



262507

262507

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CLORACION
SOLUBLES PARTIENDO DE HOMO- Y RESPECTIVAMENTE DE COPOLIMEROS
DE α -OLEFINAS".

Memoria descriptiva

5 Es ya conocido el procedimiento de clorar propileno de
baja presión. La cloración puede realizarse de manera hetero
génea, y precisamente en presencia de medios de suspensión in
diferentes, y así ante todo de agua, o de manera homogénea en
disolventes orgánicos. Los productos de ambos procedimientos
revelan ciertas ventajas y desventajas. Así, la cloración en
suspensión acuosa a menos de 100 - 110° conduce a la obtención
de productos que, especialmente después de absorber un 20%
y más de cloro, revelan una elevada resistencia a la tracción,

262507



10 pero sólo un alargamiento mínimo de rotura. En los disolventes
orgánicos, son casi insolubles en frío. La cloración en disolu
ción proporciona a su vez sustancias de buen alargamiento, pero
de resistencia mínima a la tracción. Estos productos tienen ade
más el inconveniente de que retienen el disolvente con extraor
15 dinaria tenacidad. Según una reciente solicitud de Patente, de
ben combinarse las favorables propiedades de ambos procedimien
tos empezando la cloración del polímero primero por uno de los
procedimientos mencionados, y acabándola luego por el otro pro
cedimiento. Para ello es necesario, sin embargo, interrumpir la
20 cloración una vez concluida la primera fase de cloración y ais
lar en forma pura el producto de reacción antes de su ulterior
cloración. En este método relativamente complicado, la cloración
en solución en sistema cerrado resulta muy dificultada por el
hecho de que se liberan considerables cantidades de hidruro de
25 cloro gaseoso que implican considerables aumentos de presión.

En el procedimiento de la Patente 1.070.379, que desde lue
go concierne únicamente la cloración de polietileno de baja pre
sión, se evitan estas dificultades. Para ello no se separan en
el tiempo los dos modos de cloración - homogénea y heterogénea
30 - sino que se aplican simultáneamente. Esto se hace clorando si
multáneamente polietileno de baja presión en polvo en presencia
de agua y de disolvente. Los productos así obtenidos son parti
cularmente adecuados para plastificar cloruro de polivinilo.
Sin embargo, debido a su viscosidad de solución relativamente
35 elevada, no son más que de una importancia muy limitada para una
serie de campos de aplicación, por ejemplo para la obtención de
gomas lacas y de medios de protección contra la corrosión.

Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que



222507

40 los productos de cloración que pueden obtenerse por cloración
en presencia de agua y de disolvente partiendo de polímeros de
baja presión de α -olefinas con 3-6 átomos de C, y especialmen
te de polipropileno, y/o de copolímeros de mezclas de α -ole
finas con 2-6 átomos de C, están libres de tales inconvenien
tes. Los mismos proporcionan soluciones claras en disolventes
45 de lacas como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáti
cos clorados y respectivamente aromáticos clorados y ésteres.
Sus soluciones no tienen sino una baja viscosidad. Además, re
velan muy buenas propiedades mecánicas. Así, ante todo, tienen
una elevada resistencia a la tracción y un elevado alargamien
50 to de rotura.

La cloración se realiza convenientemente añadiendo bajo
agitación el polímero a una mezcla constituida por agua y di
solvente en una relación de peso de 20:1 hasta 1:20, y preferi
blemente de 5:2 hasta 2:5, y tratándolo con cloro gaseoso o lí
55 quido a presión atmosférica o a presión más elevada. El agua
contiene además eventualmente electrólitos como HCl, ácido fos
fórico u otros ácidos inorgánicos, o sales, como cloruro de
calcio o cloruro de sodio. El hidruro de cloro que se ha for
mado en la cloración es disuelto además total o parcialmente.
60 Como disolventes pueden emplearse todos los hidrocarburos halo
genados inertes en las condiciones de la reacción, como tetra
cloruro de carbono, tetracloretoano o fluorocloretoanos, como
por ejemplo tetraclorodifluoretoano. Sin embargo, se emplea
preferiblemente tetracloruro de carbono. Además, son adecuados
65 también aquellos disolventes que, en las condiciones de reac
ción, son clorados eventualmente en compuestos fácilmente se
parables, como cloruro de metileno, cloroformo, tricloretilo
no y otros. Estos contienen hacia el final de la reacción el

