

263 852

P.- 20.389

Case S59/31



263 852

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE, entidad belga, establecida en

33 Prince Albert, Ixelles - Bruselas, Bélgica, por :

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS

DE OLEFINAS HALOGENADOS"

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados por accion de un halógeno sobre el polímero o el copolímero de olefina sólido, en estado dividido, asi como a los polímeros y los copolímeros de olefinas halogenados flexibles, estables y de estructura uniforme obtenidos por este procedimiento.

Se sabe que el procedimiento empleado para la fabricacion de una poliolefina halogenada condiciona las propiedades del polímero porque determina la distribucion

263852



de los átomos de halógeno a lo largo de la cadena macromolecular (Trans. Faraday Soc., 1946, 42A, páginas 197 - 205).

5 En efecto, la estructura de una poliolefina, en particular el polietileno, comprende zonas cristalinas denominadas cristalitas y zonas amorfas; estas cristalitas se dejan halogenar difícilmente, mientras que las zonas amorfas lo son rápidamente (Trans. Faraday Soc., 1945, 41, abril - mayo, páginas 246-260; Trans. Faraday Soc., 1946, 42A, páginas 197-205).

10 Los diversos procedimientos conocidos de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenadas se refieren sobre todo a la cloración de los polietilenos.

15 Un procedimiento corrientemente empleado consiste en poner el polietileno en solución en un disolvente orgánico, tal como el tetracloruro de carbono; la disolución se hace a la presión atmosférica si se trata de polímeros obtenidos por polimerización del etileno a presiones elevadas y en presencia de catalizadores oxigenados (patente británica 481.515) o a una presión superior a la presión atmosférica si se trata de polietilenos obtenidos por polimerización a presiones relativamente pequeñas y en presencia de catalizadores organometálicos (patente francesa 1.134.094).
20 Se procede luego a la cloración del polímero disuelto a temperaturas del orden de 60 grados C. en el caso de polímeros obtenidos a elevada presión y a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente en el caso de polímeros obtenidos a baja presión. Cuando el polímero está en estado disuelto, las cristalitas no existen ya y la cloración tiene lugar con distribución uniforme de los átomos de

263852



cloro a lo largo de la cadena macromolecular.

Más allá de un cierto contenido en cloro (del orden de 40 % en peso de materia total), el cloro desempeña la misión de agente endurecedor. La consecuencia de este fenómeno es que los productos obtenidos que tienen un contenido en cloro inferior a 40 % en peso de materia total son cauchoides, blandos, generalmente pegajosos y necesitan entonces una vulcanización para buen número de aplicaciones. En cambio, los productos clorados que tienen un contenido en cloro superior a 40 % en peso, hasta 55 % y más, son rígidos y quebradizos y por ello prácticamente inutilizables.

A causa de su estructura prácticamente uniforme, los polietilenos clorados obtenidos por los procedimientos citados son relativamente estables frente al calor y a la luz.

Es igualmente conocido efectuar la cloración a baja temperatura (inferior a los 100 grados C.) en suspensión acuosa (patente de Estados Unidos 2.592.763) o en suspensión en un diluyente orgánico (patente belga 548.099). Las temperaturas son en este caso demasiado bajas para provocar un relajamiento en las zonas cristalinas de la estructura del polímero. Por consiguiente, solo las zonas amorfas son cloradas. La concentración de los átomos de cloro en estas zonas tiene por consecuencia provocar el endurecimiento del polímero y se obtienen así productos rígidos pero quebradizos y por consiguiente difícilmente utilizables.

Es igualmente conocido efectuar la cloración a 40 - 90 grados C., de los polietilenos sólidos finamente divididos, en suspensión en un medio gaseoso, especialmente

203352



en el cloro que sirve para la operacion (patente belga 539.466). Las observaciones formuladas para la cloracion en suspension acuosa o en un disolvente orgánico son válidas igualmente para este último procedimiento.

5 Por lo demás, los polietilenos clorados en suspension son poco estables frente al calor y a la luz y se ponen amarillos rápidamente.

La solicitante ha descubierto que era posible preparar polímeros y copolímeros de olefinas halogenadas que no presentan los diversos inconvenientes citados, es decir, polímeros y copolímeros de olefinas halogenadas flexibles, estables y de estructura uniforme, por halogenacion del polímero o del copolímero de olefina sólido en estado dividido a una temperatura elevada, en presencia de un agente antiestático.

10 El presente invento tiene por objeto un procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados por accion de un halógeno sobre el polímero o el copolímero de olefina sólido, en estado dividido, caracterizado porque se realiza la operacion por medio del halógeno gaseoso eventualmente diluido por medio de un gas inerte, en presencia de un agente antiestático, a una temperatura superior a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusion propio del polímero o del copolímero de olefina tratado.

