

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 112**

51 Int. Cl.:  
**C08F 255/02** (2006.01)  
**C08F 8/12** (2006.01)  
**C08F 8/44** (2006.01)  
**C08L 91/06** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)  
**C09D 151/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08020051 .2**  
96 Fecha de presentación: **18.11.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2065411**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Ionómeros de tipo ceroso**

30 Prioridad:  
**23.11.2007 DE 102007056533**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.04.2012**

73 Titular/es:  
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED  
CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY P.O. BOX 662  
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:  
**Hohner, Gerd**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 378 112 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Ionómeros de tipo ceroso

5 El presente invento se refiere a ionómeros de tipo ceroso (ceras ionoméricas) con una baja viscosidad en estado fundido, que se preparan mediante utilización de productos de reacción de ceras polietilénicas o parafínicas y de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  o sus derivados.

10 Se conocen unos ionómeros que se basan en estructuras de polietileno funcionalizadas, que contienen p.ej. grupos carboxilo. Para su preparación, un polietileno que contiene p.ej. grupos de ácidos, que se prepara mediante copolimerización de etileno y de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ , se hace reaccionar en el sentido de una neutralización o saponificación, con óxidos o hidróxidos de metales.

15 Los ionómeros constituidos sobre la base de polietilenos encuentran utilización p.ej. como aditivos para materiales sintéticos, ilustrativamente como agentes de nucleación para la influencia sobre el comportamiento de cristalización y la morfología, como agentes antiestáticos (permanentemente activos o migradores), así como en calidad de agentes coadyuvantes de elaboración al realizar el moldeo. Ellos se emplean además como agentes dispersivos pigmentarios al realizar la tinción en masa de materiales sintéticos con pigmentos orgánicos o inorgánicos. A partir de ionómeros de polietileno se pueden producir además láminas para envases y revestimientos.

20 En el documento de patente de los EE.UU. US 3 264 272 se describen unos ionómeros, que se obtienen mediante saponificación parcial de copolímeros del tipo de materiales sintéticos a base de etileno o 1-olefinas y de ácido acrílico o ácido metacrílico. Al realizar la saponificación se observa un aumento drástico de la viscosidad, que es reconocible en la disminución del valor del índice de fusión.

25 A partir del documento EP 0 054 761 se conoce la reacción de copolímeros de etileno y ácido acrílico de tipo ceroso con óxidos o hidróxidos de metales. Las viscosidades de las materias primas empleadas en los Ejemplos de realización se sitúan en 500 o respectivamente 650 mPa's a 140 °C. Al realizar la saponificación, los valores de la viscosidad aumentan en un múltiplo con un grado creciente de saponificación. Para unos grados de saponificación de más que 50 % ya no se indica ningún valor de la viscosidad.

30 En el documento de patente europea EP 0 104 316 se describe la preparación de productos del tipo de sales de bajo peso molecular mediante reacción de copolímeros de bajo peso molecular a base de etileno y de ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  con óxidos de elementos del grupo IIA del sistema periódico de los elementos químicos. En los Ejemplos de realización, para la reacción se emplea un copolímero de etileno y ácido acrílico con un contenido de ácido acrílico de 3,9 % en moles (nombre comercial A-C 580). Con el comienzo de la reacción aumenta la viscosidad en estado fundido.

35 Los ionómeros de tipo ceroso se pueden preparar en principio de un modo sencillo según el procedimiento del recipiente con sistema de agitación introduciendo con agitación unos adecuados compuestos metálicos en la masa fundida de ceras funcionalizadas. Este modo de proceder presupone que la viscosidad permanece durante la reacción lo suficientemente baja como para garantizar una eficaz mezcla a fondo de los componentes de la reacción o respectivamente para evitar una sobrecarga del órgano de agitación. Este aspecto es importante en particular cuando, para la consecución de una óptima eficiencia técnica de aplicaciones de los ionómeros es necesario ajustar unos altos grados de neutralización o saponificación, p.ej. unos que están situados cerca de 40 100 %. Los ionómeros conocidos hasta ahora, que se basan en ceras polietilénicas funcionalizadas, en el caso de unos grados de saponificación más altos presentan unas viscosidades en estado fundido extremadamente altas o no son fusibles. Su preparación a escala técnica requiere, por lo tanto, unos modos de trabajo especiales, costosos y complicados. Lo mencionado en último lugar es válido de igual modo también para su uso, siempre y cuando que 45 50 éste se efectúe en el estado líquido fundido.

