

276326



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POST-HALOGENACIÓN DE RESINAS CONTENIENDO HALÓGENOS", a favor de la firma estadounidense THE B. F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en "230 Park Avenue", New York, Estados Unidos de América.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la post-halogenación de resinas conteniendo halógenos.

Conciérne esta invención a la post-halogenación de resinas haluro de vinilo poliméricas y más particularmente trata del perfeccionado procedimiento para la post-cloración de resinas de cloruro de vinilo altamente poliméricas.

Un primer objeto de esta invención es proveer composiciones poliméricas vinilo que tienen aumentada la tolerancia para alta temperatura incluyendo buena estabilidad al calor y puntos de reblandecimiento o fluidez materialmente aumentados.

Las resinas de cloruro de vinilo han sido utilizadas en ambas condiciones, la dura, rígida no plasticizada y la forma blanda, flexible plasticizada. Ambos tipos sufren la principal desventaja de no ser utilizables a temperaturas de

276326



- servicio moderadamente elevadas, siendo inutilizables las resinas plasticizadas a temperaturas que exceden de alrededor de los 75°C. Algunas de las resinas se comban malamente mientras que otras se descomponen mal aun a temperaturas moderadamente altas. El cloruro de polivinilo, en su condición no plasticizada, es un material rígido, fuerte, estable que tiene una adicional ventaja cual es la de no soportar combustión. Sin embargo, este material rígido no es usualmente empleado en aplicaciones estructurales a temperaturas que exceden de alrededor de los 60 o 70°C. El cloruro polivilideno es algo similar y, además, tiene una muy baja temperatura de transición de segundo orden de alrededor de los -20°C. y es menos estable al calor y a la luz que el cloruro de polivinilo. Copolímeros de estos dos monómeros tienen también enteramente bajo punto de reblandecimiento y pobres estabilidades. Mezclas de cloruro de polivinilo no plasticizado con uno o más plasticizadores sólidos, resinosos "ayuda procesos", tal como copolímero estireno-acrilonitrilo, son más fácilmente tratados pero no son suficientemente estables y ablandan a temperaturas más bajas que lo deseable para muchas aplicaciones.
- Un creciente empleo para composiciones rígidas y semi-rígidas del tipo descrito es en forma de tubo extrusionado, bañeras y revestimiento de cables. Sin embargo, a causa de las bajas temperatura—s de reblandecimiento o "combado", los tubos de cloruro de polivinilo han sido utilizados principalmente, donde la resistencia a la corrosión, resistencia a la acción del tiempo, resistencia a la luz, resistencia a la llama, etc., hacen inutilizables otros plásticos rígidos. Hay por lo tanto una necesidad para disponer de una composición que tenga todas las excelentes propiedades antes mencionadas inherentes a un
5.
10.
15.
20.
25.
30.

276326 19 ABR



cloruro de polivinilo no plasticizado, teniendo además aumentada la tolerancia para alta temperatura incluyendo prominente resistencia a descomponerse por el calor, mayor estabilidad dimensional y temperaturas de reblandecimiento materialmente aumentadas.

5.

Otro objeto de esta invención es proveer con nuevo procedimiento, sencilla y rápidamente llevar a cabo la cloración de resinas de cloruro de polivinilo en equipo de reactor convencional para obtener productos que tienen excelente resistencia a los disolventes comunes y químicos corrosivos, excelente estabilidad al calor y temperaturas altas no usuales de reblandecimiento e "combado".

10.

Los anteriores procedimientos en el arte para post-cloración de las resinas de cloruro de polivinilo incluyen la cloración de suspensiones acuosas de la resina, cloración de una solución de la resina en un disolvente clorado tal como tetracloruro de carbono o tetracloreetano, la cloración de una resina seca, finamente dividida en partículas, con cloro húmedo y otras varias modificaciones de estos procedimientos según se expone en el texto del libro "Vinyl and Related Polymers" de C. E. Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York 1952, páginas 412-413.

15.

20.

En la presente invención se ha descubierto un nuevo procedimiento para la post-cloración de resinas porosas, granulares, de cloruro de polivinilo, comprendiendo adición de cloro a una suspensión acuosa de una resina de cloruro de polivinilo en presencia de un agente hinchador clorometano y con total ausencia de oxígeno y radiación actínica, a una temperatura de alrededor de los 60 a los 100°C., y una presión calibrada (es decir, una presión en adición a la presión atmosférica normal) de

25.