25 Por polímeros o copolímeros de olefinas, se entiende cualquier polímero de etileno y de sus homólogos, por ejemplo, del propileno, del buteno, del isobuteno, del penteno, del hexeno así como los copolímeros de estas olefinas; 30 siendo obtenidos estos polímeros y copolímeros por cualquier

263852



procedimiento de polimerizacion conocido.

5 El procedimiento de halogenacion que constituye el objeto del invento es particularmente aplicable a la cloracion de los polietilenos, de los copolímeros etileno-propileno y de los copolímeros etileno-buteno obtenidos por los procedimientos de polimerizacion conocidos haciendo intervenir pequeñas presiones y catalizadores a base de compuestos metálicos y/u organometálicos.

10 La temperatura a la cual se desarrolla el procedimiento de halogenacion puesto a punto por la solicitante se define con relacion a una temperatura específica en cada polímero o copolímero de olefina, temperatura que es determinada por análisis térmico diferencial. Esta última técnica consiste en someter a una misma elevacion regular
15 de temperatura, por una parte, un material térmicamente inerte que sirve de referencia y, por otra parte, el material examinado que es susceptible de sufrir transformaciones físicas o químicas acompañadas de un desprendimiento o de una absorcion de calor. Los fenómenos físico-químicos
20 que se producen en el material examinado son puestos de manifiesto por la curva que reproduce las diferencias de temperatura que existen en cada instante entre este material y el material de referencia.

25 En particular, la curva de análisis térmico diferencial propia de un polímero o de un copolímero de olefina determinado pone de manifiesto un fenómeno endotérmico por dos puntos singulares. Este efecto endotérmico corresponde a la fusion de las cristalitas del polímero o del copolímero, es decir, al reblandecimiento de la materia. A los dos pun-
30 tos singulares corresponden dos temperaturas que indican

263852



respectivamente el comienzo y el final del reblandecimiento de la materia. Se designan estas dos temperaturas por temperatura de comienzo y temperatura de final del fenómeno endotérmico de fusión.

5 En el procedimiento que constituye el objeto del invento, la temperatura operativa es superior a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusión propio del polímero o del copolímero de olefina tratado. Se elige, por ejemplo, entre la temperatura de comienzo y la temperatura
10 de final del fenómeno endotérmico de fusión. La iluminación del medio de reacción es frecuentemente ventajosa.

La temperatura utilizada debilita la rigidez de las cristalitas del polímero o del copolímero de partida y permite su halogenación. Por consiguiente, los átomos de halógeno son distribuidos uniformemente a lo largo de la cadena macromolecular.

15 Sin embargo, operando en estas únicas condiciones, el producto se degrada rápidamente en curso de halogenación y se carboniza.

20 La solicitante ha comprobado con sorpresa que se podía evitar este último inconveniente efectuando la halogenación del polímero o del copolímero de olefina en el cual se ha incorporado un agente antiestático, generalmente a razón de 0,5-5 % en peso del polímero.

25 El polímero o el copolímero en curso de halogenación se adhiere a veces a las paredes del reactor en forma de un crepé muy frágil y fácilmente separable.

El polímero o el copolímero de olefina halogenado obtenido al final de operación es un sólido blanco estabilizado que permanece estable cuando es sometido a la acción
30

263852



del calor y/o de la luz.

Las sales de amonio cuaternario constituyen una clase de agentes antiestáticos particularmente eficaces cuando son empleadas en el procedimiento que constituye el objeto del invento. Entre estas sales se pueden
5 citar por ejemplo, el sulfato de trietanolamina y de laurilo, el dihidrofosfato de estearamidopropildimetil beta-hidroxiethylamonio, el cloruro de dodeciltrimetil, el
10 cloruro de octadeciltrimetil amonio y el cloruro de dimetilbencillauril amonio.

Se puede realizar la halogenacion del polímero o del copolímero de olefina sólido en estado dividido en una sola etapa, a las temperaturas definidas más arriba, en presencia del agente antiestático o, de manera más ven-
15 tajosa, en dos etapas: una halogenacion parcial a una temperatura inferior a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusion propio del polímero o del copolímero tratado, en presencia o de preferencia en ausencia de agente antiestático seguida de una halogenacion a fondo, a una
20 temperatura tal como la definida más arriba, en presencia del agente antiestático.

Ejemplos prácticos de puesta en práctica del procedimiento consisten en realizar la halogenacion de una
25 suspension del polímero o del copolímero de olefina sólido, en estado dividido, en el halógeno gaseoso eventualmente diluido por medio de un gas inerte o incluso de un lecho del polímero o del copolímero sólido, en estado dividido, fluidificado por medio del halógeno gaseoso eventualmente en mezcla con un gas inerte.

