

251668



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS SOLUBLES DE CLORURACION DEL POLIPROPILENO Y DE COPOLIMEROS DE ETILENO/PROPILENO".

Memoria descriptiva

Se ha comprobado que los polipropilenos y copolímeros de etileno/propileno isotácticos - estos últimos preferiblemente con una proporción mínima de propileno del 10% - no sólo pueden ser clorurados de manera económica, de modo heterogéneo y en forma suspendida en hidrocarburos halogénicos de bajo punto de ebullición, inertes en las condiciones de reacción, como bromo triclorometano, tetracloretano y fluoroclorretanos, y preferiblemente tetracloruro de carbono, a menos de 110 - 115° y convenientemente a no menos de 40°, sino que además, después de absorber cuando menos un 25% en peso -



251668

por ejemplo más del 35% en peso o preferiblemente más del 45% en peso - de cloro, conducen a la obtención de soluciones de resinas para lacas de excelentes propiedades, que forman películas perfectamente claras de excelentes propiedades mecánicas.

15 Hasta aquí, no pudieron obtenerse resinas para lacas de propiedades tan buenas a base de productos de cloruración de poliolefinas. También es sin más posible trabajar en disolventes no completamente inertes, como por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tricloretoano, tetracloretileno o tricloretileno,

20 siempre que los productos de la reacción no empeoren la calidad de los polímeros clorurados o puedan ser eliminados con facilidad. Además, la posible evitación de elevadas temperaturas en cada fase de la cloruración - debido a la supresión que es por consiguiente posible de todo empleo de presión - constituye

25 naturalmente una notable simplificación del procedimiento y reduce la tendencia a cambiar color de los polipropilenos clorurados. Como polímeros más interesantes desde el punto de vista técnico son de considerar los que tienen valores  $\eta_{red}$ , de 3-20; sin embargo, pueden eventualmente emplearse también productos

30 de valores  $\eta_{red}$  más bajos o más altos.

El valor  $\eta_{red}$  es determinado con una solución al 0,1% del polímero en decahidronaftalina a 135± C, en el viscosímetro de Ostwald, calculándose con la ecuación

$$\eta_{red} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

35 siendo  $\eta$  = viscosidad de la solución

$\eta_0$  = viscosidad del disolvente

c = concentración de la solución en %.



251668

40 En cuanto a la calificación, esta reducida viscosidad posee, para polietilenos de baja presión, un valor considerablemente superior que para polietilenos de alta presión (Angewandte Chemie 67 548, (1955); Harro Hagen: Polyäthylen und andere Polyolefine, pág. 15, 50; Verlag Brunke Garrels, Hamburg, 1. Auflage 1958.

45 Una forma de realización preferida de la invención consiste en suspender en tetracloruro de carbono polipropileno y/o copolímeros de propileno-etileno y alimentar a temperatura de reflujo y eventualmente a presión aumentada, pero a menos de 115º C, y mezclando intimamente cloro gaseoso. El polipropileno y respectivamente los mencionados copolímeros se van disolviendo progresivamente al avanzar la cloruración. Cuando los polí-  
50 meros han alcanzado un contenido de cloro del 25-40%, la suspensión se transforma en una solución clara.

Tanto desde el punto de vista técnico del procedimiento como económico, la cloruración resulta particularmente ventajosa si los mencionados polímeros son sometidos a cloruración preliminar en ausencia de medios orgánicos de suspensión en fase heterogénea, especialmente en presencia de agua o de soluciones de electrólitos hasta el 65%, pero convenientemente hasta un mínimo del 20% y preferiblemente un 35-50%, a temperaturas de 20-  
55 160º C. y preferiblemente de 80-90º C., pero en todo caso inferiores al punto de ablandamiento. Los productos de cloruración así obtenidos, insolubles en la mayoría de los casos o débilmente hinchables, pero eventualmente también solubles, son tratados luego ulteriormente con cloro gaseoso según la invención como  
60 se indica anteriormente, hasta un contenido del 25-65%, habiendo resultado particularmente valiosos productos con un contenido



251668

de cloro del 45-60%: según los fines de aplicación, pueden sin embargo alcanzarse contenidos de cloro incluso superiores. Eventualmente pueden utilizarse también polipropilenos, y respectivamente sus copolímeros de etileno, sometidos a cloruración preliminar de otra manera, por ejemplo análogamente al procedimiento para la cloruración de polietileno (Patente belga 593.466).