55 Por lo tanto, subsiste una necesidad de unos ionómeros, que sean accesibles de un modo sencillo y rentable, y que estén caracterizados por un alto grado de saponificación, simultáneamente con una baja viscosidad en estado fundido.

60 Sorprendentemente, se encontró que los ionómeros de este tipo son accesibles mediante saponificación de unas ceras, que habían sido funcionalizadas con ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  mediante un injerto por radicales. En particular, en este caso se observa inesperadamente, también en el caso de una saponificación completa hasta llegar al contenido máximo de metales, un aumento todo lo más solamente moderado de la viscosidad en estado fundido.

65 El documento de patente belga BE 742 272 describe ciertamente ya el injerto de un polipropileno que tiene una baja viscosidad, con ácido acrílico en una extrusora. Sin embargo, éste no describe el aislamiento de una cera ionomérica, que se prepare a partir de esto mediante reacción con KOH.

El documento US-A 3 859 385 divulga para el experto en la especialidad el injerto de ácido crotonico en una cera polietilénica de baja viscosidad. Sin embargo, éste no describe la saponificación de la cera polietilénica funcionalizada con hidróxidos adecuados.

5 El documento US-A 3 859 386 describe ciertamente en un ejemplo de realización una cera polipropilénica funcionalizada con ácidos, emulsionable, que se había preparado mediante injerto de una cera propilénica con ácido crotonico en presencia de un peróxido como catalizador. No obstante, éste no proporciona al experto en la especialidad la enseñanza para preparar y aislar ceras ionoméricas del tipo conforme al invento. Éstas se forman en todo caso *in situ* al realizar la preparación de emulsiones acuosas a partir de las ceras injertadas, cuando éstas son  
10 mezcladas en común con agua, con un agente emulsionante y con KOH, y a continuación son calentadas a 180 °C en el reactor. El aislamiento de ceras ionoméricas no se describe en el documento US-A, ni tampoco sus propiedades físicas, sino que el documento US-A describe solamente el hecho de que la emulsión se aplica como un revestimiento sobre un vidrio negro y allí forma una película transparente, que posee un brillo excelente.

15 Son objeto del invento unas ceras ionoméricas con una viscosidad en estado fundido, medida a 140 °C, más pequeña que 5.000 mPa.s, y con un punto de goteo o de reblandecimiento situado en el intervalo de 70 a 135 °C, que contienen unas ceras polietilénicas o de Fischer-Tropsch funcionalizadas mediante un injerto por radicales con ácidos carboxílicos insaturados en alfa, beta o con derivados de éstos y a continuación saponificadas, cuya característica distintiva se ha de ver en el hecho de que por lo menos un 30 % de los grupos funcionales contenidos  
20 en la cera funcionalizada están saponificados.

Las ceras ionoméricas se preparan a partir de ceras funcionalizadas mediante reacción de éstas con compuestos metálicos, habiéndose obtenido las ceras funcionalizadas mediante un injerto por radicales de ceras polietilénicas o de Fischer-Tropsch no funcionalizadas, con ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  o con derivados de éstos.

