolefinas de elevado peso molecular, particularmente del orden de 20.000 a 2.000.000 o más, por ejemplo, polietilenos de pesos moleculares de 50.000 a 1.500.000 dándose estas indicaciones tan solo a título de ilustración, sin carácter alguno limitativo.

30.

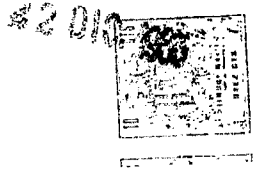


El procedimiento se aplica a polipropilenos, poliisobutilenos y otros similares.

- En el caso del polietileno, los más convenientes son los polímeros cuyo índice de fusión ("melt index") está comprendido entre 0,1 a 10. La mejor temperatura de reacción con el polímero polar es entonces de 200° a 220°C. El procedimiento se aplica particularmente al polietileno fabricado por el procedimiento conocido de "alta presión". Da excelentes resultados con las diversas cualidades de polietilenos que existen en el comercio bajo las denominaciones o marcas de fábrica: "R200" de The DOW C^o, "HIFAX-1600" de HERCULES POWDER C^o, "MPE 220" de MONSANTO CHEMICALS C^o, "El Rex PE 301" de REXALL C^o, "PP50-004" de GRACE C^o, "7512" de DUPONT DE NEMOURS, "D 1 730" de la Société HOCHST, "LUPOLEN 181 OE" de la Société BASF, "RIBLENE de ABCD, etc., cuyas densidades -determinadas según la norma americana ASTM-D-1505-57T- se clasifican entre 0,918 y 0,96, mientras que los índices de fusión, según la norma ASTM D-1238 - 57 T - varían entre 0,2 y 0.7.

- El polímero polar utilizado para la modificación de la poliolefina, según el invento, puede provenir de la polimerización de un monómero que presenta uniones polares normales, tal como por ejemplo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, de vinilideno, acrilato de alcohol, particularmente de metilo, ester vinílico, como acetato u otros.

- Este polímero polar puede provenir también de monómeros con uniones hidrógeno, como por ejemplo,



los alcoholes vinílico y acrílico, acrilamida, acrilanida, metilol-acrilamida, etc.

5. De preferencia, los polímeros polares pueden derivar de cuerpos de uniones iónicas, particularmente los ácidos vinisulfónico, acrílico, metacrílico, estireno-sulfónicos u otros ácidos polimerizables, o bien sustancias básicas, tales como vinilpiridina u otras.

10. En la reacción, según el invento, pueden utilizarse varios polímeros polares al mismo tiempo y pueden pertenecer a la misma o a diferentes de las tres clases antes indicadas, según la naturaleza de las uniones.

15. Para la ejecución del nuevo procedimiento, es particularmente útil tener, en el medio reaccional, suficiente cantidad de substancia de naturaleza más o menos básica, para que el copolímero obtenido no contenga grupos ácidos libres; para conseguir esto, cuando se emplean polímeros de función ácida, el medio
20. práctico consiste en ponerlos en forma de sales de una base fuerte o débil, inorgánica u orgánica, por ejemplo, sales de litio, magnesio, sodio, cinc, aluminio, piridina u otra. Además, la substancia de naturaleza básica, asociada al polímero polar de función
25. ácida, puede ser a su vez un polímero polar básico, como por ejemplo, la polivinil-piridina.

30. Sin embargo, el procedimiento puede realizarse también en presencia de sustancias ácidas; se puede efectuar, por ejemplo, añadiendo al medio reaccional un diácido, tal como ácido sulfúrico, adípico,



terftálico, etc.

- Los catalizadores empleados en la preparación de copolímeros, según el invento, son generadores de radicales libres, de tipo conocido, como los
5. peróxidos, los hidroperóxidos, compuestos azo, que no se descomponen prácticamente a la temperatura de mezclado o batido, pero que producen radicales libres a la temperatura en que se efectúa la mezcla de
 10. 2 polímeros; a título de ejemplo, se puede citar el peróxido de dicumilo, el p p'- azotolueno, el bisazobutil-terciario y otros catalizadores de polimerización a elevada temperatura del mismo tipo. Se introducen en proporciones de 0,1 a 5% y de preferencia de 1 a 2%; si se utilizan mezclas de diferentes
 15. catalizadores, la proporción total de base permanece en los mismos límites.