262507



70

polímero clorado disuelto cuantitativamente, que es aislado en forma pura mediante una adecuada eliminación del disolvente, por ejemplo por destilación, pulverización, etc., eventualmente previa separación de la fase acuosa. Es posible, aunque no necesario, el empleo simultáneo de emulgadores. Naturalmente, la reacción puede también desarrollarse bajo influencias catalíticas, por ejemplo en presencia de catalizadores que se descomponen con formación de radicales, o de irradiación activa, por ejemplo de luz ultravioleta, o irradiación radiactiva. Como catalizadores son de considerar, por ejemplo, los peróxidos, como agua oxigenada, peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo, u otros formadores de radicales, como por ejemplo el azodiisobutironitrilo.

75

80

85

Según la clase y el peso molecular del polímero empleado, la temperatura de reacción, está comprendida entre 20° y 150°; sin embargo, es de considerable importancia, para las propiedades del producto final, en qué límites más estrechos es mantenida durante el transcurso de la cloración propiamente dicha. Los productos que son solubles de forma clara y cuyas soluciones son de baja viscosidad son producidos ventajosamente de la siguiente manera:

90

95

Se procede a la cloración a la temperatura más baja posible, a la cual la cloración se desarrolla precisamente aún con una velocidad técnicamente interesante, hasta un determinado contenido mínimo. La temperatura es, por ejemplo, de 20° - 100°, y convenientemente de 40° - 80°. El contenido mínimo puede ser distinto según la clase y el peso molecular. La cloración es concluida luego a temperaturas de 60° - 150°, y ventajosamente comprendidas entre 80° y 135°. Se trabaja convenientemente a presiones de 1 - 10 atmósferas, aun cuando es posible trabajar sin empleo de presión.

262507



100 Con este modo de conducción de la reacción, se obtiene en
un procedimiento de un solo recipiente lo mismo que con el pro
cedimiento hasta aquí empleado de dos grados separados en el
tiempo en agua y en disolvente. El procedimiento de un solo re
cipiente según la invención trae consigo además, de manera com
105 pletamente inesperada, la ventaja de que las soluciones obteni
das del polímero clorado son siempre incoloras. Por el contra
rio, en la pura cloración de solución tanto de polímeros sin
clorar como de polímeros previamente clorados de otro modo, se
obtienen soluciones de color más o menos intenso según la tem
110 peratura de cloración. Este color es desventajoso no sólo por
el aspecto sino porque va, además, paralelamente acompañado de
una clara reducción de la estabilidad. La simultánea presencia
de agua y de disolvente provoca así una notable mejora de las
propiedades que son de interés para la aplicación en la indus
115 tria. La presencia de disolvente, además de agua, no es abso
lutamente necesaria al empezar la cloración. Basta, por ejem
plo, que el disolvente sea añadido en el transcurso de la clo
ración, pero lo más tarde después de alcanzarse un contenido
de cloro que no tiene que ser inferior al 2%, pero mejor no
120 inferior al 5% por debajo del contenido final de cloro deseado.
Este procedimiento ofrece la ventaja de que la temperatura
inicial puede ser elegida más alta que en el caso de la clora
ción en presencia de agua y de disolvente.

125 Las propiedades de los productos - como resistencia a la
tracción, alargamiento de rotura y viscosidad de la solución -
pueden ser modificadas de las más distintas maneras regulando
la temperatura de reacción. Así, por ejemplo, partiendo de po
lipropilenos de baja presión, pueden obtenerse de la siguiente
manera productos de cloración de propiedades particularmente



262507

130 favorables: a bajas temperaturas, se clora hasta alcanzarse apro
ximadamente un contenido de cloro de 25 - 55%, y a veces incluso
menos, y a continuación se acaba de clorar hasta el contenido
final deseado de cloro en el elevado campo de temperaturas indi
cado. Es preferido un contenido final de cloro de 40 - 70%. Sin
135 embargo, en la segunda fase, el contenido de cloro tiene que ser
aumentado todavía en un 2% por lo menos. En casos excepcionales,
esta medida puede sin embargo ser inferior y equivaler por ejem
plo tan solo a un 1%, consiguiéndose a pesar de ello una impor
tante mejora de las propiedades.