30 En resumen, operando en las condiciones del proce-



3352

dimiento que constituye el objeto del invento, se llega a preparar polímeros y copolímeros de olefinas halogenados que son estabilizados y de estructura uniforme (los átomos de halógeno están distribuidos uniformemente a lo largo de la cadena macromolecular). Además, su módulo de rigidez determinado a 40 grados C. para un ángulo de torsión de 110 grados de arco, según la norma ASTM D 1043-51 caracteriza un estado de flexibilidad que sitúa a estos productos entre los productos cauchoides, blandos y pegajosos y los productos rígidos y quebradizos que son preparados por las técnicas anteriores de halogenación.

Los polímeros y copolímeros de olefinas halogenados, preparados conforme al procedimiento que constituye el objeto del invento, convienen para buen número de aplicaciones, gracias a su conjunto de propiedades excelentes.

Así, los hilos, fibras, filamentos y cintas preparados a partir de estos productos pueden sufrir una deformación permanente gracias a un cierto estirado y adquirir en esta fase, una resistencia excepcional a la tracción. Esta propiedad notable puede ser aprovechada en la fabricación de hilos, fibras y cintas de cualquier clase.

Por lo demás, se ha comprobado que las películas de polímeros o copolímeros de olefinas halogenados conforme al procedimiento que constituye el objeto del invento pueden sufrir, después del estirado, una contracción importante por inmersión en el agua caliente.

Se pueden utilizar ventajosamente en el campo del embalaje de objetos de cualquier género y especialmente de las sustancias alimenticias.

Además, en mezcla con una materia de carga de la



que el amianto es un ejemplo típico, y diversos otros ingredientes tales como lubricantes, pigmentos, etc. ... los polímeros y copolímeros de olefinas halogenados de que se trata en el presente invento producen composiciones que
5 convienen para la fabricación de hojas o losetas destinados al revestimiento del suelo. La flexibilidad de estos polímeros y copolímeros de olefinas halogenados es tal que no es necesario incorporar un plastificante a las composiciones anteriores, como es el caso cuando los polímeros empleados son, por ejemplo, el policloruro de vinilo, el poliáacetato de vinilo y las resinas de cumarona.
10

Los polímeros y copolímeros de olefinas halogenados según el procedimiento del invento, por ejemplo los polietilenos clorados, son también susceptibles de ser utilizados para mejorar la resistencia a los choques de las composiciones a base de homopolímeros o de copolímeros de cloruro de vinilo, de estireno, de acetales vinílicos, etc. ... La cantidad de polímeros o de copolímeros clorados a incorporar a estas composiciones varía según el grado de resistencia a los choques deseado, y puede ser por ejemplo de
15 5-50 % en peso de la mezcla total.
20

Los ejemplos dados a continuación ilustran el procedimiento del invento sin limitar por ello su alcance. Los ejemplos 1 a 3 están dados a título comparativo con el fin
25 de marcar bien el progreso técnico realizado gracias al procedimiento que constituye el objeto del invento.

En todos los ejemplos descritos se procede como sigue:

Se introduce el polímero o el copolímero de olefina sólido, en estado dividido, en un tambor rotativo de 3 L
30



de Pyrex de 15 cm. de diámetro, que gira alrededor de un eje horizontal a la velocidad de 60 v/minuto y que se sumerge parcialmente en un baño de aceite que sirve para el caldeo. Se calienta el reactor a una temperatura inferior en algunos grados a la temperatura elegida para la halogenación, se barre el tambor por medio de nitrógeno y se introduce entonces el halógeno en el caudal elegido. La temperatura se fija al valor deseado gracias a la exotermicidad de la reacción. Salvo indicación en contrario, el medio de reacción es iluminado por medio de una lámpara Philora 450 w.

Cuando la reacción tiene lugar en una sola etapa (ejemplos 1, 2 y 21), se enfría el reactor después del tiempo de reacción fijado, se desgasifica al nitrógeno el halógeno que no ha reaccionado, se extrae el polímero o el copolímero halogenado que se lava al metanol y que se seca en estufa en vacío.

Cuando la reacción tiene lugar en dos etapas, sin adición de agente antiestático (ejemplo 3), no se vacía el reactor después de la primera etapa, siendo suficiente purgarlo al nitrógeno, elevar la temperatura bajo corriente de nitrógeno que se sustituye por el halógeno cuando la temperatura operativa elegida para la segunda etapa de halogenación está a punto de ser alcanzada. Se realiza entonces esta segunda etapa como la primera y se termina de manera idéntica.