25 Unos polietilenos o respectivamente unas ceras polietilénicas que contienen grupos carboxilo, son accesibles, aparte de por una degradación oxidativa de polietilenos, mediante una copolimerización de etileno con ácidos insaturados o mediante un injerto de ácidos insaturados en polímeros de etileno. Mientras que en el caso de la copolimerización, el ácido carboxílico insaturado se incorpora en la cadena principal de la molécula del polímero, en el caso del injerto, la molécula de ácido aparece como una cadena lateral. El injerto de ácido acrílico sobre una cera polietilénica se conoce, por ejemplo, a partir del documento de patente japonesa JP 08 - 269 140.  
30

Por el concepto de "las ceras utilizadas como base del injerto", mediando deslinde de un polietileno del tipo de material sintético, se entienden unos materiales con unos bajos grados medios de polimerización o con unas bajas longitudes medias de cadenas. Éstos/as dan lugar, por su parte, a unas bajas viscosidades en estado fundido, que en el caso de las ceras, medidas a 140 °C, se sitúan típicamente en el intervalo de 5 a 5.000 mPa.s, y en el caso de los materiales sintéticos de polietilenos, por el contrario, se sitúan por regla general por encima de 1.000 Pa.s. Las propiedades físicas de las ceras se diferencian manifiestamente de las de los materiales sintéticos de polietilenos.  
35

40 Las ceras polietilénicas se pueden preparar mediante una degradación térmica de materiales sintéticos de polietilenos ramificados o sin ramificar, o en el proceso de estructuración mediante una polimerización directa de etileno. Como procedimientos de polimerización entran en cuestión, por ejemplo, las técnicas por radicales, haciéndose reaccionar el etileno a altas presiones y temperaturas para dar unas ceras ramificadas en mayor o menor grado; junto a éstos, son habituales unos procedimientos, en los cuales el etileno, eventualmente mediando  
45 adición de unos comonomeros, se polimerizan con ayuda de catalizadores orgánicos metálicos, por ejemplo, catalizadores de Ziegler o de metalocenos, para dar ceras sin ramificar o ramificadas. Unos métodos correspondientes para la preparación de ceras a base de homo- y copolímeros de etileno se describen, por ejemplo, en la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (enciclopedia de Ullmann de la química industrial), 5<sup>a</sup>  
50 edición, tomo A 28, Weinheim 1996, en los capítulos 6.1.1/6.1.2. (Polimerización a alta presión), en el capítulo 6.1.2 (Polimerización de Ziegler-Natta, polimerización con catalizadores de metalocenos) así como en el capítulo 6.1.4. (Degradación térmica). La preparación de ceras poliolefínicas con ayuda de catalizadores de metalocenos la describen en especial p.ej. también los documentos EP 0 321 852, EP 0 384 264, EP 0 571 882 y EP 0 890 584.

55 Como ceras polietilénicas se pueden utilizar además también las porciones de cadena más corta que resultan como un producto secundario al realizar la preparación de un material sintético de polietileno según el procedimiento de Ziegler, siempre y cuando que éstas correspondan al cuadro de propiedades de las ceras polietilénicas.

60 Como ceras polietilénicas se adecuan tanto los homopolímeros del etileno como también sus copolímeros con una o varias 1-olefina(s)  $R-CH=CH_2$ , en donde **R** significa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 20 átomos de C. El contenido de comonomeros se puede situar en este caso entre 0,1 y 49 % en peso.

Además, como base del injerto se pueden emplear también unos hidrocarburos de tipo ceroso, obtenidos según el procedimiento de Fischer-Tropsch, es decir mediante una reacción catalítica de óxido de carbono con hidrógeno ("Parafinas de Fischer-Tropsch", véase a este respecto la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>a</sup>

edición, tomo A 28, Weinheim 1996, capítulo 5). Estas ceras presentan unas bajas viscosidades en estado fundido (por debajo de 20 mPa.s, medidas a 140 °C).

5 Como materiales de partida para el injerto se prefieren unas ceras polietilénicas obtenidas mediante una polimerización directa, de manera especialmente preferida aquellas que habían sido preparadas con ayuda de catalizadores de Ziegler o de metallocenos. Se prefieren igualmente unas parafinas de Fischer-Tropsch.