30.

276326



desde alrededor de 20 hasta alrededor de 80 libras por pulgada cuadrada.

Las resinas de cloruro de polivinile utilizables en el procedimiento de la presente invención incluyen polimeros termoplásticos producidos por la polimerización de una mezcla monómera que contiene no menos de alrededor de un 70% en peso de cloruro de vinile y más preferiblemente un 90% en peso de dicho cloruro. Así, pueden ser utilizados copolimeros e interpolimeros de cloruro de vinile con menores cantidades de 1-monoolefínico e tipo vinilo (por ejemplo, conteniendo un solo grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ por molécula. Ilustrativos comonomeros son, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, etileno, propileno y otros. El más preferido es el cloruro de polivinile (por ejemplo, el homopolimero de cloruro de vinile)).

Las resinas de cloruro de polivinile útiles en el procedimiento de esta invención son preferidas granulares y algo porosas en naturaleza. Una resina "macrogranular" es requerida para obtener baja viscosidad rebajada necesaria para agitación eficaz y para obtener viscosidad baja en altos niveles sólidos.

Es necesario que el medio reaccional de cloración se agite vigorosamente con objeto de facilitar solución cloro y distribución del cloro disuelto a cada una de las suspendidas partículas de resina. Las resinas macro-granulares preferidas aquí incorporadas son aquellas en las que esencialmente todas las partículas están por encima de 10 micrones y más preferiblemente aquellas en las que una mayoría de las partículas está por encima de los 50 micrones de diámetro. Los grados de suspensión polimerizada de granular tosco "fin general" de polimero conteniendo partículas hasta de 200 micrones o más de diámetro, son perfectamente

5- 276326



satisfactorios en el presente procedimiento. Se ha encontrado también que resinas porosas aumentan la eficacia de la cloración y conducen a productos más estables. El empleo de una resina porosa en el presente procedimiento facilita la difusión del cloro en la partícula de suerte que resultan productos clorados homogéneamente. Polimeros no porosos sólidos deben ser altamente hinchados y aun entonces resultan productos heterogéneos cuando son clorados por el actual procedimiento. Por estas y otras razones son fuertemente preferidas resinas de cloruro de polivinile conteniendo desde alrededor de un 5 hasta un 50% en volumen de espacio de pore.

Dado que se usa aquí el término "viscosidad específica", se calculan valores derivados de medidas de viscosidad. Soluciones para estudio viscométrico se preparan disolviendo 0.35 gramos de la resina clorada en 25 ml. de tetrahidrofurano mientras de calienta suavemente y agitando en una solución giratoria. Las soluciones son entonces filtradas en un viscosímetro Ubbelohde apropiado, previamente calibrado para el disolvente puro. El tiempo de flujo en segundos para las soluciones es determinado en cuatro diluciones diferentes para obtener datos de flujo de un número de concentraciones. Una porción de la solución filtrada original es secada a peso constante a +130°C. para obtener un valor verdadero de concentración. La relación del tiempo de flujo de la solución polimero al tiempo de flujo del disolvente puro es un valor conocido como de "viscosidad reducida". Cuando el número (1) es sustraído desde "viscosidad reducida", se obtiene el valor conocido como de "viscosidad específica". Cuando la "velocidad específica" es dividida por la concentración y los valores obtenidos trazados contra concentración, la extrapolación de la línea recta



276326

resultante a la concentración cero da uno de los valores conocidos como "viscosidad intrínseca". Para ser adecuada al procedimiento de la presente invención, la resina de cloruro de polivinilo debe tener una viscosidad específica mínima de, a lo menos, tan alta como 0.40, más preferiblemente, a lo menos, alrededor de 0.45 y aun más preferiblemente por encima de alrededor de 0.50.

