

AÑO 1959

Expediente núm.



247696

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCIÓN**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de **MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica**, de nacionalidad
italiana domiciliado en **Milán (Italia)**

calle de **Via. F. Turati** núm. **18**

por:

« **PERFECCIONAMIENTOS EN LA CLOROSULFONACION Y CLORACION DE CO-
POLIMEROS Y/U HOMOPOLIMEROS DE ALFA-OLEFINAS** »

Nº 12219

Agente Sr. **JAIMÉ ISERN MIRALLES**



247696

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA CLOROSULFONACION Y CLORACION DE COPOLIMEROS Y/U HOMOPOLIMEROS DE ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, núm. 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la clorosulfonación y cloración de polímeros y copolímeros de alfa-olefinas.

5. En las memorias de patentes y/o solicitudes de patentes anteriores hemos descrito procedimientos para la producción de poliolefinas que han sido preparadas utilizando catalizadores particulares (catalizadores estereoespecíficos) y bajo condiciones operativas particulares (baja presión).

10. En otra solicitud, No. 581 418, se hace referencia a las notables ventajas de un nuevo procedimiento para la preparación de copolímeros en el cual, operando a bajas temperatu-

247696⁴ MAR



5. ras (entre -10 y -100°C) a fin de tener el etileno disuelto en propileno líquido en el autoclave de polimerización sin ayuda de disolventes adicionales, y utilizando catalizadores obtenidos de derivados alquílicos de metales de los grupos I, II o III de la Tabla Periódica (por ejemplo trialkil-aluminios o halogenuros de alkil-aluminio) y de compuestos líquidos de metales de transición de los grupos IV a VI (por ejemplo tetracloruro de vanadio o titanio u oxiclорuro de vanadio) se obtiene altos rendimientos en polímeros secos.
10. Este procedimiento permite efectuar una reducción substancial en la cantidad de catalizador utilizado, de modo que los polímeros resultantes en la práctica contienen tan sólo trazas de metal; así pueden ser sometidos directamente a clorosulfonación o cloración sin ningún lavado intermedio. Además,
15. los polímeros que son obtenidos directamente en estado seco mediante polimerización en frío en la que el monómero propilénico actúa como disolvente y es eliminado por destilación rápida, son extremadamente esponjosos y absorberán con facilidad los gases.
20. Un objeto de la presente invención es el proporcionar un método de clorosulfonar y clorar copolímeros que han sido obtenidos según se ha descrito anteriormente, y/o de polímeros obtenidos de alfa-olefinas, particularmente polipropileno, en los que las fases de disolución y de la sucesiva precipitación del producto así como la necesidad de recuperar el disolvente son eliminadas.
25. La invención proporciona un método de clorar polímeros y/o copolímeros de alfa-olefinas, el cual comprende el hacer reaccionar estos materiales en forma pulverulenta o granular seca con cloro gaseoso a una temperatura de 0 a 100°C .
30. La invención proporciona ulteriormente una modificación de dicho método para la clorosulfonación de polímeros y/o co-

4 MAR



247696

polímeros de alfa-olefinas, en el que se emplea una mezcla gaseosa de cloro y dióxido de azufre.

5. La cantidad de gas y la relación de alimentación de cloro/dióxido de azufre puede variar dentro de amplios límites según la cantidad de cloro y azufre que se desea en el producto terminado.

Preferiblemente el tratamiento es efectuado en presencia de luz.

10. La clorosulfonación o cloración en seco puede ser efectuada por distintos métodos; por ejemplo, el copolímero y/o el homopolímero pueden ser agitados en recipientes calentados (o enfriados), preferiblemente iluminados, y luego expuestos a la acción de la mezcla gaseosa o del cloro, los cuales pueden ser precalentados. La reacción puede, además, ser llevada a

15. cabo haciendo que el copolímero y/o el homopolímero fluyan a contracorriente con los gases, pudiendo efectuarse el movimiento de la masa polimérica por un dispositivo mecánico tal como un tornillo o similar. Alternativamente, se puede emplear un sistema de lecho fluido, lo cual es particularmente adecuado

20. para la clorosulfonación o cloración de copolímeros y homopolímeros finamente granulados o pulverulentos.