Según el procedimiento de la invención, se trabaja por ejemplo con contenidos de materia sólida del 2-5%, y preferiblemente del 10-25%, pero son perfectamente posibles incluso concentraciones superiores, especialmente cuando se empleen productos sometidos a cloruración preliminar superior.

Naturalmente, ambas formas de ejecución de la cloruración pueden ser ampliamente modificadas, en lo que concierne la aceleración de la reacción, mediante irradiación UV, trabajando a presión elevada o añadiendo peróxidos u otros formadores de radicales, así como también es posible, de acuerdo con medidas en sí conocidas, hacer continuo el procedimiento y estabilizar los productos acabados. Como estabilizadores son de considerar, por ejemplo, las aminas, las carbamidas, como la urea y sus productos de sustitución, los compuestos epóxido de alto y bajo peso molecular, como óxido de fenoxipropano, productos de polimerización del éter difenilolpropandiglicídico, estabilizadores de estaño como los compuestos de estaño dialquílicos, trialquílicos, diacíclicos y respectivamente triacíclicos, por ejemplo los lauratos. Los productos de cloruración pueden ser liberados de disolvente por el procedimiento de rociado, eventualmente previa filtración con medios filtrantes inorgánicos, como tierra de infusorios. Para su transformación en otros di-



251668

100 solventes de uso corriente, por ejemplo, en la industria de las lacas puede evitarse naturalmente el secado mediante disolución y precipitación, por ejemplo por destilación del disolvente empleado en la cloruración y sucesiva adición de otro disolvente de más elevado punto de ebullición como xilol, toluol, acetato de butilo, ciclohexanona.

105 Las soluciones claras e incoloras así obtenidas son adecuadas - eventualmente previa adición de materias corrientemente utilizables como plastificantes, como por ejemplo tricresilfosfato, ftalato de dibutilo y de dioctilo, cresiléster de ácidos parafinosulfónicos o cloroparafina - prevalentemente como resinas para lacas y también como medios de revestimiento y como componentes formadores de laca y fijadores, para revestimientos y respectivamente pinturas de gran brillo resistentes al fuego, 110 hidrófugos, resistentes a los ácidos y a los álcalis, es decir resistentes a la corrosión y exentos de poros, cuyas propiedades mecánicas pueden ser adaptadas a las necesidades de cada caso variando el contenido de cloro. Al secar las soluciones ceden rápidamente el disolvente y los productos obtenidos poseen una buena capacidad de adherencia incluso a superficies metálicas lisas. 115 También es posible, dentro de amplios límites, su empleo como medio de impregnación de papel y tejidos, así como para la aplicación en capa de otros cuerpos de elevado peso molecular, debido a las mencionadas propiedades. Otro campo de aplicación es el del empleo como material compactado, por ejemplo en forma de placas 120 prensadas.

#### Ejemplo 1

125 En una suspensión caliente de 80 - 85<sup>o</sup> C. de 800 g de polipropileno cristalino  $\eta$  red. 8,0 en 4 litros de agua se alimenta removiendo bien una corriente de 25 g de cloro/h. Después de 23