Cuando la reacción tiene lugar en dos etapas con adición de un agente antiestático (ejemplos 4-20), se vacía el reactor después de la primera etapa, se humedece el polímero o el copolímero de olefina parcialmente halogenado por



253852

medio de una solución del agente antiestático en el alcohol isopropílico que se ha diluido previamente por medio del metanol. Se agita la mezcla hasta homogeneización, se seca en estufa en vacío a 50 grados C. hasta peso constante y se reintroduce el producto en el reactor. Se realiza entonces la segunda etapa de halogenación como la primera y se termina de la misma forma.

En cualquier momento de la reacción, se sigue la fijación del halógeno por análisis de los gases que salen del reactor.

Ejemplo 1

Se parte de un polietileno de peso molecular viscosimétrico 47.200, obtenido por polimerización del etileno en presencia de un catalizador al óxido de cromo. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión propias de este polímero son respectivamente 117 y 134 grados C. Este polímero es dividido en partículas muy finas por disolución en el tetracloruro de carbono a 110 grados C. y reprecipitación lenta. 210 gr. del polvo fino así obtenido son sometidos a 90 grados C. a la acción del cloro, empleado a razón de 7 mol gr/kgr. de polietileno y por hora, durante 3 h.

Se recogen 348 gr. de un polietileno clorado blanco que contiene 40,8 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 1.340 kgr./cm², por consiguiente muy duro, pero quebradizo.

Ejemplo 2

210 gr. del mismo polietileno que en el ejemplo 1 son sometidos, a 125 grados C., a la acción del cloro introducido a razón de 7 mol gr/kgr. de polietileno y por hora



3052

durante 7 h.

Se recogen 460 gr. de un polietileno clorado que contiene 56 % en peso de cloro. El producto es más flexible que el del ejemplo 1; presenta un módulo de rigidez de 350 kgr/cm², pero es castaño y por consiguiente degradado.

Ejemplo 3

210 gr. del mismo polietileno que en el ejemplo 1 son sometidos en una primera etapa, a 90 grados C., a la acción del cloro a razón de 3,5 mol gr/kgr. de polietileno y por hora, durante 1 h. El producto parcialmente clorado obtenido en esta fase es blanco y contiene 9 % en peso de cloro.

En una segunda etapa, se prosigue la cloración a 120-125 grados C., durante 3 h, siendo empleado el cloro a razón de 7 mol gr/kgr. del polímero inicial y por hora.

Se recogen finalmente 358 gr. de un polietileno clorado, amarillo oscuro, que contiene 42,7 en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 260 kgr/cm².

Ejemplo 4

100 gr. del polietileno de que se trata en los ejemplos 1, 2 y 3 son sometidos en una primera etapa, a 90 grados C., a la acción del cloro, durante 0,67 h., a razón de 3,5 mol gr. cloro/kgr de polímero por hora.

El producto parcialmente clorado, que contiene 7 % en peso de cloro, recibe la adición de 2 % en peso de sulfato de trietanolamina y de laurilo con relación al polietileno inicial y es entonces clorado en una segunda etapa, a 135 grados C, durante 2 h, siendo empleado el cloro a razón de 6 mol gr/kgr del polietileno inicial y por hora.

Se recogen 141 gr de un producto blanco que con-

263852



tiene 30 % en peso de cloro y que tiene un módulo de rigidez de 10 kgr/cm². Este polietileno clorado es estable, flexible y no pegajoso. No requiere vulcanización durante su utilización.

5 Ejemplo 5

Se parte de un copolímero etileno-buteno que contiene 3-4 % de buteno, de peso molecular viscosimétrico 52.570, que ha sido obtenido por copolimerización en presencia de un catalizador al óxido de cromo. Antes de ser sometido a la cloración, este copolímero es dividido en partículas muy finas por disolución en el tetracloruro de carbono a 110 grados C., y reprecipitación lenta. Las temperaturas de comienzo y final del fenómeno endotérmico de fusión propias a este copolímero son respectivamente 120 y 131 grados C.

100 gr. de este copolímero son tratados en una primera etapa a 90 grados, durante 0,75 h, por cloro empleado a razón de 3,5 mol gr/kgr de copolímero y por hora. El producto, en esta fase, es blanco y contiene 8 % en peso de cloro.

El copolímero parcialmente clorado es tratado entonces en una segunda etapa, después de adición de 2 % en peso de sulfato de trietanolamina y de laurilo con relación al copolímero de partida, por el cloro a 132 grados C. y durante 1,65 h; el cloro es introducido a razón de 6 mol gr/kgr del copolímero inicial y por hora.

Se recogen 142 gr de un copolímero que contiene 30 % en peso de cloro. Este producto es blanco y posee un módulo de rigidez de 16 kgr/cm².