5. Para estabilidad grandemente aumentada en el producto del procedimiento aquí llevado a cabo, es necesario emplear como agente de hinchazón/ esponjador un clorometano, esto es, un hidrocarburo clorado conteniendo a lo menos un átomo de cloro. Tales materiales incluyen metano monocloro, metano dicloro y cloroformo. En la producción de resinas de cloruro de polivinilo clorado de máxima estabilidad al calor y máxima temperatura de reblandecimiento (para una proporción dada de cloro añadido) es más preferido emplear cloroformo como agente hinchador en húmedo. El cloroformo aparece ser único en el aspecto de que por su uso resultan resinas altamente estables y, además, aparece tener un efecto directivo en la reacción de cloración. El cloroformo parece actuar como un catalizador suave produciendo una rápida reacción entre el cloro y la resina. El mecanismo por el cual funciona el cloroformo no es sabido. Productos preparados usando cloroformo como agente hinchador tienen viscosidades intrínsecas tanto o más altas que la resina de cloruro de polivinilo original lo cual significa que la reacción de cloración está acompañada con, sustancialmente, no división de la cadena del polímero. Aunque los productos son sustancialmente insolubles en los disolventes de laca comunes, tales como acetona, ésteres e hidrocarburos aromáticos, son completamente solubles en tetrafurano caliente, ciclohexanona
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

7 - 276526



caliente o cloroformo caliente, lo que prueba que la consiguiente ganancia en el peso molecular (y en la viscosidad intrínseca) no se debe a enlaces cruzados.

5. La preparación de resina de cloruro de polivinilo en la mezcla de reacción similar a fango puede ser ampliamente aumentada hasta una concentración de alrededor de 35-40% en peso. No existe límite inferior efectivo en sólidos en la citada mezcla aunque consideraciones de economía práctica requieren un mínimo de no menos que alrededor del 1-10%. Altos niveles
10. sólidos son posibles con resinas macro-granulares mientras que el uso de resinas extremadamente finas puede exhibir prohibitivamente altas viscosidades al 10% e menos de sólidos. Este presente preferido procedimiento tiene la ventaja inherente de alto rendimiento de producto para una unidad dada de volumen de espacio reactor.
15. De acuerdo con el procedimiento aquí llevado a cabo, la resina de cloruro de polivinilo como material de partida es suspendida en un medio acuoso que contiene desde alrededor de un 2 hasta un 25% en volumen basado en el contenido total de
20. líquido de dicho medio del agente hinchador clorometano. La temperatura de reacción es mantenida a, desde alrededor de los 60°C. hasta alrededor de los 90°C. con objeto de asegurar productos estables y de alto reblandecimiento así como una razonable velocidad de cloración. La presión calibrada es preferiblemente
25. mantenida en el grado de desde alrededor de 20 hasta 80 libras por pulgada cuadrada y el oxígeno está sustancialmente excluido del reactor. No se requiere catalizador tal como foto-iluminación bajo estas mejoradas condiciones lo cual es una decisiva ventaja en la producción en gran escala de resinas de
30. cloruro de vinilo pest-cloradas. Productos inferiores son

270326



obtenidos bajo las anteriores condiciones cuando el agente hinchador clorometano es omitido de la mezcla de reacción.

5. Siguiendo el completado de la reacción cloracional, el fangoso polimero es simplemente filtrado o centrifugado para librarlo de la fase agua y la torta filtrada es neutralizada por adición de una base soluble en agua tal como hidróxidos de sodio, potasio o amonio, carbonatos, fosfatos, etc. El neutralizado polimero es entonces lavado con agua pura para neutralización separando el electrolito residual.
10. El secado de la torta lavada puede ser llevado a cabo al aire o en hornos de vacío, por secadores en suspensión, y el empleo similar de temperaturas, preferiblemente por debajo de alrededor de los 75°C. La torta filtrada con humedad de agua puede ser lavada con alcohol o acetona para separar el agua absorbida y entonces el polimero húmedo de alcohol e acetona, puede ser secado en un horno de vacío a temperaturas moderadas de alrededor de 50°C. Cuando se desee recuperar el clorometano y los productos clorados, el fango de reacción puede ser destilado al vapor antes de agotar lo antes descrito.
15. En general los productos clorados de la presente invención que incluyen aquellos que tienen densidades por encima del 1.40 g./cc. hasta 1.70 g./cc., y particularmente los de densidades de desde alrededor de 1.43 a 1.65, deben ser estabilizados para evitar degradación mientras se trabaja en el molino en otros ingredientes de la composición. Usualmente, desde alrededor del 1 hasta alrededor del 10% en peso de un estabilizador, permitirá mezclar otros ingredientes sin observar precauciones cuidadosas. Muchos de los estabilizadores conocidos orgánicos o metal-orgánicos tienen acción lubricante, de suerte que una
20. composición estabilizada podrá más prontamente unirse en una
- 25.
- 30.