10 Como monómero para el injerto entran en cuestión ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$ , tanto mono- como también pluribásicos. Unos ácidos monobásicos adecuados son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico o ácido crotónico. Ejemplos de ácidos pluribásicos son ácido maleico o ácido fumárico. Los ácidos se pueden emplear tanto individualmente como también varios de ellos en una mezcla. Junto a los ácidos libres, se pueden utilizar también sus derivados, siempre y cuando que los productos de injerto resultantes se puedan convertir químicamente a continuación en ionómeros. Entre tales derivados se cuentan p.ej. ésteres, por ejemplo ésteres del ácido acrílico, tales como el acrilato de metilo, o anhídridos, por ejemplo, el anhídrido de ácido maleico.

15 Unos componentes preferidos del injerto son los ácidos acrílico y metacrílico, de manera especialmente preferida el ácido acrílico.

20 Los ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  se utilizan para la reacción de injerto en unas proporciones de 0,1 a 60 % en peso, referidas a la cera no funcionalizada empleada. El injerto se inicia por regla general con ayuda de un agente iniciador por radicales, de manera preferida un compuesto peroxídico orgánico, p.ej. un hidroperóxido de alquilo, un peróxido de dialquilo o diarilo o un éster peroxídico. La reacción de injerto se puede llevar a cabo en solución o en la masa fundida, a unas temperaturas, que están adaptadas a la característica de descomposición del peróxido. Se prefiere la reacción en la masa fundida.

25 La preparación de los ionómeros de polietilenos se efectúa fundamentalmente de tal manera que la cera polietilénica obtenida mediante injerto con ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  o con derivados de éstos, se trata en el estado líquido fundido o en solución, de manera preferida en la masa fundida, con un compuesto metálico, que convierte químicamente a las funciones de ácidos o respectivamente de equivalentes a ácidos que están presentes en la cera, de manera parcial o total en funciones de carboxilato. Los compuestos metálicos utilizados contienen unos metales preferentemente de los grupos IA, IIA, IIIA, IIB y VIIIB del sistema periódico de los elementos químicos, de manera especialmente preferida metales alcalinos y alcalino-térreos así como zinc. Como compuestos metálicos entran en cuestión por lo general los que se pueden hacer reaccionar con funciones de ácidos o de equivalentes a ácidos para dar carboxilatos metálicos, p.ej. hidróxidos u óxidos. También se pueden emplear unos compuestos metálicos con carácter salino, en particular sales de ácidos volátiles. Sin embargo, se prefieren los hidróxidos y/u óxidos. Como

30 ejemplos de compuestos metálicos se han de citar un hidróxido de sodio o potasio, un óxido o hidróxido de calcio o magnesio, hidróxido de aluminio, y además un óxido o hidróxido de zinc. En un procedimiento preferido de preparación, la masa fundida de la cera de ácido se dispone previamente y el compuesto metálico, como tal o disuelto o dispersado en agua, se introduce en la masa fundida de la cera mediando agitación. El agua añadida así como un agua de reacción eventualmente resultante se pueden eliminar durante la reacción, o a continuación de ésta, mediante destilación a la presión normal o a una depresión y/o mediante una corriente de gas, de manera preferida una corriente de gas inerte. La reacción se puede efectuar fundamentalmente de manera discontinua o continua.

45 La relación cuantitativa entre el compuesto metálico empleado y la cera polietilénica funcionalizada empleada se escoge de tal manera que se alcance un grado de saponificación de por lo menos 30 %, de manera preferida de por lo menos 50 %, de manera especialmente preferida de por lo menos 70 %. Se prefieren muy especialmente unos grados de saponificación comprendidos entre 80 y 100 %. El grado de saponificación indica qué proporción estequiométrica porcentual del ácido o de los equivalentes a ácido originalmente presentes se había hecho reaccionar para dar el carboxilato.

50 La magnitud de la formación del carboxilato se puede vigilar, por ejemplo, durante la reacción mediante determinación del índice de acidez o mediante espectroscopía de IR, o respectivamente puede comprobar en el producto final.