251668

horas, el contenido de cloro es del 25,2%. El rendimiento de  
cloropolipropileno es de 1070 g. Se filtra por aspiración el  
polvo blanco, exteriormente sin alteración, se suspende humedo  
todavía en 8 litros de tetracloruro de carbono y, previo calen-  
-130 tamiento a temperatura de reflujo, se somete a la acción de 47  
g de cloro/h, removiendo otras 23 horas. La solución que ahora  
es sólo débilmente turbia, es enfriada mediante la insuflación  
de aire, removida con 30 g de tierra de infusorios, filtrada y  
el producto de filtración es pulverizado con 15 litros de metanol  
135 en una ampolla de 30 litros calentada a 35°. Las escamas muy fi-  
nas que se reúnen en metanol son sacadas de manera continua y se-  
cadas a 80° C. Contenido de cloro 51,9% rendimiento 1630 g. El  
producto es soluble con facilidad suma en ésteres, hidrocarburos  
aromáticos e hidrocarburos alifáticos halogenados. La viscosidad  
140 de una solución al 20% en toluol del producto es, a 20° C., de 70  
cP, de modo que con un contenido de sólidos del 15% se obtienen  
todavía soluciones de laca rociables, y con un contenido de sólidos  
del 25% soluciones aún aplicables con brocha, perfectamente  
compatibles con caucho al cloro, cloroparafina, resinas alquídicas,  
145 copolímeros de cloruro de vinilo/éter isobutílico de vinilo  
y con aceite de linaza cocido. La resistencia a la rotura de la  
película de laca sin cortar es de 156 kg/cm<sup>2</sup>, con una extensión  
de rotura del 24%.

Ejemplo 2

150 En una suspensión de 800 g de polipropileno cristalino  $\eta$   
red. 8,0 en agua caliente de 80 - 85° C. se alimenta, removien-  
do, cloro gaseoso a una velocidad de 28 g/h. Después de 50 horas,  
el contenido de cloro es del 45,6%. El rendimiento es de 1430  
g. Se filtra por aspiración el producto y se suspende húmedo



254668

155 todavía en 7 litros de tetracloruro de carbono. A temperatura de  
reflujo y removiendo bien se alimentan en 2 horas 10 minutos, en  
total, 720 g de cloro. Luego se enfría con chorro de aire, y des-  
pués de filtrar con ayuda de 40 gr. de tierra de infusorios se ro-  
160 cía la solución clara en una ampolla de 30 litros que contiene 10  
litros de gasolina caliente de 60º C. (punto de ebullición 110-  
140º C). Se hace pasar por un filtro la correspondiente suspen-  
sión de cloropolipropileno en gasolina y se devuelve en circuito  
a la ampolla el producto de filtración. El residuo de filtración,  
165 secado a 80º C./40 mm Hg, está constituido por un polvo fino,  
muy fácilmente soluble en acetato de butilo y en hidrocarburos  
aromáticos y alifáticos halogenados. Contenido de cloro 53,8%.

El producto posee una viscosidad de solución de 36 cP (me-  
dida en una solución de toluol al 20% a 20º C.). Si se sustituye  
sólo un 2-5% del toluol con un alcohol alifático de bajo pun-  
170 to de ebullición en la mezcla con acetato de butilo u otros éste-  
res, la viscosidad baja a 20-25 cP.

Estas soluciones proporcionan pinturas extraordinariamente  
buenas. Una laca constituida por

- 120 g de toluol
- 175 70 g de acetato de butilo
- 10 g de alcohol etílico
- 5 g de alcohol butílico
- 60 g de cloropolipropileno
- 60 g de cloroparafina (70% Cl)
- 180 120 g de dióxido de titanio

produce pinturas de gran brillo y excelente adherencia, como re-  
sulta de los siguientes valores:

Ensayo de corte de rejilla según	DIN 53151:	perfecto
Ensayo de doblamiento sobre una espiga de 10 mm, según	DIN 53152:	180º perfecto.