- Además de la poliolefina, del polímero polar y del catalizador, puede resultar recomendable añadir a la mezcla un agente que mejore la compatibilidad de estos componentes, tal agente es en particular una substancia que facilita la licuefacción de la mezcla. De este modo, la fusión se facilita
20. por polímeros de bajos pesos moleculares que tienen una polaridad situada entre la del polietileno y la
 25. del otro componente; de preferencia, se emplean óxidos y/o sulfuros de polietileno de pesos moleculares comprendidos entre 800 y 2000, copolímeros y/o copolímeros como secuencias de o inmediatos al óxido de
 30. etileno y de óxido de propileno, de etileno y de acetato de vinilo, de etileno y de acrilato de etilo



o de etileno y de ácido acrílico, que tengan pesos moleculares de 2.000 a 5.000. El porcentaje de estos agentes que mejoran la compatibilidad, varía de 0,1 a 10% y de preferencia de 0,4 a 2% con relación al peso de la mezcla de los polímeros.

5.

La mezcla puede efectuarse en un mezclador de tipo conocido, por ejemplo, Brabender, Banberry o Werner-Pfleiderer, en una máquina para la extrusión con tornillos suficientemente largos y unidos o sobre una calandra que permita un funcionamiento a una temperatura bastante elevada; la duración del mezclado o malaxado puede variar de 10 minutos a 2 horas, y de preferencia de 20 a, 40 minutos; esta operación debe efectuarse en ausencia de oxígeno o de aire.

10.

15.

Se sobrentiende que la mezcla, según el invento puede contener, además, otras materias, no reactivas, tales como plastificantes, cargas estabilizantes, colorantes, pigmentos u otros coadyuvantes cuyo empleo es bien conocido en la técnica de las materias plásticas.

20.

Como plastificantes son muy convenientes los ésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, el fosfato de trifenilo o de tricresilo; también son aplicables diversos ftalatos, como los de dibutilo, dicaprilo, dietilo, dioctilo, de octilo y de decilo, etc. También se pueden utilizar diferentes ésteres de ácidos, tales como adípico, oleíco, sebácico o esteárico.

25.

30.

En cuanto a las cargas es preferible utilizarlas, si es preciso, en partículas lo suficiente-



mente pequeñas para que no produzcan la dispersión de la luz. Como cargas orgánicas se pueden emplear por ejemplo, materias tales como harina o polvo de madera o de cáscaras de nuez, borra de algodón, fibras, hilas, etc. Cargas inorgánicas utilizables son por ejemplo, amianto, tierra de diatomeas, mica y fibra de vidrio.

10. Cuando se ha efectuado la preparación en las condiciones anteriormente indicadas, el nuevo copolímero inmediato obtenido, contiene segmentos de cadena lineal, de poliolefina, cuya longitud no excede de 600 Angströms, es decir, en el caso del polietileno, 250 unidades $-CH_2-CH_2-$; entre dos segmentos sucesivos se halla una secuencia de 1 a 20 moléculas polares, o sea estadísticamente alrededor de 0,4 a 8 por 100 unidades de olefina. En productos preferentes, hay secuencias de 2 a 5 moles polares por segmento de 250 moles de olefina o 0,8 a 2 por 100 de estas últimas.

20. Aun cuando copolímeros de alrededor de 250 moles de olefina por segmento de cadena, entre dos secuencias sucesivas de polímero polar, sean especialmente interesantes, el número de moles de olefina por segmento puede variar en cierta medida, particularmente entre 100 y 300, pero es preferible que sea de 230 a 270.