30 Ejemplo 6

263852



100 gr. del mismo copolímero en el ejemplo 5 son sometidos, en una primera etapa, a 90 grados C, durante 0,75 h, a la acción del cloro introducido a razón de 3,5 mol gr/kgr de copolímero y por hora.

5 Al copolímero parcialmente clorado que contiene 8,3 en peso de cloro, se añade 2 % en peso calculado con relación al copolímero inicial de cloruro de dodeciltrimetilamonio y se prosigue entonces la cloración, a 130 grados C., durante 1,5 h.; siendo introducido el cloro en
10 cantidad de 6 mol gr/kgr de copolímero y por hora.

Se recogen 134 gr de un copolímero clorado, blanco, que contiene 25,1 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 36 kgr/cm².

Ejemplo 7

15 100 gr. del mismo copolímero que en el ejemplo 5 son clorados, en una primera etapa, a 90 grados C, durante 0,75 h, siendo añadido el cloro a razón de 3,5 mol gr/kgr del copolímero y por hora.

20 Al copolímero parcialmente clorado se le añade 2 % en peso con relación al copolímero inicial de cloruro de octadeciltrimetilamonio y la cloración se prosigue a 132 grados C, durante 1,65 h, siendo el gasto de cloro de 6 mol gr/kgr de copolímero inicial y por hora.

25 Se obtienen finalmente 138 gr de un producto blanco que contiene 28,3 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 20 kgr/cm².

Ejemplo 8

30 100 gr. del mismo copolímero que en el ejemplo 5 son clorados en un primer momento, a 90 grados C, durante 0,75 h, siendo introducido el cloro a razón de 3,5 mol g/kgr

263852



de copolímero y por hora.

Al copolímero obtenido en esta fase, que contiene 7,6 % en peso de cloro, se le añade 2 % en peso con relación al copolímero inicial de dihidrofosfato de estearamido propildimetil beta hidroxietil amonio y se prosigue la cloración durante 1,65 h, a 130 grados C, siendo el gasto de cloro de 6 mol gr/kgr de copolímero inicial y por hora.

Se recogen 139 gr de un copolímero blanco que contiene 29 % en peso de cloro y con un módulo de rigidez de 29 kgr/cm².

Ejemplo 9

100 gr. del mismo copolímero que el utilizado en los ejemplos 5, 6, 7 y 8 son tratados en una primera etapa, a 90 grados C, durante 0,83 h, por cloro introducido en cantidad de 3,5 mol gr/kgr de copolímero y por hora.

El producto clorado obtenido en esta fase contiene 7,7 % en peso de cloro. Se incorpora 2 % en peso con relación al copolímero inicial de cloruro de dimetilbencillauril amonio y se prosigue la cloración a 135 grados C durante 1,66 h; siendo introducido el cloro a razón de 6 mol gr/kgr de copolímero inicial y por hora.

Se obtienen finalmente 142 gr de un copolímero blanco-amarillento que contiene 30,4 % en peso de cloro y con un módulo de rigidez de 8 kgr/cm².

Ejemplo 10

Se parte de un copolímero etileno-buteno que contiene 3-4 % de buteno, de peso molecular viscosimétrico 28.120, que ha sido preparado por copolimerización en presencia de un catalizador al óxido de cromo. Antes de ser sometido a la cloración, este copolímero es dividido en parti-



263852

culas muy finas por disolucion en el tetracloruro de carbono a 110 grados C y reprecipitacion lenta. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusion propias de este copolímero son respectivamente 118 y 130 grados C.

100 gr de este copolímero son sometidos en una primera etapa, a 90 grados C, durante 0,75 h, a la accion del cloro introducido en cantidad de 3,5 mol gr/kgr de copolímero y por hora.

El producto obtenido en esta fase contiene 8,1 % en peso de cloro; se le añade 2 % en peso con relacion al copolímero inicial de sulfato de trietanolamido y de laurilo. Se clora luego a 135 grados C, durante 2 h; el cloro es introducido a razon de 6 mol gr/kgr de copolímero inicial y por hora.

Se recogen 147 gr de un producto blanco que contiene 32,9 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 10 kgr/cm².

Ejemplo 11

Se emplea un polietileno de peso molecular viscosimétrico 145.000 obtenido por polimerizacion en presencia de catalizador al óxido de cromo. Este polímero se presenta en forma de gránulos muy porosos que no es necesario dividir. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusion propias de este polímero son respectivamente 126 y 139 grados C.

Se efectua la cloracion parcial de 150 gr de este polímero, a 90 grados C., durante 0,83 h, por accion de cloro introducido a razon de 3,5 mol gr/kgr de polímero y por hora. El polímero clorado obtenido contiene 9,3 % en peso de cloro.