185 Ensayo de Erichsen, según DIN 53156: la placa se rompe.

Ejemplo 3

En una suspensión de 150 g de polipropileno  $\eta$  red. 8,0 en 2 l. de tetracloruro de carbono se alimentan a temperatura de reflujo, removiendo, en 8 horas, 430 g de cloro gaseoso. Después de absorberse unos 2/3 de la cantidad de cloro indicada, la solución empieza a ponerse clara. El contenido final de cloro es del 58,5%. Para eliminar el ácido clorhídrico, se enfría la solución con chorro de aire, se filtra con tierra de infusorios y se pulveriza sobre 10 litros de una fracción de gasolina caliente de 70 $\pm$  C. (200-225 $\pm$  C.) con el contenido más pequeño posible de hidrocarburos aromáticos. El aislamiento y el secado se verifican de la manera descrita anteriormente. Se obtiene un polvo blanco, coposo, fácilmente soluble en ésteres, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos halogenados, que proporciona revestimientos claros como el cristal, de gran brillo, duros y resistentes a los arañazos, y resistentes a la acetona, al alcohol y a la gasolina. Una solución al 20% en toluol del producto tiene a 20 $\pm$  C una viscosidad de 26 cP.

Ejemplo 4

205 En una suspensión de 150 g de polipropileno cristalino  $\eta$  red. 16,6 en 2 litros de tetracloruro de carbono se alimentan en el transcurso de 22 horas 475 g de cloro gaseoso. La solución obtenida, casi clara, es enfriada por chorro de aire y rociada previa filtración con tierra de infusorios, como en el Ejemplo anterior, sobre gasolina. El cloropolipropileno obtenido después del secado, finamente coposo, posee un contenido de cloro del 61% y proporciona soluciones limpias en ésteres e hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos halogenados. Las películas de laca obtenidas con él son muy duras. La elasticidad puede ser  
210  
215 aumentada mediante adiciones de plastificantes como cloroparafi-



1668

na, dioctilftalato, tricresilfosfato y otros.

Ejemplo 5

220 Se suspenden en 2 litros de agua 250 g de copolímero de etileno/propileno  $\eta$  red 3,0 con aproximadamente un 10% de propileno y se introducen en un plazo de 8 horas, a 50-60° C., removiéndose, 295 g de cloro. Se separa por filtración el producto obtenido, se introduce en 2,5 litros de tetracloruro de carbono y se somete removiéndose, a temperatura de reflujo, en el transcurso de 11 horas, a la acción de 260 g de cloro gaseoso. La solución, que 225 se ha puesto clara, es filtrada y secada de la manera anteriormente descrita. El contenido de cloro es del 61,9%. El producto finamente coposo es soluble como se ha dicho anteriormente, formando en estas soluciones películas de laca claras y tenaces.

230 Las composiciones para lacas a base de este producto no necesitan plastificante alguno. Por el contrario, los productos obtenidos según este ejemplo pueden a veces, debido a su buena compatibilidad, servir de elemento plastificante para caucho altamente clorurado (68-70% Cl) como resulta de los siguientes ensayos comparativos, en los cuales se compararon (A) películas de una 235 laca pura de caucho al cloro (68% Cl), (B) de una laca que contenía sólo un producto de cloruración obtenido según el ejemplo 5 y (C) de una laca de la siguiente composición:

- 150 g de toluol
- 70 g de acetato de butilo
- 240 60 g de cloropolipropileno
- 60 g de caucho al cloro
- 0,3 g de dibutilestannodilaurato.



251668

		Resistencia a la tracción	Alargamiento de rotura (100 mm/Min)
245	1) A	36 kg/cm <sup>2</sup>	6 %
	2) B	340 kg/cm <sup>2</sup>	7,5 %
	3) C	280 kg/cm <sup>2</sup>	9,5 %