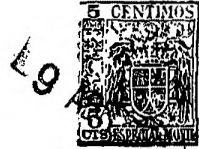
276326



heja o en un molino de plástico, o ser un sólido bien fundido en un extrusor o en un mezclador Banbury. Laurato de estaño dibutil, bario, calcio, cadmio, lauratos o estearatos de plomo, tipos de maleato de estaño, ésteres y polímeros tipo epoxi, y similares, tiene esta acción estabilizante. Otro numerosos estabilizadores tales como los tratados en British Plastics, Vol. 27, páginas 176-9 (1954) así como la Patente estadounidense N° 2.075,543, son operativos en los productos que resultan del presente procedimiento. Sólidos tales como carbonato de plomo básico pueden ser también añadidos para contribuir prontamente a la consecución del procedimiento para la resina terminada. Resinas estabilizadas de este tipo tienen una utilidad comercial mayor que la resina cruda. Como antes se ha indicado, los productos de este tipo son únicos en el aspecto de tener puntos de reblandecimiento a lo menos 20°C. más altos que el cloruro de polivinilo no plasticizado y por tener una estabilidad al calor en aire de a lo menos 10 minutos y, preferiblemente, de a lo menos 20 minutos a 400°F.

Los productos clorados del procedimiento aquí llevado a cabo pueden ser plasticizados en mucho de la misma manera que cualquier otro polímero de cloruro de vinilo, aunque los plasticizadores de cloruro de polivinilo usuales son algo menos eficaces en las resinas cloradas. Sin embargo, es sorprendente que las mejoradas propiedades antes mencionadas de los productos clorados se mantengan en grado tan amplio, al ser combinados con plasticizadores de todos los tipos. Pueden ser empleados de la manera usual, filtros, estabilizadores, dilatadores, tintes y pigmentos colorantes, agentes de desmoldeo, lubricantes y otros aditivos convencionales.

En los siguientes ejemplos ilustrativos las cantidades de



276326

ingredientes son dadas en partes en peso, a menos que se indiquen de otra manera.

EJEMPLO

Las resinas de cloruro de polivinilo fueron cloradas como sigue:

5.

En una reacción se cargaron 7 partes de un cloruro de polivinilo macrogranular (alrededor de un 80% de resina tipo "Geon 101EP" de conversión) y 59,5 partes de agua destilada. La pasta es dejada en reposo unas pocas horas para asegurar el completo humedecimiento de todas las partículas por el agua. "Geon

10.

101EP" es un cloruro de polivinilo para fines generales y de fácil tratamiento, hecho por la B.F. Goodrich Chemical Company, de Cleveland, Ohio, teniendo una viscosidad específica de alrededor de 0.54. Este cloruro polivinilo es una resina granular

15.

razonablemente tosca, cuyos granules pasan esencialmente en criba de malla 42 y esencialmente quedan todos retenidos en una criba de malla 200. La preponderancia de las partículas es la de aquellas cuyo diámetro es mayor que 25 micrones y son porosas. Ese espacio poroso, en medición efectiva, es de alrededor

20.

de un 15 a un 20% en volumen. Las determinaciones de área de superficie mediante el método de adsorción de nitrógeno, indican que esta resina tiene una superficie de partícula total alrededor de la equivalente a una resina de cloruro de polivinilo que tenga partículas solamente de 1 a 3 micrones de diámetro.

25.

La pasta fué entonces agitada y fué soplado a través de la misma una corriente de nitrógeno para purgar de aire al sistema reactor. Se continuó esta purga durante 10 minutos y después fué evacuado el reactor para separar el nitrógeno y las trazas remanentes de oxígeno. Después de alrededor de 30 mi-

30.