203832

Se le añade 2 % en peso con relacion al polímero inicial de sulfato de trietanolamina y de laurilo. Se prosigue entonces la cloracion, a 135 grados C, durante 1,83 h, por accion de cloro en cantidad de 6,3 mol gr/kgr del polímero de partida y por hora.

Se recogen 224 gr de polietileno clorado blanco que contiene 34 % en peso de cloro y con un módulo de rigidez de 23 kgr/cm².

Ejemplo 12

150 gr del mismo polímero que en el ejemplo 11 son sometidos a una cloracion parcial, a 90° C, durante 0,83 h, por cloro introducido a razon de 3,9 mol gr/kgr de polímero y por hora.

Al polietileno parcialmente clorado que contiene 10,2 % en peso de cloro se le añade 2 % en peso con relacion al polietileno inicial de cloruro de dimetilbencillauril amonio y es sometido a una cloracion suplementaria, a 135° C durante 1,83 h, por el cloro introducido en cantidad de 6 mol gr/kgr del polietileno inicial y por hora.

Se recogen 216 gr de un producto blanco que contiene 31,5 % en peso de cloro y con un módulo de rigidez de 16 kgr/cm².

Ejemplo 13

150 gr del mismo polímero que en los ejemplos 11 y 12 son clorados parcialmente en la oscuridad, a 92° C, durante 1 h, por accion de cloro introducido a razon de 3,4 mol gr/kgr de polímero y por hora.

El polímero parcialmente clorado contiene 9,2 % en peso de cloro se le añade 2 % en peso con relacion al polímero inicial de sulfato de trietanolamina y de laurilo.



Se somete la mezcla, en la oscuridad, a la acción del cloro introducido en cantidad de 6,4 mol gr/kgr de polímero inicial y por hora, a 135° C, durante 1,85 h.

Se recogen finalmente 219 gr de un polietileno clorado blanco que contiene 32,4 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 10 kgr/cm².

Ejemplo 14

Se emplea un copolímero etileno-buteno que contiene 2,5 % de buteno, de peso específico 0,95, obtenido por copolimerización en presencia de un catalizador al óxido de cromo. Este copolímero se presenta en forma de partículas irregulares muy porosas. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión propias de este copolímero son respectivamente 120 y 136° C.

Se cloran en primer lugar 150 gr de este copolímero, a 90° C, durante 0,83 h, por acción del cloro a razón de 3,5 mol gr/kgr de copolímero y por hora.

Al producto parcialmente clorado que contiene 9,4 % en peso de cloro se le añade 2 % en peso con relación al copolímero inicial de sulfato de trietanolamina y de laurilo. Se clora entonces la mezcla, a 135° C, durante 1,83 h, por medio de cloro introducido a razón de 6 mol gr/kgr del copolímero de partida y por hora.

Se recogen 216 gr de un producto blanco que contiene 31,5 % en peso de cloro y cuyo módulo de rigidez es 18 kgr/cm².

Ejemplo 15

Se parte de un copolímero análogo al empleado en el ejemplo 14. Este copolímero contiene 3,5 % de buteno y posee un peso específico de 0,94. Las temperaturas de comienzo y



203852

de final del fenómeno endotérmico de fusión son respectivamente 117 y 132° C.

150 gr de este copolímero son clorados, a 90° C, durante 0,83 h, por acción de cloro introducido en cantidad de 3,4 mol gr/kgr del copolímero y por hora.

Se obtiene un producto parcialmente clorado que contiene 8,7 % en peso de cloro. Se le añade 2 % en peso con relación al copolímero inicial de sulfato de trietanolamina y de laurilo. Se clora la mezcla a 135° C durante 1,83 h, por medio de cloro que se introduce a razón de 6 mol gr/kgr de copolímero inicial y por hora.

213 gr de producto clorado blanco que contiene 30,5 % en peso de cloro son recogidos. El módulo de rigidez es de 16 kgr/cm².

Ejemplo 16

Se emplea un polietileno de peso molecular viscosimétrico 52 000, obtenido por polimerización en presencia de un catalizador organometálico $TiCl_4 - AlCl_3 - Sn(C_4H_9)_4$. Este polímero se presenta en forma de partículas porosas. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión propias de este polietileno son respectivamente 119 y 131° C.

70 gr de este polietileno son clorados en una primera etapa a 90° C, durante 0,75 h, por acción del cloro introducido en cantidad de 4 mol gr/kgr de polímero y por hora.

El polietileno parcialmente clorado contiene 8,9 % en peso de cloro. Se le añaden 2 % en peso con relación al polímero de partida de sulfato de trietanolamina y de laurilo, y se prosigue la cloración durante 1,67 h, a 127° C, siendo introducido el cloro a razón de 6 mol gr/kgr del po-



263852

lietileno inicial y por hora.