30. Tales productos tienen -en comparación con poliolefinas modificadas de la técnica anterior- una impermeabilidad ampliamente mejorada para un mismo grado de transparencia, de rigidez y de punto de



reblandecimiento. En efecto, en estos nuevos polí-
meros la atracción intermolecular es muy fuerte de-
bido al hecho de las uniones polares, uniones hidró-
geno o iónicas, introducidas como se ha explicado
5. anteriormente.

El polietileno lineal, modificado según el
invento, cristalizado en forma de haces, cintas o
plaquitas, cuya dimensión máxima es solo del orden
de la décima (1/10) de la longitud de onda media de
10. la luz visible, siendo mucho más pequeñas aún las
otras dimensiones. Estos pequeños elementos se en-
vuelven en una masa amorfa, de índice de refracción
de poca diferencia; por consiguiente, su capacidad
de dispersión es omisible. Los elementos polares de
15. la cadena aumentan, por las fuerzas intermoleculares,
la densidad de energía de coherencia del sistema y
la ponen a un valor netamente superior a la del poli-
etileno lineal, ordinario, porque actúan, en cierto
modo, como agentes de reticulación no demasiado lo-
20. calizados y mantienen a un nivel conveniente el módu-
lo de elasticidad y el punto de reblandecimiento. A
temperaturas relativamente elevadas (superiores a
160°C) estas uniones de reticulación se rompen y el
sistema es capaz de desarrollar fluidez, lo cual per-
mite la fácil aplicación de las técnicas clásicas pa-
25. ra la formación del copolímero.

La disposición tridimensional de las cade-
nas de polietileno reduce considerablemente la velo-
cidad de difusión de las moléculas polares como el
30. agua y la contextura complementaria de los segmentos



polares, produce un efecto similar sobre la difusión de pequeñas moléculas no polares como el benceno.

5. De cuanto precede resulta que el invento representa un perfeccionamiento nuevo, útil e insospechado con relación a las técnicas anteriores.

10. Aplicado a diferentes muestras de polietileno de elevada presión, del comercio, el procedimiento objeto del presente invento ha dado lugar a nuevos copolímeros que, además de su excelente transparencia, se caracterizan por las cualidades físicas siguientes:

	densidad específica	0,92	a	0,95
15.	resistencia Izod sobre barrote de muesca	32,6	a	82 Kg/cm
	resistencia al choque	6,5	a	19 "
	resistencia a la tracción	259	a	385 kg/cm ²
	alargamiento %	300	a	400
	módulo de elasticidad	1750	a	2800 kg/cm ²
20.	punto de reblandecimiento Vicat del orden de	63°C.		

Los ejemplos no limitativos que vienen a continuación tienen por objeto ilustrar la invención.

EJEMPLO 1 -

25. A 600 g (21,4 moles C₂H₄) de polietileno, de índice de fusión 0,2 y densidad 0,945, conocido por la marca HI FAX 1600, fundido y puesto a 210°C, se añaden 40 g de poliácridamida (0,563 mole CH₂ = CHCONH₂) en polvo fino, de peso molecular 6.000. Las dos materias se mezclan cuidadosamente en un mezclador WERNER-PFLEIDERER, durante 30 minutos; se añaden

30.



- 4,5 g de peróxido de dicumilo como catalizador. Por otra parte, se añaden a la mezcla 4 g de un agente para mejorar la compatibilidad de las materias presentes, constituido por un polímero formado de secuencias de óxido de polietileno/óxido de polipropileno/óxido de polietileno, conocido en el comercio bajo la denominación "Pluronic 6". La masa de copolímero, así obtenida, se extruda, luego se reduce a gránulos que sirven a los diversos ensayos de características físicas. Las características halladas se clasifican entre los límites indicados anteriormente.

El producto es completamente transparente.

- Presenta una resistencia elevada, tanto a los aceites vegetales, como a los aceites animales y una buena resistencia a los aceites minerales.