- 11 -
276326

5. nutos fué cerrado el vacío y se añadieron 3,5 partes de cloroformo al reactor. Se incrementó entonces la agitación y el contenido del reactor fué traído a la temperatura de reacción. Se inició entonces la reacción mediante admisión de cloro desde un cilindro al reactor hasta que el sistema alcanzó la presión operante y se regularon las marchas de la adición de cloro y de enfriamiento del reactor de suerte que la presión operante y la temperatura permanecieron constantes durante todo el período de la reacción. Se interrumpió la reacción después de haber
10. añadido bastante cloro para realizar el deseado nivel de cloración en el cloruro de polivinilo. La cantidad de cloro empleada fué determinada midiendo la pérdida de peso en el cilindro del cloro.

15. Inmediatamente que se completó la adición de cloro, el reactor y su contenido fueron rápidamente enfriados hasta alrededor de 25-35°C. Se sopló entonces nitrógeno a través de la pasta para separar el exceso de cloro y el producto fué aislado. Para la cloración en la que no se usó cloroformo, la carga de reacción constó de 7 partes de resina de cloruro de polivinilo
20. y 63 partes de agua destilada. El producto de cloración fué aislado por filtración y el sólido fué lavado completamente con agua y filtrado de nuevo. Entonces se neutralizó el sólido a un pH de 8 a 10 mediante solución acuosa al 10% de carbonato de sodio. Se lavó de nuevo el producto con agua, se filtró y finalmente el sólido fué hecho pasta en metanol y agitado durante 30 minutos antes de aislarlo en un filtro y secado al vacío a 50°C., durante 16 horas.
- 25.

30. El antedicho producto post-clorado fué valorado de la siguiente manera: Una muestra de dos gramos de la resina fué prensada en un botón el cual fué comprobado para densidad a



27632

- 25°C. Después, se realizaron pruebas de extrusión dinámica standard (T_1 y T_2) en muestras de un gramo de la resina. Una muestra de la resina fué también mezclada en un recipiente standard conteniendo 100 partes de resina, 3 partes de Ferro 1827 (mezcla de sales de bario y cadmio de alta acidez grasa como estabilizador) y 0.75 partes de estearato de calcio. La precitada mezcla fué triturada en un molino a 400°F. Se permitió mezclarse a las muestras adheridas a un rodillo del molino después de 2 a 3 minutos, aproximadamente, a temperatura, durante otros 2 a 3 minutos antes de que el producto fuera retirado del molino. Dos lonchas de la precitada provisión, midiendo 5" x 2" x 1/8", fueron toscamente cortadas para la prueba de distorsión por el calor (ASTM D648) mientras que el resto de la provisión fué de nuevo trabajado hasta alrededor de un espesor de 0.030" de suerte que se pudieron cortar tiras de 6" x 1/2" para la prueba de estabilidad al calor. Las lonchas fueron insertadas en una prensa, precalentadas durante 5 minutos, aproximadamente, y moldeadas durante alrededor de 3 minutos a 420°F. Barras de distorsión por el calor midiendo 5" x 1/2" x 1/8" fueron cortadas desde las lonchas y probadas de canto a 264 libras por pulgada cuadrada de tensión de fibra sobre soportes de 4". Se aumentó la temperatura a razón de 2°C. por minuto y la temperatura de distorsión por el calor fué registrada en el momento en que la barra se combó en 0.01".
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- Las tiras de 6" x 1/2" fueron cortadas en alrededor de 6 partes y envejecidas al calor en una circulación de aire en horno a 400°F. Fueron separadas muestras retirándolas del horno a los 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. El valor de la estabilidad al calor para una muestra dada se basó en la longi-

73 276326



tud de tiempo (estimado en 5 minutos) para la cual una muestra podría ser expuesta a 400°F. antes de ocurrir el ennegrecimiento.

La prueba de extrusión dinámica es usada para determinar la "temperatura de consolidación" (T_1) y la "temperatura de fluidez" (T_2). En esta prueba se coloca una muestra de resina en una cavidad de molde de émbolo buzo que tiene un orificio en el fondo y se aplica una presión standard por medio de dicho émbolo. La cavidad es entonces gradualmente calentada hasta (1) la unión o consolidación del polvo en una masa sólida (T_1) y (2) hasta que la masa consolidada empieza a fluir a través del citado orificio (T_2). El valor T_1 es usualmente de alrededor de 15°C. por encima del cual es más comúnmente conocido como una "temperatura de transición de segundo orden".