Se recogen 99,5 gr de polietileno clorado blanco que contiene 30,9 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 7 kgr/cm².

5

Ejemplo 17

Se parte de un polímero análogo al empleado en el ejemplo 16. Su peso molecular viscosimétrico se eleva a 84 000 y sus temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión son de 120 y de 131° C.

10

150 gr son sometidos a la cloración durante 0,83 h, a 90° C. El cloro es introducido en cantidad de 3,4 mol gr/kgr de polímero y por hora.

15

El polímero parcialmente clorado obtenido contiene 8,7 % en peso de cloro. Se le añade 2 % en peso con relación al polietileno inicial de sulfato de trietanolamina y de laurilo y se clora entonces durante 1,83 h a 138° C, siendo empleado el cloro a razón de 6 mol gr/kgr de polímero inicial y por hora.

20

Se recogen 217 gr de polietileno clorado blanco que contiene 31,7 % en peso de cloro y que posee un módulo de rigidez de 13 kgr/cm².

Ejemplo 18

25

Se parte de un polietileno de peso molecular viscosimétrico 160 000, obtenido como los polietilenos de los ejemplos 16 y 17. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión se elevan respectivamente a 120 y 134° C.

30

100 gr de este polímero son tratados durante 2,5 h, a 90° C, en la oscuridad, por cloro introducido en cantidad de 3,5 mol gr/kgr de polímero y por hora.

263852



5 El polietileno parcialmente clorado obtenido contiene 9,6 % en peso de cloro. Se le añade 1,5 % en peso con relacion al polietileno de partida de cloruro de dimetilbencillauril amonio. Se clora la mezcla, siempre en la oscuridad, a 135° C, durante 2,5 h, por medio de cloro introducido en cantidad de 6,1 mol gr/kgr de polietileno inicial y por hora.

10 Se recogen 150 gr de un polímero clorado blanco que contiene 34,4 % de cloro y que posee un módulo de rigidez de 6 kgr/cm².

Ejemplo 19

15 Se parte de un polietileno de peso molecular viscosimétrico 380 000 análogo a los polietilenos empleados en los ejemplos 16, 17 y 18. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusion son respectivamente de 124 y 138° C.

100 gr de este polímero son clorados durante 0,83 h, a 90° C, por medio de cloro introducido a razon de 3,4 mol gr/kgr de polímero y por hora.

20 El polietileno parcialmente clorado obtenido contiene 8,5 % en peso de cloro. Se le añade 2 % en peso con relacion al polietileno inicial de sulfato de trietanolamina y de laurilo y se prosigue la cloracion durante 1,83 h, a 135° C por medio de cloro introducido a razon de 6 mol gr/kgr del polímero de partida y por hora.

25 Se recogen 146 gr de un polietileno clorado blanco que contiene 32,4 % en peso de cloro y con un módulo de rigidez de 10 kgr/cm².

Ejemplo 20

30 Se parte de un copolímero etileno-propileno que

263852



5 contiene 3-4 % en peso de propileno obtenido por copolimerización en presencia de un catalizador al óxido de cromo. Este copolímero se presenta en forma de granos irregulares muy porosos que es inútil dividir. Las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión propias de este copolímero son respectivamente 110 y 135° C.

200 gr de este copolímero son tratados a 50° C durante 45 minutos por cloro, empleado a razón de 5,2 mol gr/kgr de copolímero y por hora.

10 El producto parcialmente clorado obtenido es blanco y contiene 9 % en peso de cloro.

Se añade a este producto 2 % en peso de cloro de dimetilbencillauril amonio y se prosigue la cloración durante 2 h, a 131° C, por medio de cloro introducido a razón de 5 mol gr/kgr del copolímero inicial.

15 El producto final es blanco, contiene 37,5 % en peso de cloro y posee un módulo de rigidez de 8 kgr/cm².

Ejemplo 21

20 Se parte de 150 gr del mismo polietileno que el empleado en el ejemplo 11.

Se añade 2 % en peso de cloruro de dimetilbencillauril amonio y se efectúa la cloración de la mezcla a 132° C, durante 3 h, por medio de cloro añadido a razón de 6,1 mol gr/kgr de polímero y por hora. La reacción es efectuada en la oscuridad.

25 El producto clorado no se pega en absoluto a las paredes del reactor. Se recogen 244 gr del mismo. Este producto contiene 39,5 % en peso de cloro y posee un módulo de rigidez de 7 kgr/cm².