25. De acuerdo con una característica ulterior de la invención, después de la reacción los gases pueden ser reciclados, eliminándose primero el ácido clorhídrico que se ha generado. Este reciclado, no obstante, únicamente es posible en tanto que el contenido en ácido clorhídrico no exceda de ciertos límites, más allá de lo cual sería detrimental para cualquier reacción ulterior.

30. Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.



247696

E J E M P L O 1.

5. En un frasco de vidrio de 1 litro, se agita vigorosamente y calienta hasta 50°C, 50 g de un copolímero de etileno-propileno que contiene 50% (en moles) de etileno. Entonces se introduce una mezcla gaseosa consistente en 30 litros/hora de cloro y 25 litros/hora de dióxido de azufre. El frasco es iluminado durante 90 minutos por una lámpara de incandescencia de 300 W.

10. El producto obtenido contiene 12.9% de cloro y 2.8% de azufre. Entonces es sometido a la vulcanización, utilizando la siguiente mezcla vulcanizante:

	MgO	10% en peso del polímero
	PbO	20% en peso del polímero
	Staybelyte	2.5% en peso del polímero
15.	Eveite	1% en peso del polímero

La vulcanización es llevada a cabo durante 15 minutos a 160°C. Los ensayos mecánicos efectuados sobre el producto vulcanizado dan los siguientes resultados:

	Alargamiento a la rotura	600%
20.	Resistencia a la tracción	200 kg/cm ²
	Módulo elástico a 100%	20 kg/cm ²
	Alargamiento permanente a 200%	13 %

25. Al efectuar la clorosulfonación bajo idénticas condiciones pero sin luz, la reacción requiere aproximadamente cuatro veces más tiempo.

E J E M P L O 2.

En un frasco de vidrio de 1 litro se agita fuertemente, 35 g de un copolímero de etileno-propileno obtenido por polimerización en frío, y luego se calienta hasta 55°C sometiéndolo,



247696

mientras es expuesto a la luz de una lámpara incandescente de 300 W a una corriente de cloro gaseoso (30 litros/hora) y dióxido de azufre (25 litros/hora) durante 90 minutos.

5. El producto obtenido contiene 8.7% de cloro y 2.2% de azufre. Utilizando la mezcla facilitada en el ejemplo 1, el producto es vulcanizado a 160°C durante 15 minutos. El producto vulcanizado tiene las siguientes características mecánicas:

	Resistencia a la tracción	100 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	450 %
10.	Módulo a 100%	14 kg/cm ²
	Alargamiento permanente a 200%	15 %

E J E M P L O 3.

15. En un frasco de vidrio de 1 litro, se agita fuertemente 55 g de polibuteno, luego es calentado hasta 55°C y sometido, bajo la luz de una lámpara incandescente de 300 W a una corriente de cloro gaseoso (29 litros/hora) y dióxido de azufre durante 90 minutos. El producto obtenido, que contiene 5.1% de cloro y 1.95% de azufre es vulcanizado por el método descrito en el ejemplo 1.

20. E J E M P L O 4.

25. Operando con un sistema de lecho fluyente, se clorosulfona polipropileno por reacción entre 100 g del polímero y una corriente gaseosa que consiste en cloro (50 litros/hora) y dióxido de azufre (25 litros/hora), a 55°C y bajo la luz de una lámpara incandescente de 300 W. La duración del proceso es de 90 minutos; el producto obtenido, que contiene 10.4% de cloro y 1.3% de azufre, es vulcanizado tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

E J E M P L O 5.

30. En un frasco de vidrio de 1 litro se agita vigorosamen-



247696

te y calienta a 35°C, 80 g de copolímero de etileno-propileno (que contiene 50% de etileno en moles). Entonces se introduce cloro gaseoso a una razón de flujo de 30 litros por hora. El aparato es expuesto a la luz de una lámpara incandescente de 300 W durante tres horas.