La velocidad de cloración (que fue encontrada ser una reacción de primer orden) se determinó para cada resina. Los resultados de la precitada preparación y pruebas se da en las siguientes tablas. La reacción de cloración fue llevada a cabo a temperaturas de reacción de 50, 60, 80 y 95°C, y a presiones de 20, 40 y 80 libras por pulgada cuadrada. A temperaturas y presiones por debajo de estas y en ausencia de iluminación ultravioleta, se obtuvieron productos inferiores y excesivamente largos períodos de reacción. Los resultados de las pruebas y las propiedades de los productos preparados de la antedicha manera se dan en la siguiente Tabla.



276326

TABLA

Agente hinchador, cloroformo. Sin iluminación

	A	B	C	D	E
5. Temperatura de Reacción (°C)	50	60	60	60	60
Presión de Reacción (psi g.)	40	20	40	40	40
10. Densidad de los Productos (g./cc.)	1.56	1.57	1.57	1.585	1.57
Velocidad de Reacción x10 ³ (min. ⁻¹)	4.76	5.35	9.04	10.47	9.04
Extrusión Dinámica T ₁ /T ₂ °C.	135/170.5	137/172	137/175	138/173	137/175
15. Distorsión por el Calor ASTM (°C.) de Temperatura	105.8	112	109	111.5 111	109
Estabilidad al Calor a 400°F (min.)	20	30	20	20	20
=====					
	F	G	H	I	J
20. Temperatura de Reacción (°C.)	60	80	80	95	60
Presión de Reacción (psi g)	80	40	80	40	40
25. Densidad de los Productos (g./cc.)	1.565	1.57	1.585	1.575	1.585
Velocidad de Reacción x10 ³ (min. ⁻¹)	41.0	17.51	58.6	2.62	10.79
Extrusión Dinámica (T ₁ /T ₂ °C)	126/174	131.5/166	132/169	132.5/181	138/173
Distorsión por el Calor ASTM (°C)	107.5	108 108.5	114 111	109 108.5	111 111.5
30. Estabilidad al Calor a 400°F. (min)	30	30	20	20	20
=====					

15- 276326 50



TABLA (continuación)

	K	L	M	N
5. Temperatura de Reacción (°C)	60	80	95	95
Presión de Reacción (psi g)	80	40	40	80
Densidad de los Productos (g./cc.)	1.58	1.565	1.565	1.575
10. Velocidad de Reacción x10 ³ (min ⁻¹)	19.95	12.44	2.55	50.6
Extrusión Dinámica (T ₁ /T ₂ , °C)	133/170	134.5/171	137/174	123/165
Distorsión por el Calor ASTM (°C) de Temperatura -	110.5 110	112 113	108 109	108,5
15. Estabilidad al Calor a 400°F. (min)	20	30	20	20

20. El material de partida, cloruro de polivinilo tipo Geon 10LEP, se encontró que tiene una densidad de 1,40 g./cc., T₁/T₂ de 95/154°F., una temperatura de distorsión por el calor ASTM de 80°C. y una estabilidad al calor de menos de 5 minutos a 400°F.

25. Intentada la cloración de la precitada manera con ausencia de iluminación, a 65°C. y presión alrededor de la atmosférica, requirió muy largos períodos de reacción a causa de lo extremadamente baja velocidad de reacción.

30. Un producto preparado de la precitada manera, sustancialmente el mismo B de la Tabla 1, excepte que la cloración fue conducida en presencia de iluminación ultravioleta, se encontró tener una temperatura de distorsión por el calor ASTM de



276326

5. 105°C. Similarmente, productos preparados sustancialmente de la misma manera empleada en la preparación de los L y M de la Tabla 1, con excepción de haber usado iluminación ultravioleta, tuvieron temperatura de distorsión por el calor de 105,5°C. y 96,3°C., respectivamente.

10. Las reacciones de cloración llevadas a cabo según la precitada manera, en ausencia de iluminación ultravioleta y en ausencia también de cloroformo, dieron productos inferiores. Los productos preparados de esta manera corresponden a los G, M y N de la Tabla 1, teniendo temperatura de distorsión por el calor de 96°C., 101°C. 99°C. y estabilidades al calor de 5, 10 y 10 minutos, respectivamente.