55 Las ceras ionoméricas conformes al invento tienen unas viscosidades en estado fundido, medidas a 140 °C, más pequeñas que 5.000, de manera especialmente preferida más pequeñas que 1.000 mPa.s. Sus puntos de goteo se sitúan entre 70 y 135 °C, de manera preferida entre 90 y 130 °C.

60 Las ceras ionoméricas se pueden elaborar mediante atomización o molienda para dar unos polvos y también se pueden emplear en esta forma, cuando esto sea necesario o ventajoso desde el punto de vista de la técnica de aplicaciones. Debido a su alta dureza y fragilidad, ellas son adecuadas de manera especial para la molienda, por ejemplo, en molinos de chorros o molinos mecánicos. En el caso de existir una suficiente fragilidad se pueden alcanzar unos tamaños extremadamente pequeños de partículas, por ejemplo, unos valores de  $d_{50}$  de  $< 8 \mu\text{m}$ .

El valor de d50 expresa en este caso que un 50 % de las partículas tienen un tamaño situado por debajo del respectivo valor. Las ceras ionoméricas se pueden utilizar también en una forma arbitrariamente más gruesa, por ejemplo, como un granulado.

5 Las ceras ionoméricas se pueden emplear p.ej. como agentes dispersivos pigmentarios al realizar la tinción en masa de materiales sintéticos termoplásticos con pigmentos orgánicos o inorgánicos, como agentes de nucleación para la influencia sobre el comportamiento de cristalización y la morfología de materiales sintéticos termoplásticos así como en calidad de aditivos activos antiestáticamente (que son eficaces permanentemente o migradores). Ellas se adecuan como agentes de deslizamiento y de separación para la elaboración de materiales sintéticos y se pueden  
10 elaborar para dar dispersiones acuosas o que contienen disolventes, destinadas a usos para cuidados y aseo o técnicos. Ellas se pueden utilizar además como aditivos de protección contra el deslustramiento y el refregue para barnices y para la optimización de la estabilidad mecánica y de las propiedades de deslizamiento (en inglés slip) de películas de tintas de impresión.

#### 15 **Ejemplos:**

El invento se ilustrará más detalladamente con ayuda de los siguientes Ejemplos de realización.

20 Las viscosidades en estado fundido se determinaron según la norma DIN 51562 con un viscosímetro de rotación, los puntos de goteo o respectivamente de reblandecimiento se determinaron según la norma DIN 51801/2 o respectivamente DIN EN 1427, y los índices de acidez se determinaron según la norma DIN 53402. Las mediciones por espectroscopía de IR se llevaron a cabo mediando utilización del aparato Vector 22 (Bruker).

#### 25 **Ejemplos 1-17**

Preparación de las ceras injertadas con ácidos carboxílicos insaturados en  $\alpha$ ,  $\beta$  ("ácidos cerosos")

30 En cada caso 2.500 g de las ceras no funcionalizadas, expuestas en la Tabla 1, columna 2, se fundieron en un equipo de vidrio provisto de un mecanismo agitador, un termómetro interno y un puente de destilación, mediando cubrimiento con nitrógeno. A una temperatura de 140 °C se añadieron dosificadamente de manera continua mediando agitación, en el transcurso de 3 h, desde un embudo de dosificación, el ácido insaturado en  $\alpha$ ,  $\beta$  expuesto en la columna 3, y, al mismo tiempo, desde un segundo embudo de goteo, se efectuó la adición continua de 25,0 g de peróxido de di-terc.-butilo. Después del final de la adición dosificada se aumentó la temperatura a 160 °C y se dejó reaccionar posteriormente durante 1 h. A continuación, se aplicó un vacío (de aproximadamente 30 mbar) y se  
35 separaron por destilación las porciones volátiles. Después de aproximadamente 30 min se descomprimió hasta la presión normal mediante introducción de nitrógeno. La viscosidad en estado fundido y el índice de acidez de los ácidos cerosos resultantes se enumeran en las columnas 5 y 6.