El producto obtenido, que presenta un contenido en cloro de 7.8% es vulcanizado a 130°C durante 30 minutos, empleando la siguiente mezcla vulcanizante:

	ácido esteárico	2%
10.	ZnO	6%
	Cosmos HAF	30% (negro de carbón)
	tetrona	8% (tetrasulfuro de dipentametileno-tiuram)

Los ensayos mecánicos llevados a cabo sobre el producto vulcanizado dan los siguientes resultados:

15.	Alargamiento a la rotura	500%
	Resistencia a la tracción	220 kg/cm ²
	Módulo elástico a 100%	19 kg/cm ²
	Alargamiento permanente a 200%	11% .

E J E M P L O 6.

20. En un frasco de vidrio de 1 litro se agita vigorosamente 80 g de copolímero de etileno-propileno obtenido por el procedimiento de polimerización en frío, se calienta a 35°C y luego somete a una corriente de cloro (30 litros por hora) durante 6 horas bajo la luz de una lámpara incandescente de 300 W. El producto, que tiene un contenido en cloro de 9% es sometido a vulcanización empleando la mezcla siguiente:

	ZnO	10%
	MgO	10%
	Resina epoxídica 1001	2.5%
30.	Acido esteárico	2%

4 MAR.



247696

Eveito M	1% (2-mercaptobenzotiazona)
Eveite 4 MT	3% (disulfuro de tetrametiltiuram)
Azufre	3%
2246	1% (2,2'-metilen-bis-4-metil-6-butilfenol terciario).

5. Los ensayos mecánicos llevados a cabo sobre el producto vulcanizado dan los siguientes resultados

Alargamiento a la rotura	500 %
Resistencia a la tracción	100 kg/cm ²
Módulo elástico a 100%	11 kg/cm ²

10. Alargamiento permanente a 200% 13% .

E J E M P L O 7.

15. En un frasco de vidrio de 1 litro se agita vigorosamente 80 g de copolímero de etileno-propileno obtenido de acuerdo con el procedimiento de polimerización en frío (esto es en ausencia de ningún disolvente), y luego calentados a 35°C mientras se los expone a la luz de una lámpara incandescente de 300 W, introduciendo una corriente de cloro a una velocidad de flujo de 30 litros por hora.

20. El producto obtenido, que contiene 5.4% de Cl₂ es vulcanizado como se describe en el Ejemplo 5.

Los ensayos mecánicos dan los siguientes resultados:

Alargamiento a la rotura	530%
Resistencia a la tracción	225 kg/cm ²
Módulo elástico a 100%	16 kg/cm ²

25. Alargamiento permanente a 200% 8%



247696

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 3.324, depositada el día 5 de marzo de 1.958:

5. 1. Perfeccionamientos en la clorosulfonación y cloración de copolímeros y/u homopolímeros de alfa-olefinas, particularmente de copolímeros obtenidos directamente en estado de alta porosidad por un procedimiento de polimerización seca llevada a cabo en frío, esto es, a temperaturas comprendidas entre -10 y -100°C en condiciones tales que el etileno es disuelto en
10. propileno líquido en el autoclave de polimerización, en ausencia de todo disolvente extraño, utilizando catalizadores obtenibles de derivados alquílicos de metales de los grupos I a III y de compuestos líquidos de metales de transición de los grupos
15. IV a VI, c a r a c t e r i z a d o s por el hecho de que los copolímeros y/o polímeros sólidos, tanto a trozos, en forma granular o pulverulentos son hechos reaccionar a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C con una mezcla de cloro y dióxido de azufre, o cloro sólo en ausencia de todo disolvente u otro líquido auxiliar, estando el recipiente reaccional
20. provisto de un dispositivo agitador para los polímeros sólidos, y preferiblemente alumbrado.
25. 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que la operación es llevada a cabo continuamente en un sistema de lecho fluido, siendo el polímero movido a contracorriente con respecto a los gases de



4 MAR

247696

reacción.

3. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados por el hecho de que tiene lugar un reciclado de gas después de la eliminación del ácido clorhídrico generado durante la primera reacción.
5. Perfeccionamientos en la clorosulfonación y cloración de copolímeros y/u homopolímeros de alfa-olefinas. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 10.

Madrid, a 4 de Marzo de 1.959.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p. a.

JAMES ISEBURN MIRALLES
P. E.

tr:mo
mr/m.m.