Ejemplo 6

Se suspenden en 2,5 litros de solución de cloruro de calcio al 50% 250 g de copolímero cristalino de etileno/propileno ( $\eta$  red. 2,04), liberado de componentes de bajo peso molecular solubles en gasolina hasta 50° C., que contiene una proporción de propileno del 17%, y se cloruran a un 40%, a 117° C., mediante la introducción de cloro gaseoso. Los aglomerados translúcidos obtenidos, del tamaño de guisantes son liberados previa filtración, con agua caliente, de cloruro de calcio adherido, luego son introducidos en 5 litros de tetracloruro de carbono y clorurados ulteriormente con una ligera presión (3 m de columna de agua) y a temperatura de reflujo, hasta que el producto de cloruración contiene un 68% de cloro combinado químicamente; después, se precipita con metanol. El material en copos finos es claramente soluble en éteres, en hidrocarburos alifáticos clorurados y en hidrocarburos aromáticos así como en metil-etil-cetona y acetato de metoxibutílico, formando en estas soluciones revestimientos claros y flexibles, que se adhieren perfectamente a la madera y al metal. La resistencia a la tracción de películas del producto obtenido según el ejemplo es de 300 kg/cm<sup>2</sup> y el alargamiento de rotura del 9%. El producto es perfectamente adecuado para el revestimiento en capa de hojas de plástico, papel y otros. La permeabilidad al agua de un papel empapado en una solución al 5% del producto en tricloretileno es reducida a un mínimum.



# 251668

Productos similares pueden obtenerse de copolímeros con valores  $\eta$  red. inferiores a 2,0.

Películas obtenidas con una composición para laca conteniendo:

- 275                    150 g de toluol
- 70 g de acetato de butilo
- 60 g de copolímero clorurado del Ejemplo 6
- 60 g de caucho al cloro (68% Cl)
- 0,3 g de dibutilestannodilaurato

280            poseen excelentes propiedades, como los demuestran los siguientes resultados de ensayo:

Ensayo de corte de rejilla según	DIN 53151 :	Perfecto
		180g
Ensayo de doblamiento sobre una espiga según	DIN 53152 :	Perfecto
285            Ensayo de Erichsen según	DIN 53156 :	9,6 mm.

Ejemplo 7

Se suspenden en 2,5 litros de agua 250 g de copolímero de etileno/propileno ( $\eta$  red. 2,5), liberado de componentes solubles en gasolina hasta un 50% con una proporción de propileno del 10%; a 98% se introduce removiendo cloro gaseoso hasta que el producto posee un contenido de cloro del 37,5%. Los granos blancos y ligeramente elásticos como el caucho son separados por filtración y, después de introducidos en 4 litros de tetracloreto, son tratados a 40°C. con cloro gaseoso, hasta que el contenido de cloro del polímero ha alcanzado el 67%. Precipitando con metanol, se obtiene el producto de cloruración en forma de copos blancos, con los cuales, con los disolventes mencionados en el Ejemplo 6, pueden prepararse soluciones claras altamente viscosas y muy productoras de hilos. La resistencia a la tracción de una película obtenida con el producto del ejemplo se encuentra, con 240

290

295

300



251008

kg/cm<sup>2</sup>. muy por encima de la de películas de otros productos análogos corrientes en el comercio, por ejemplo de una película de caucho al cloro, que posee sólo una resistencia a la tracción de 36 kg/cm<sup>2</sup>, superando esta última en el doble en el alargamiento de rotura.

305

Se obtienen los mismos productos si, en lugar de tetracloreto, se emplea tetraclorometano. En este caso hay que trabajar a presión en sistema cerrado.

#### Ejemplo 8

310

Se suspenden en 225 litros de agua 3 kg de polipropileno ( $\eta$  red. = 8,3) y se calientan removiendo a 98-99<sup>o</sup> C. Después de eliminar el aire de la cámara de vapor, se añaden a presión 4,9 kg de cloro, subiendo en un primer momento a 4,4 atmósferas la presión de la caldera para volver a alcanzar, después de 1 hora, el valor inicial. Se sigue removiendo durante 1 hora y luego se filtra. El producto que se ha formado contiene un 42% de cloro combinado químicamente.