140 Una cloración prevalente a bajas temperaturas, por ejemplo
de 20% - 100%, y especialmente de 40% - 80%, proporciona en ge
neral productos relativamente duros de elevada resistencia a la
tracción y de baja viscosidad de solución. Por el contrario,
con una cloración prevalente en el campo superior de temperatu
145 ra, es decir de 60% - 150%, y especialmente de 80% - 135%, se
obtienen productos de valores de alargamiento relativamente ele
vados. Sin embargo, para ambos tipos de productos de cloración
rige sin limitaciones la regla de que las películas de laca con
ellos obtenidas son tanto más duras cuanto más elevado es el con
150 tenido de cloro de los productos finales. Según el procedimiento
de la presente solicitud, pueden obtenerse sin más productos con
contenidos de cloro del 70% y más; sin embargo, desde el punto
de vista técnico de empleo, el comportamiento más favorable es
el de los productos cuyo contenido de cloro no es superior al
155 70%.

Como materiales iniciales son adecuados los homopolímeros
obtenidos por síntesis a baja presión de α -olefinas con 3-6
átomos de C, especialmente polipropileno, y copolímeros de α -
olefinas con 2-6 átomos de C, especialmente copolímeros de pro

262507



160 pileno con etileno y/o buteno-1 y/o 2-metilpenteno-1. Siempre que se emplean copolímeros de etileno, la proporción de etileno no tiene que ser superior, en general, al 95%, y preferiblemente no tiene que ser superior al 90% del peso.

165 Los componentes de los copolímeros pueden hallarse en la molécula tanto en distribución estadística, como en distribución periódica, no estadística.

170 La magnitud decisiva para el peso molecular del material inicial de la viscosidad reducida (η red.), medida en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°, oscila en general entre 1 y 20, y especialmente entre 1 y 10.

175 Los productos obtenidos, cuyas soluciones revelan valores de viscosidad notablemente bajos, son muy adecuados para la obtención de lacas a las que se pueden agregar grandes cantidades de sustancias de relleno debido a su excelente solubilidad en hidrocarburos clorados, como tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, cloroformo, tricloretileno, hidrocarburos aromáticos como benzol, toluol, xilol, ésteres y cetonas como acetato de butilo, ciclohexanona y metiletilcetona. Las soluciones aplicadas con brocha o vertidas proporcionan películas de laca
180 claras como el vidrio que, según el contenido de cloro y el modo de obtención, tienen una superficie más o menos dura y que son resistentes a la gasolina, a los alcoholes, ácidos y lejías. Los productos pueden ser estabilizados por numerosos estabilizadores, como resinas epoxídicas o compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo dilaurato de dibutil-estaño, y otros.
185 Asimismo, estos productos de cloración revelan una excelente compatibilidad con muchos plastificantes del comercio, como los di-alquilftalatos, tricresilfosfato, ésteres cresílicos de ácidos parafinsulfónicos o cloroparafinas. Una ventaja consi



262507

190 derable de estos polímeros clorados consiste también en que
puede renunciarse por completo, a veces, al empleo de plastifi
cantes, de modo que pueden ser empleados sin preocupación fisio
lógica alguna allí donde se ponen en contacto con productos ali
menticios. Entre otros mencionense aún los siguientes campos
195 especiales de aplicación: adhesivos, protección contra la corro
sión, revestimiento y refuerzo de tejidos, hojas de papel y de
materias plásticas, impregnaciones contra el fuego e hidrófugas
de maderas y materias fibrosas, y revestimientos impermeables,
al agua, especialmente para materiales de construcción expues
200 tos a la intemperie.