EJEMPLO 2 -

- A 100 g de polietileno (35,6 moles C_2H_4) lineal de marca GRACE PP 50-004, que presenta un índice de fusión 0,3 y una densidad 0,95 fundido y puesto a 220°C, se mezclan 35 g de alcohol polivinílico de peso molecular 10.000, en polvo fino (0,795 moles $CH_2 = CHOH$).

- Se mezcla el conjunto en un mezclador BRABENDER durante 50 minutos después de haberle añadido 6 g de peróxido de dicumilo y 6 g de una cera de polietileno-glicoles conocido bajo la marca de fábrica CARBOWAX 1 500".

- La extrusión y la granulación de la masa obtenida dan lugar a un producto perfectamente transparente que presenta las mismas características que



el del ejemplo 1.

EJEMPLO 3 -

5. Se hace fundir a 210°C, 800 g de polietileno lineal de índice de fusión 0,2 y densidad 0,96 (DOW R-200). Después de haber añadido 30 g de poli-
acrilato de sodio en polvo fino, de peso molecular 8.000, se efectúa la mezcla en un mezclador Banberry, en presencia de 4 g de p-p-azotolueno y de 3,5 g del mismo favorecedor de la compatibilidad que en el ejemplo 1. La duración del mezclado es de 40 minutos. La materia obtenida se extruda y se reduce a gránulos; es completamente transparente y presenta las mismas características que los productos de los ejemplos precedentes.

15. EJEMPLO 4 -

20. Después de fusión, a 210°C, de 600 g de polietileno lineal de índice de fusión 0,7 y densidad 0,96 (Monsanto MPE) se añaden 40 g de polimetacrilato de magnesio en polvo fino, que tenga un peso molecular de 10.000. La mezcla se efectúa en un mezclador Werner-Pfleiderer, durante 40 minutos, en presencia de 4,5 g de peróxido de dicumilo y de 4 g del mismo agente "Pluronic 6" que en el ejemplo 1. El producto formado se trata como en los ejemplos precedentes y presenta las mismas propiedades.

25. EJEMPLO 5 -

30. Se hacen fundir, a 200°C, 1000 g de polietileno lineal de índice de fusión 0,4 y densidad 0,95 (Rexall-El Rex 301). Se añaden 35 g de polivinilsulfonato de amonio en polvo fino, de un peso molecu-



- lar de 8.000. Se efectúa la mezcla en un mezclador Brabender durante 40 minutos y en presencia de 6 g de peróxido de dicumilo y de 6 g de agente favorecedor de la compatibilidad (cera sintética "CARBOWAX 1500"). La materia obtenida se trata como anteriormente y presenta las mismas características.
- 5.

EJEMPLO 6 -

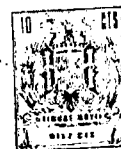
- Después de haber hecho fundir, a 215°C, 800 g de polietileno lineal de índice de fusión 0,5 y densidad 0,96 (Du Pont 7512), se añaden 40 g de sulfato de polivinilpiridinio cuyo peso molecular es de 6.000. El conjunto se mezcla en un mezclador Banberry en presencia de 5 g de bis-azobutilterciario y de 4 g de agente de compatibilidad "Pluronic". La duración de la mezcla es de 30 minutos. El producto final se trata como en el ejemplo 1 y presenta las mismas características.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 7 -

- Se funden a 210°C, 600 g de polietileno lineal, de índice de fusión 0,2 y densidad 0,93 (Hoechst D 730). Se les añade una mezcla de 20 g de ácido poliestireno sulfónico, de peso molecular de alrededor de 10.000, con 15 g de polivinilpiridina del mismo peso molecular. Se hace homogénea la mezcla durante 40 minutos en un mezclador Brabender, en presencia de 4,5 g de peróxido de dicumilo y de 4 g. de agente "Pluronic 6". Se trata el producto final como en el ejemplo 1 y presenta las mismas características.
- 20.
- 25.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del



- invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 23 de Diciembre de 1964, bajo el Nº PV.999.703, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS LINEALES DE OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros lineales de olefinas, caracterizado porque la poliolefina se funde y se la añade uno o varios polímeros polares a razón de 0,4 a 8 moléculas polares manómeras de éste o de estos últimos, por 10. 100 moléculas de olefina monómeras de la referida poliolefina, así como de un catalizador radical, homogeneizándose bien la mezcla y calentándose entre 145º y 250ºC, hasta que el polímero o polímeros polares se fijen sobre la poliolefina.
 15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el peso molecular del polímero polar es de 5.000 a 50.000 y de preferencia de 8.000 a 30.000.
 20. 3ª.- Procedimiento, según las reivindica-
 - 25.
 - 30.



ciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la proporción ponderal de polímero polar es de 1 a 20%, y de preferencia de 3 a 10%, con relación a la poliolefina.

5. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el peso molecular de la poliolefina es de 20.000 a 2.000.000.

10. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la poliolefina es polietileno, cuyo índice de fusión está comprendido entre 0,1 y 10.

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el calentamiento tiene lugar entre 200º y 220ºC durante 10 a 120 minutos.

15. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el calentamiento se efectúa al abrigo del aire.

20. 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el referido polímero polar, es de uniones polares normales, y se deriva de un monómero del tipo acrilonitrilo, cloruro de vinilo o de vinilideno, acrilato o metacrilato de alcohol o acetato de vinilo.

25. 9ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el citado polímero es de uniones hidrógeno y se deriva de un monómero del tipo de los alcoholes vinílico o acrílico, acrilamida, acrilanilida o metilolacrilamida.

30. 10ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por-



que el referido polímero es de uniones iónicas y se deriva de un monómero del tipo de los ácidos acrílico, metacrílico, vinilsulfónico, estireno-sulfónico, o de la vinyl-piridina.

5. 11ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se añade a la mezcla un agente que favorece la compatibilidad de sus componentes.

10. 12ª.- Procedimiento, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el citado agente es una poliolefina de peso molecular mucho más bajo que el de la poliolefina tratada.

15. 13ª.- Procedimiento, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el referido agente está constituido por óxidos y/o sulfuros de polietileno y/o de polipropileno, de pesos moleculares de 800 a 2.000.

20. 14ª.- Procedimiento, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el expresado agente es un copolímero de etileno con un éster vinílico o acrílico de peso molecular de alrededor de 2.000 a 5.000.

25. 15ª.-Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 11ª a 14ª, caracterizado porque la proporción de agente es de 0,1 a 10% en peso con relación a la mezcla de los polímeros.

30. 16ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado porque el catalizador radical es un peróxido, hidroperóxido o compuesto azo.

22 DIC.



5. 17ª.- Procedimiento, según la reivindicación 10ª, caracterizado porque se añade o se combina con el polímero polar iónico, una sustancia básica, cuando este último es de función ácida.

10. 18ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las cadenas del copolímero lineal, se componen de segmentos lineales de poliolefina de longitud que no excede de 600 Angströms, separados por unas secuencias de 1 a 20 moléculas polares.

15. 19ª.- Procedimiento, según la reivindicación 18ª, caracterizado porque los segmentos lineales de poliolefina, se forman por 100 a 300 moléculas de olefina y de preferencia por 230 a 270 de estas moléculas.

20. 20ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 18ª a 19ª, caracterizado porque los segmentos del copolímero son cadenas de polietileno, siendo su densidad de 0,92 a 0,95, su módulo de elasticidad 1.750 a 2.800 kg/cm² y su punto de reblandecimiento Vicat de alrededor de 63°C.

25. 21ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros lineales de olefinas, caracterizado porque están constituidos por una mezcla homogénea de un copolímero, según las reivindicaciones 18ª, 19ª o 20ª, con un plastificante y/o una carga.

22ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros lineales de olefinas; tal y como



queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

22 DIC. 1933

SHELDON MAURICE ATLAS,

SOMEZ ASESORES Y MODELOS
S. A. Fundador: D. Francisco Somera