40 Como materiales de partida se emplearon las siguientes ceras:

Licocene® PE 4201, Licocene® PE 5301: ceras de homopolímeros de etileno, preparadas con catalizadores de metallocenos, producto comercial de la entidad Clariant Produkte (Alemania) GmbH;

45 Licowax® PE 130: cera de un homopolímero de etileno, preparada con un catalizador de Ziegler, producto comercial de la entidad Clariant Produkte (Alemania) GmbH;

Sasolwax H1: parafina de Fischer-Tropsch, producto comercial de la entidad Sasolwax.

50 Conversión química de los ácidos cerosos para dar ceras ionoméricas

55 En cada caso 2.500 g de las ceras funcionalizadas, obtenidas mediante un injerto, se fundieron en un equipo de vidrio provisto de un mecanismo agitador, un termómetro interno y un puente de destilación, mediando cubrimiento con nitrógeno. A una temperatura de 160 °C se introdujo en porciones mediando agitación eficaz en el transcurso de 15 min, el hidróxido de metal alcalino o alcalino-térreo mencionado en la Tabla 1, columna 7, en una forma pulverulenta, en la relación de equivalentes indicada en la columna 8. Se agitó todavía durante 30 min a 165 °C. A continuación, para realizar la desecación, se aplicó un vacío, hasta que la masa fundida estuvo exenta de burbujas. Las propiedades de las ceras ionoméricas resultantes se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ej.	Materia prima de la cera	Preparación/ propiedades del ácido ceroso				Preparación de la cera ionomérica			Propiedades de la cera ionomérica	
		Componente ácido	Cantidad empleada del componente ácido (% en peso) <sup>1)</sup>	Viscosidad/ a 140 °C (mPa · s)	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Base	Relación de equivalentes base : ácido ceroso	Viscosidad/ a 140 °C (mPa.s)	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Punto de goteo (°C)
1	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	7,5	106	51	KOH	1,00	120	2	120
2	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	10	107	67	KOH	0,95	233	2	120
3	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	15	93	95	KOH	0,95	174	3	121
4	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	20	130	128	KOH	0,95	217	7	122
5	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	10	107	67	NaOH	0,95	159	3	119
6	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	20	104	124	NaOH	0,95	222	3	120
7	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	10	107	67	LiOH	0,95	124	9	119
8	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	10	107	67	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,95	155	6	121
9	Licocene® PE 4201	ácido acrílico	10	107	67	ZnO	0,95	134	-	121
10	Licocene® PE 4201	ácido metacrílico	10	108	50	KOH	0,95	109	4	123
11	Licowax® PE 130	ácido acrílico	10	908	63	KOH	0,95	1.289	4	123
12	Licowax® PE 130	ácido metacrílico	10	852	57	KOH	0,95	920	2	124
13	Licocene® PE 5301	ácido acrílico	10	397	65	KOH	0,95	1.025	7	123
14	Licocene® PE 5301	ácido metacrílico	10	660	51	KOH	0,95	710	6	123
15	cera de copolímero de etileno y propileno	ácido acrílico	10	410	65	KOH	0,95	590	3	122
16	Sasolwax H1	ácido acrílico	10	11	68	KOH	0,95	11	4	110
17	Sasolwax H1	ácido acrílico	20	14	118	KOH	0,95	17	8	111

<sup>1)</sup> referido a la materia prima de la cera empleada

<sup>2)</sup> preparada con un catalizador de metaloceno de acuerdo con el documento EPS 0571882, Ejemplo 11, viscosidad en estado fundido/a 140 °C y 260 mPa.s.