Ejemplos

1). 1 parte en peso de polipropileno de baja presión de valor
 η red. 8,0 es suspendida removiendo enérgicamente en 15
partes en peso de agua y 20 partes en peso de tetracloruro
205 de carbono y calentada a 90°. Después de alcanzarse esta
temperatura, se añaden a presión 1,7 partes en peso de clo
ro, subiendo algo la temperatura. En cuanto la presión a
vuelto a su valor inicial, se añaden a presión, previo ca
lentamiento a 115°, otras 0,6 partes en peso de cloro. Cuan
210 do la reacción ha concluido, se interrumpen la agitación
y el calentamiento. Durante el enfriamiento, se separa la
emulsión, y la solución clara del polímero clorado en te
tracloruro de carbono puede ser sacada. Para obtener el
producto de cloración libre de disolvente, la solución es
215 pulverizada mediante vapor de agua de aproximadamente 120°
por una tobera de 2 canales. Mientras el vapor de disolven
te se condensa fuera de la cámara de pulverización, la ma
teria sólida, que se obtiene en forma de pequeños copos,
puede ser sacada del fondo de la cámara de pulverización y

262507



220 liberada del agua adherida por desecación. Contenido de cloro 50,5%. El producto es soluble en forma clara en hidrocarburos halogenados, aromáticos, ésteres y algunas cetonas, como metil-etil-cetona. La viscosidad de una solución al 20% (toluol-butilacetato 1:1) es de 110 cP.

225 Propiedades de la película pura de laca: incolora, completamente clara, resistente a la gasolina, al alcohol, a los ácidos y a las lejías. Resistencia a la tracción: 176 kg/cm², alargamiento 40%. La calidad del revestimiento fué probada con las siguientes lacas:

- 230 a) 40 g de cloropolipropileno b) 40 g de cloropolipropileno
 30 g de tricresilfosfato 30 g de dibutilftalato
 60 g de dióxido de titanio 40 g de cloroparafina (cloro 70%)
 160 g de toluol 100 g de dióxido de titanio

235 La laca a) produce un revestimiento de brillo sedoso, la laca b) un revestimiento muy brillante de buena adherencia.

	a)	b)
Ensayo de corte de rejilla DIN 53 151:	perfecto	perfecto
Ensayo de flexión con espiga 10 mm.....	" 53 152: 180º perfecto	180º perfecto
240 Ensayo de Erichsen.....	" 53 156: más de 8 mm	más de 8 mm

245 2). 1 parte en peso de polipropileno de un valor η red. de 2,1 es suspendida en 7 partes en peso de agua y tratada en recipiente cerrado, a 55º, con 1,1 partes en peso de cloro gaseoso. Después de su absorción, se añaden por bombeo 5 partes en peso de tetracloruro de carbono y se añaden a presión a 100º otras 0,7 partes en peso de cloro gaseoso. Por precipitación con metanol, se obtiene un producto con un 47% de cloro, soluble fácilmente y sin color en hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromá



262507

250

ticos y ésteres. La viscosidad de la solución es de 28 cP (medida en solución en toluol al 20% a 20°); la película de laca, muy brillante, es resistente al alcohol y a la gasolina.

255

3). 1 parte en peso de polibuteno-1 altamente cristalino, de un valor η red. de 1,8, es suspendida en una mezcla constituida por 20 partes en peso de agua y 10 partes en peso de tetracloruro de carbono, desplazándose de la cámara del recipiente el aire con nitrógeno y empezándose a introducir cloro a 40° C. Se añade a presión tanto cloro hasta que el polibuteno clorado contiene un 45% de cloro. La temperatura no tiene que superar 55° C.

260

Cuando la mayor parte del cloro añadido a presión ha reaccionado, se calienta a 95° C y se sigue introduciendo más cloro hasta que el producto contiene un 64% de cloro. Se extrae el ácido clorhídrico que se ha formado, se lava con agua la fase orgánica y se aísla en forma sólida el polibuteno clorado introduciéndolo a presión en agua de 90° C. El producto es fácilmente soluble en forma clara en hidrocarburos halogenados, ésteres e hidrocarburos aromáticos. La viscosidad de una solución al 20% en toluol es, a 20° C, de 60 cP. Las películas de laca vertidas con tales soluciones son completamente incoloras y claras. El producto es perfectamente compatible con los plastificantes corrientes.

