



260383

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 13 de Agosto de 1960, con el número 260.383

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33,
rue Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:
"UN PROCEDIMIENTO DE SULFOCLORACION DE POLIMEROS QUE CONTIENEN
CLORO".-

El presente invento, realizado con la colaboración del
BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, División Internacional de y en
FRANCFORT, se refiere a un procedimiento de fabricación de po-
límeros sulfoclorados a partir de polímeros que contienen cloro.

5 Es conocido efectuar la sulfocloración de polímeros por
acción simultánea de anhídrido sulfuroso y de cloro (patente nor-
teamericana 2.212.786) o por acción de un oxiclورو de azufre
tal como el cloruro de sulfurilo (patente norteamericana número
2.405.971).

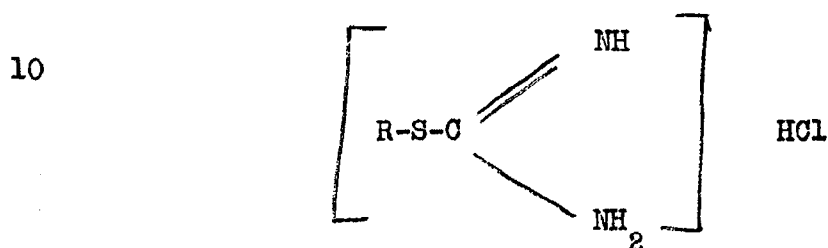
10 Con el fin de aumentar el contenido en azufre y/o en clo-



20
260383

ro de los polímeros sulfoclorados, se puede introducir en el medio de reacción, además del oxiclorigenuro de azufre, una cierta cantidad de anhídrido sulfuroso y/o de cloro. La reacción es catalizada por medio de luz actínica o de un compuesto peroxidado.

5 Por lo demás, se sabe que halogenuros de alcoholilo o de arilo pueden ser transformados con ayuda de tiourea que reaccione en forma de isotiourea en sales de isotiouronio que tienen la fórmula general



La cloración oxidativa de estos productos intermedios (J. Am. Chem. Soc. 1936-58-p.1348-1352) proporciona los halogenuros de alcoholilsulfonilo o de arilsulfonilo correspondientes $\text{R-SO}_2\text{Cl}$.

La sulfocloración de halogenuros de alcoholilo o de arilo descrita en la bibliografía, se refiere exclusivamente a los halogenuros de peso molecular relativamente pequeño.

20 Se ha descubierto ahora que es posible fijar grupos sulfoclorados sobre polímeros que contienen cloro haciendo reaccionar estos polímeros con una tiourea para transformarlos en sales de isotiouronio polímeras y sometiendo estas últimas a la acción del cloro en medio acuoso.

25 La reacción es tanto más sorprendente, cuanto que se admite en general que es difícil obtener reacciones químicas definidas con los polímeros halogenados. La cloración oxidante de las sales de isotiouronio polímeras con rendimientos elevados no podía ser prevista, en particular.

30 El procedimiento que constituye el objeto del presente

260383



invento es aplicables a todos los polímeros que contengan cloro. Este último puede estar presente en el polímero a causa de la polimerización de un monómero clorado. Este es el caso cuando la materia de origen está constituida por policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, policloroestirenos, policlorobutadienos o por copolímeros generalmente cualesquiera preparados a partir de por lo menos un monómero que contenga cloro.

El cloro puede ser introducido igualmente en el polímero después de polimerización por cloración, hidroclicación o injerto por medio de monómeros clorados. Este es el caso, por ejemplo, de las poliolefinas cloradas que resultan de la cloración del polietileno, del polipropileno, de los copolímeros de olefinas, de los cauchos clorados o hidroclicados, etc.

La realización práctica de la sulfocloración, se hace por caldeo del polímero que contiene cloro con tiourea en presencia de un diluyente neutro y luego por tratamiento de la sal de isotiouronio que se ha formado con cloro en medio acuoso.

La primera etapa de la reacción, la transformación con la tiourea, puede ser efectuada tanto en solución como en suspensión. Disolventes o agentes de suspensión apropiados son los alcoholes, los hidrocarburos líquidos eventualmente sustituidos, las cetonas, el agua, etc.

Para la formación de sales de isotiouronio se puede utilizar tanto la tiourea no sustituida como las tioureas N-metiladas, comprendida la tetrametil tiourea.

La formación de sales de isotiouronio se produce ya lentamente a temperatura ambiente. Se activa por calentamiento. Eventualmente, se opera a presión, particularmente si el diluyente utilizado tiene un punto de ebullición relativamente bajo. La cloración oxidante, en cambio, puede ser efectuada a temperatura am-



260383

biente, o mejor, a una temperatura comprendida entre 0 y 10 grados C.

El procedimiento es particularmente ventajoso a causa de que permite modificar a voluntad el contenido del producto final en grupos SO_2Cl haciendo variar las condiciones del modo operativo, especialmente las duraciones de reacción, las temperaturas y las concentraciones. El contenido en azufre que parece convenir mejor para los principales usos de los polímeros sulfoclorados, está comprendido entre 0,2 y 5 %; sin embargo, este contenido se puede variar dentro de amplios límites conforme a las exigencias impuestas para el producto acabado.

EJEMPLO 1

Se disuelven 30 gr. de polietileno clorado que contiene 16 % de cloro en 500 cm^3 de alcohol-2-etilexílico en un matraz de fondo redondo provisto de un agitador, de un termómetro y de un condensador de reflujo. A la solución clara se añaden 4 gr. de tiourea finamente pulverizada y luego se calienta durante 16 horas a 135 grados C. Terminada la reacción, la sal de isotioureno es precipitada por adición de metanol y lavada varias veces con metanol.