- 5 Las ceras ionoméricas preparadas tienen, de manera correspondiente a su alto grado de saponificación, unos bajos índices de acidez situados por debajo de 10 mg de KOH/g, predominantemente por debajo de 5 mg de KOH/g. En los espectros de IR no se puede reconocer ninguna señal de absorción o solamente se pueden reconocer unas pequeñas señales de absorción en la región del grupo carbonilo del ácido (aproximadamente 1.700-1.710  $\text{cm}^{-1}$ ), pero se pueden reconocer unas intensas bandas de carboxilato en la región de 1.610-1.550 o respectivamente de 1.420-1.300  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **Ejemplos V1 y V2 (Ejemplos comparativos)**

- 10 Mediando aplicación de la prescripción antes mencionada para la conversión química de un ácido ceroso para dar una cera ionomérica, la cera A-C 540 (producto comercial de la entidad Honeywell), preparada mediante copolimerización de etileno con ácido acrílico, se hizo reaccionar con hidróxido de potasio en la relación de equivalentes de KOH : ácido ceroso = 0,375. La cera empleada tenía un índice de acidez de 41 mg de KOH/g y una
- 15 viscosidad en estado fundido, medida a 140 °C, de 486 mPa.s, la cera ionomérica resultante mostró un índice de acidez de 26 mg de KOH/g y una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 3.390 mPa.s. En el caso del empleo de 0,50 equivalentes de KOH, referidos al ácido ceroso, la viscosidad de la masa fundida, después de un breve período de tiempo era tan alta que el agitador tuvo que ser desconectado.
- 20 Un ensayo análogo con la cera A-C 580 (que asimismo es un copolímero de etileno y ácido acrílico, producto comercial de la entidad Honeywell, índice de acidez 76 mg de KOH/g), viscosidad a 140 °C, 672 mPa.s), que se llevó a cabo con un empleo de hidróxido de potasio de 0,375 equivalentes por cada equivalente del ácido ceroso, proporcionó un producto ionómero con un índice de acidez de 45 mg de KOH/g y una viscosidad a 140 °C de 4.634 mPa.s.
- 25 Los ensayos comparativos ponen de manifiesto que la saponificación de unos ácidos cerosos, que se habían preparado mediante copolimerización de etileno y ácido acrílico, ya en el caso de unos grados de saponificación comparativamente bajos conduce a unos productos ionómeros altamente viscosos, que ya no son manipulables en los usuales procedimientos de agitación.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Ceras ionoméricas con una viscosidad en estado fundido, medida a 140 °C, más pequeña que 5.000 mPa·s y un punto de goteo o de reblandecimiento situado en el intervalo de 70 a 135 °C, que contienen unas ceras polietilénicas o de Fischer-Tropsch funcionalizadas con ácidos carboxílicos insaturados en alfa, beta o con derivados de éstos mediante un injerto por radicales y a continuación saponificadas, caracterizadas porque por lo menos un 30 % de los grupos funcionales contenidos en la cera funcionalizada, están saponificados.
- 10 2. Procedimiento para la preparación de ceras ionoméricas de acuerdo con la reivindicación 1 mediante reacción de ceras polietilénicas o de Fischer-Tropsch funcionalizadas con compuestos de óxidos y/o hidróxidos de metales, realizándose que como metales se utilizan metales alcalinos, alcalino-térreos, zinc o aluminio.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque las ceras poliméricas no funcionalizadas se habían preparado mediante polimerización con ayuda de catalizadores de Ziegler o de metalocenos.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque las ceras polietilénicas no funcionalizadas son homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con una o varias 1-olefina(s) de la fórmula  $R-CH=CH_2$ , en la que **R** significa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 20 átomos de C, y el contenido de etileno se sitúa en el intervalo de 0,1 a 49 % en peso.
- 25 5. Utilización de una cera ionomérica de acuerdo con la reivindicación 1 como agente dispersivo, como agente de nucleación, como agente de deslizamiento o de separación en la elaboración de materiales sintéticos, como agente de protección contra el deslustramiento o el refriegue para barnices, o como aditivo en el caso de la producción de películas de tintas de impresión.
6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque la cera ionomérica se utiliza como un polvo con unos valores de  $d_{50}$  más pequeños que 8  $\mu\text{m}$ .