315

El polvo blanco así obtenido, que tiene el aspecto de arena, es suspendido húmedo aún en 50 litros de tetracloruro de carbono y se introduce a temperatura de reflujo cloro, con irradiación de luz ultravioleta, hasta que el producto revela un contenido del cloro del 54%. Como fuente de irradiación sirve una lámpara de inmersión de vapor de mercurio, que sobresale en la cámara de vapor, con una absorción de energía de 90 vatios. Una vez concluída la cloruración, se filtra a presión mediante 300 g de tierra de infusorios y se obtiene el producto de cloruración en forma seca de acuerdo con uno de los procedimientos anteriormente descritos. La viscosidad de una solución al 20% en toluol, medida a 20<sup>o</sup> C., es de 51 cP. La resistencia a la tracción de las películas de laca es de 200 kg/cm<sup>2</sup> y el alargamiento de rotura es del

320

325

330



251668

335 6%. Las películas de laca poseen una buena inalterabilidad por la luz. Después de una irradiación de 2 semanas por luz solar, no pudo comprobarse alteración alguna, contrariamente, por ejemplo, a las películas de caucho al cloro, que después de este tiempo amarilleaban ya bastante fuertemente.

340 Las películas del producto obtenido según el presente Ejemplo son resistentes al alcohol y a la gasolina. Los ácidos y las lejías no surten efecto alguno después de 24 horas, mientras que por ejemplo el copolímero de cloruro de vinilo/éter isobutílico de vinilo, empleado en el mismo campo de las pinturas, resulta fuertemente enturbiado después del mismo tiempo.

Una pintura constituida por

345 70 g de toluol  
70 g de acetato de butilo  
60 g de cloropolipropileno  
60 g de dióxido de titano  
0,3 g de dibutylestannodilaurato

350 se encontraba casi inalterada después de haber estado expuesta a la intemperie durante 15 meses. Una película de caucho al cloro, obtenida análogamente, revelaba por el contrario un gran número de finas grietas.



Otros ejemplos de composiciones de lacas:

251668

355

Composición de la laca	Ensayo de corte de rejilla - DIN 53151	Ensayo de doblamiento DIN 53152 (ángulo 180°)	Erichsen DIN 53156
1) 70 g de toluol 50 g de acetato de butilo 80 g de cloro polipropileno			
360 20 g de tricresilfosfato 80 g de dióxido de titanio 0,3 g de dibutilestannodilaurato	Perfecto	Perfecto	La placa se rompe
2) 70 g de toluol 50 g de acetato de butilo 60 g de cloropolipropileno			
370 20 g de difenilo clorurado (56% Cl) 80 g de dióxido de titanio 0,3 g de dibutilestannodilaurato	Perfecto	Perfecto	La placa se rompe
3) 100 g de toluol 70 g de acetato de butilo 60 g de cloropolipropileno			
375 60 g de aceite de linaza cocido	Perfecto	Perfecto	9,8 mm
380 120 g de dióxido de titanio			



15.  
251668

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 23 de Agosto de 1.958, bajo el número F 26 474 IV b/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

385

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de productos solubles de cloruración con contenidos de cloro de por lo menos el 25% y especialmente de más de un 45% de cloro, partiendo de polipropilenos y de copolímeros de etileno/propileno obtenidos por el procedimiento de la síntesis de baja presión, caracterizado por el hecho de hacerse reaccionar con cloro gaseoso los mencionados polímeros de modo heterogéneo en la forma de sus dispersiones en hidrocarburos halogenados de bajo punto de ebullición y preferiblemente tetracloruro de carbono, hasta que el producto de reacción contiene combinado, cuando menos un 25% en peso de cloro.

390

395

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de realizarse la cloruración en su fase inicial, y precisamente hasta la absorción de un 20 - 65%, y especialmente de un 35 - 50%, de cloro, en ausencia de medios orgánicos de suspensión, y especialmente en presencia de agua.

400

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por clorurarse copolímeros de etileno/propileno que contienen incorporado cuando menos un 10% de propileno.

405

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por clorurarse polímeros con un  $\eta$  red de 3-20.

5). Compuestos resinosos de lacas que están constituidos por los productos obtenidos según las reivindicaciones 1) a 4), o



251668

que los contienen.

410

6). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS SOLUBLES DE CLORURACION DEL POLIPROPILENO Y DE COPOLIMEROS DE ETILENO/PROPILENO.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus hojas.

Madrid, a 4 de Septiembre de 1959

*baeulm*