265

4). 1 parte en peso de copolímero de etileno y buteno, de un valor η red. de 10,1 y una proporción de buteno del 10%, es suspendida en una mezcla de 20 partes en peso de agua y 19 partes en peso de tetracloruro de carbono y clorada al 60% a 50 - 60° C por introducción a presión de cloro gaseoso. Luego se añaden 0,2 partes en peso de agua oxigenada al 35% y se calienta rápidamente a 105° C. Durante este periodo se añade ya a

270

275

ta rápidamente a 105° C. Durante este periodo se añade ya a

262507



280 presión y lentamente, cloro. Sin estas medidas, no se forman
 en la fase final sino masas altamente viscosas y en gran par
 te gelatinosas. Después de alcanzarse la temperatura indicada,
 se sigue clorando rápidamente al 69%, subiendo aun la tempera
 tura a 110° C. Una vez concluida la reacción, se lava el mate
 rial de manera corriente y se aísla en forma de producto sólido.
 285 La viscosidad del producto obtenido es de 88 cP (medida en
 solución en toluol al 20% a 20° C). Las películas de laca cla
 ras obtenidas por vertido no son frágiles, a pesar del elevado
 contenido de cloro, y revelan una muy alta resistencia a la
 tracción.

290 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alema
 nia el 19 de Noviembre de 1959, bajo el número F 29 883 IVb/39
 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta
 tuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4° del Convenio
 de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

- 295 1). Procedimiento para la obtención de productos solubles de
 cloración partiendo de polímeros de baja presión de α -olefi
 nas con 3 a 6 átomos de C en la unidad de monómero, especial
 mente de polipropileno y de copolímeros de α -olefinas con 2
 a 6 átomos de C, caracterizado por clorarse los polímeros men
 300 cionados, a temperaturas entre 20 y 150° C aplicando por lo
 menos hacia el final de la cloración, una mezcla de agua y de
 un hidrocarburo halogenado de bajo peso molecular que puede
 fácilmente volver a ser separado del producto de cloración.
- 305 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado
 por el hecho de que se realiza la cloración a distintas tempe
 raturas, y precisamente de modo que una parte del cloro es in
 troducida a temperaturas de 20 a 100° C y la otra parte del



262507

cloro es introducida en una zona de temperatura comprendida entre 60 y 150°.

- 310 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracte
rizado por realizarse la cloración a distintas temperaturas,
y precisamente de modo que una parte del cloro es introducida
a temperaturas entre 40 y 80° C, y la otra parte del cloro es
introducida en una zona de temperatura comprendida entre el
315 80 y 135° C.
- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracte
rizado por emplearse como disolvente tetracloruro de carbono.
- 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracte
rizado por emplearse polímeros que tienen una viscosidad redu
320 cida (η red.), decisiva para el peso molecular de estos com
puestos, comprendida entre 1 y 20, medida en solución al 0,1%
en decahidronaftalina a 135° C.
- 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracte
rizado por el hecho de que la relación de peso entre el agua
325 y el hidrocarburo halogenado de bajo peso molecular oscila en
tre 20:1 y 1:20.
- 7). Procedimiento según la reivindicación 6), caracterizado
por el hecho de que la relación de peso entre el agua y el hi
drocarburo halogenado de bajo peso molecular oscila entre 5:2
330 y 2:5.
- 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracte
rizado por ejecutarse la cloración bajo influencia catalítica.
- 9). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracte
rizado por añadirse el hidrocarburo halogenado de bajo peso
335 molecular una vez que la poliolefina está clorada hasta el
punto de contener por lo menos un 2 por ciento en peso de
cloro.



262507

340 10). Procedimiento según la reivindicación 9), caracterizado por añadirse el hidrocarburo halogenado de bajo peso molecular una vez que la poliolefina está clorada hasta el punto que contiene cuando menos un 5 por ciento en peso de cloro.

345 11). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por el hecho de que en la segunda fase de cloración el contenido de cloro es aumentado todavía en un 2 por ciento cuando menos.

12). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CLORACION SOLUBLES PARTIENDO DE HOMO- Y RESPECTIVAMENTE DE COPOLIMEROS DE α -OLEFINAS.

350 Esta memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Noviembre de 1960

baer