30 Esta solicitud, que corresponde a la presentada



20352

en Holanda, el 12 de febrero de 1.960, bajo el número 248.355, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros de olefinas halogenados por acción de un halógeno sobre el polímero o el copolímero de olefina sólido en estado dividido, caracterizado porque se realiza la operación por medio del halógeno gaseoso, eventualmente diluido por medio de un gas inerte, en presencia de un agente antiestático, a una temperatura superior a la temperatura
15 de comienzo del fenómeno endotérmico de fusión propio del polímero o del copolímero de olefina tratado.

20 2.- Procedimiento de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza la operación por medio del halógeno gaseoso, eventualmente diluido por medio de un gas inerte, en presencia de un agente antiestático, a una temperatura comprendida entre las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión propias del polímero o del copolímero de olefina tratado.



3.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicacion 1, caracterizado porque se realiza la halogenacion, en una sola etapa, en presencia de un agente antiestático, a una temperatura superior a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusion propia del polímero o del copolímero de olefina tratado.

4.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicacion 2, caracterizado porque se realiza la halogenacion, en una sola etapa, en presencia de un agente antiestático, a una temperatura comprendida entre las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusion propias del polímero y del copolímero de olefina tratado.

5.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicacion 1, caracterizado porque se realiza la halogenacion en dos etapas, que consisten en halogenar parcialmente el polímero o el copolímero de olefina a una temperatura inferior a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusion propia del polímero o del copolímero de olefina tratado, y luego, en proseguir la halogenacion en presencia de un agente antiestático, a una temperatura superior a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusion propia del polímero o del copolímero de olefina tratado.

6.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenadas según la reivindicacion 2, caracterizado porque se realiza la halogenacion en dos etapas que consisten en halogenar parcialmente el polímero o el copolímero de olefina a una temperatura inferior

283852



a la temperatura de comienzo del fenómeno endotérmico de fusión propia del polímero o del copolímero de olefina tratado, y luego en proseguir la halogenación en presencia de un agente antiestático, a una temperatura comprendida entre las temperaturas de comienzo y de final del fenómeno endotérmico de fusión propias del polímero o del copolímero de olefina tratado.

5

7.- Procedimiento de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque se realiza la halogenación de una suspensión en el halógeno gaseoso, eventualmente diluido por medio de un gas inerte, del polímero o del copolímero de olefina sólido, en estado dividido.

10

8.- Procedimiento de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque se realiza la halogenación de un lecho del polímero o del copolímero de olefina sólido, en estado dividido, fluidificado por medio del halógeno gaseoso, eventualmente en mezcla con un gas inerte.

15

9.- Procedimiento de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados, según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el agente antiestático empleado es elegido entre la clase de las sales de amonio cuaternario.

20

10.- Procedimiento de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente antiestático empleado es el sulfato de trietanolamina y de laurilo.

25

11.- Procedimiento de fabricación de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicación

30

263852



cion 9, caracterizado porque el agente antiestático empleado es el dihidrofosfato de estearamidopropildimetil beta hidroxietil amonio.

5 12.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicacion 9, caracterizado porque el agente antiestático empleado es el cloruro de dodeciltrimetil amonio.

10 13.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicacion 9, caracterizado porque el agente antiestático empleado es el cloruro de octadeciltrimetil amonio.

15 14.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según la reivindicacion 9, caracterizado porque el agente antiestático empleado es el cloruro de dimetilbencillauril amonio.

20 15.- Procedimiento de fabricacion de polímeros y de copolímeros de olefinas halogenados según las reivindicaciones 1-14, caracterizado porque el agente antiestático empleado es utilizado a razon de 0,5-5 % en peso del polímero o del copolímero inicial.

25 16.- Procedimiento de cloracion de los polietilenos obtenidos por los procedimientos de polimerizacion conocidos haciendo intervenir presiones relativamente bajas y catalizadores a base de compuestos metálicos y/u organometálicos, conforme a las reivindicaciones 1-15.

30 17.- Procedimiento de cloracion de los copolímeros etileno-propileno obtenidos por los procedimientos de polimerizacion conocidos haciendo intervenir presiones relativamente bajas y catalizadores a base de compuestos metálicos y/u organometálicos, conforme a las reivindicaciones



263852

nes 1-15.

18.- Procedimiento de cloracion de los copolí-
meros etileno-buteno obtenidos por los procedimientos de
polimerizacion conocidos haciendo intervenir presiones
relativamente bajas y catalizadores a base de compuestos
metálicos y/u organometálicos, conforme a las reivindica-
ciones 1-15.

19.- Procedimiento de fabricacion de polímeros
y copolímeros de olefinas halogenados.

Tal y como se ha descrito en la memoria que ante-
cede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escri-
tas por una sola cara.

Madrid,

P.A.