El producto triturado es puesto en suspensión en 600 cm^3 de agua y clorado después de haber sido enfriado a 0,5 grados C. La cloración se termina después de 1/2 a 1 h. Se separa el polímero sulfoclorado, se lava cuidadosamente con agua y se seca en vacío.

El polietileno sulfoclorado obtenido de esta manera tiene un contenido de 14,2 % en cloro y de 2,4% en azufre.

EJEMPLO 2

Conforme a las prescripciones dadas en el ejemplo 1, el



260383

polietileno clorado se disuelve en tetracloruro de carbono y se calienta con la tiourea durante 21 horas a 77 grados C. Se trata como en el ejemplo 1.

5 Se obtiene un producto que tiene 15,9 % de cloro y 0,3 % de azufre.

EJEMPLO 3

10 Se disuelven 50 gr. de polietileno clorado, con un contenido en cloro de 34 %, en 750 cm³ de tetracloruro de carbono calentándolos y añadiéndoles 10 gr. de tiourea. La mezcla de reacción es calentada en un autoclave con agitación durante 20 horas a 135 grados C. Terminada la reacción, el producto intermedio es aislado y clorado como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

15 Se disuelven 30 gr. de polietileno clorado con un contenido en cloro de 34 % en 500 cm³ de tetracloreto y se hace reaccionar con 12 gr. de tiourea calentando durante 16 horas a 137 grados C. Se opera luego como en el ejemplo 1.

El producto tiene un contenido de 34 % en cloro y de 1 % en azufre.

20 EJEMPLO 5

20 gr. de polietileno clorado con un contenido en cloro de 48 % se disuelven en 300 cm³ de decalina, se añaden 4 gr. de tiourea y se calienta durante 16 horas a 125-130 grados C. El producto intermedio, aislado como en el ejemplo 1, se pone en 25 suspensión en el agua y se clora durante una hora a 0,5 grados C.

El polietileno sulfoclorado tiene un contenido de 44 % en cloro y de 2,7 en azufre.



204
260383

EJEMPLO 6

Se disuelven 30 gr. de policloruro de vinilo en 400 cm³ de ciclohexanol calentándolos a 130 grados C en el aparato descrito en el ejemplo 1. Se añaden 6,3 gr. de tiourea y se calienta la mezcla de reacción durante 18 horas a 110-120 grados C. Se aísla el producto intermedio como en el ejemplo 1, y luego, después de haberlo triturado eventualmente, se pone en suspensión en 400 cm³ de agua. En la suspensión enfriada a 0-5 grados C., se introduce cloro durante aproximadamente una hora manteniendo una agitación violenta. Se separa el polímero sulfoclorado, se aclara cuidadosamente con agua y se seca en vacío a 50 grados C.

EJEMPLO 7

Conforme a las prescripciones dadas en el ejemplo 6, se disuelven 30 gr. de policloruro de vinilo en 400 cm³ de ciclohexanona y luego se calientan con 6 gr. de tiourea durante 18 horas a 130-135 grados C.

El producto intermedio es aislado, puesto en suspensión en el agua y clorado.

Se obtiene un producto castaño claro, que tiene 46 % de cloro y 1,8 % de azufre en forma de grupos SO₂Cl.

EJEMPLO 8

31,3 gr. de policloruro de vinilo y 6,3 gr. de tiourea se calientan durante 15 horas a 115 grados C. en 200 cm³ de alcohol butílico. Después de la cloración en suspensión acuosa, se obtiene un producto blanco que contiene 53% de cloro, 1,8 % de azufre y 2 % de oxígeno.

EJEMPLO 9

Se opera como en el ejemplo 8, salvo que se utiliza el



260383

alcohol isooctílico en lugar de alcohol butílico y que se calienta durante 20 horas a 135 grados C. en lugar de 15 horas a 115 grados C.

5 Se obtiene un producto que contiene 46 % de cloro y 4,1 de azufre.

EJEMPLO 10

Se hacen reaccionar 31,3 gr. de policloruro de vinilo con 6,3 gr. de tiourea en 200 cm³ de agua, manteniendo la mezcla de reacción en ebullición durante 20 horas.

10 Después de la cloración, efectuada como en el ejemplo 6, se obtiene un policloruro de vinilo que contiene 51 % de cloro y 0,6 % de azufre.

Esta solicitud, que corresponde a la formulada en Francia, con fecha 14 de Agosto de 1959, bajo el número 802.919, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 19. - Un procedimiento de sulfocloración de polímeros que contienen cloro, caracterizado porque se hace reaccionar estos polímeros con una tiourea para transformarlos en sales de isotiouronio polímeras y porque se someten estas últimas a la acción del cloro en medio acuoso.

22. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado



260383

porque se hace reaccionar la tiourea sobre el polímero en solución en un disolvente inerte.

32. - Un procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque se hace reaccionar la tiourea sobre el polímero tenido en suspensión en un diluyente inerte.

42. - Un procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque se hace reaccionar la tiourea sobre el polímero a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

52. - Un procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque la cloración de las sales de isotiouronio polímeras se efectúa a una temperatura inferior a la temperatura ambiente.

62. - Un procedimiento de sulfocloración de polímeros que contienen cloro.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 20 AGO. 1960

B.A.
Alfonso de Eizola
Euz. P. Euz.