15. Copolimeros e interpolimeros de cloruro de vinilo y otros monomeros tales como ésteres vinilo, ésteres acrilato y ésteres vinilo, en los que es usado un 70% o más de cloruro de vinilo monomero, son prontamente clorados por el precitado procedimiento para producir productos altamente reblandecibles y altamente estables.

20. Las densidades de los precitados productos dependen de la cantidad de cloro introducida en el producto durante la reacción. Partiendo de las resinas tipo Geon 101EP se prepararon productos excelentes que tienen densidades que varían desde alrededor de 1.43 hasta 1.65 g./cc., realizandose su preparación de la precitada manera.

- 17 -

076326



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial N° 101.654, depositada el 10 de Abril de 1961, y que se declaran como nuevas

5. y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la post-halogenación de resinas conteniendo halógenos, concerniendo a resinas polimerizables conteniendo un haluro de vinilo, particularmente a resinas de alto grado de polimerización, conteniendo cloruro

10. de vinilo, c a r a c t e r i z a d o porque se hace pasar gas cloro a través de una suspensión agitada de una menor proporción de una resina macro-granular de cloruro de polivinilo cuya totalidad sustancial de partícula tienen un diámetro superior a 10 micrones conteniendo dichas partículas

15. entre alrededor de un 5 hasta alrededor de un 50% en volumen de espacio poroso, en una mayor proporción de un medio acuoso que contiene desde alrededor de un 5 hasta alrededor de un 25% en volumen, respecto al volumen total líquido del citado medio, de un clorometano como un agente

20. hinchador, mientras se mantiene la referida suspensión a una temperatura de desde 60 hasta 100°C. y a una presión de desde 20 hasta 80 libras por pulgada cuadrada, con sustancial ausencia de oxígeno y foto-iluminación, teniendo la expresada resina de cloruro de polivinilo un peso molecular de, a

25. lo menos, equivalente al de un cloruro de polivinilo de viscosidad específica de 0.40, separando el producto sólido macro-granular de la mencionada suspensión y neutralizando dicho producto sólido.

276326



2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, e a r a c -
t e r i z a d o porque se hace pasar gas cloro a través de
una suspensión agitada de una menor proporción de una resina
macro-granular de cloruro de polivinilo en la que sustancial-
mente todas las citadas partículas tienen diámetro superior
5. a 10 micrones, teniendo desde alrededor de un 5 hasta alrede-
dor de 50% en volumen de espacio poroso y una viscosidad es-
pecífica de, a lo menos, 0.40, en una mayor proporción de un
medio acuoso que contiene desde alrededor de 5 hasta alrede-
10. dor de 25% en volumen, referido al contenido total de líquido
del referido medio, de un clorometano, manteniendo la expre-
sada suspensión a una temperatura de desde alrededor de 60
hasta 90°C. y a una presión de desde alrededor de 20 a 80
libras por pulgada cuadrada, en condición sustancialmente li-
15. bre de oxígeno y foto-iluminación, separando un producto ele-
rado, macro-granular, sólido, desde dicha suspensión, neutra-
lizando este producto y lavando el producto neutralizado pa-
ra liberarlo del agente neutralizante.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, e a -
r a c t e r i z a d o porque se hace pasar gas cloro a tra-
20. vés de una suspensión agitada de una resina de cloruro de poli-
vinilo en partículas, macro-granular, cuyas partículas tienen
sustancialmente todas un diámetro superior a 10 micrones, te-
niendo desde alrededor de 5 hasta alrededor de 50% en volumen
de espacio poroso y una viscosidad específica de, a lo menos,
25. 0.40, en una mayor proporción de un medio acuoso que contie-
ne desde alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en volumen, con
referencia al contenido líquido total del mencionado medio,
de cloroformo, manteniendo dicha suspensión a una temperatura
de desde alrededor de 60 hasta 90°C. y a presión de desde 20
30.

- 19 -

276326

19 ABI



hasta 80 libras por pulgada cuadrada, en condición sustancialmente libre de oxígeno y foto-iluminación, separando un producto clorado, macro-granular, sólido desde dicha suspensión, neutralizando el referido producto y lavándole para liberarlo del agente neutralizante.

5.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace pasar gas cloro a través de una suspensión agitada de una menor proporción de un cloruro de polivinilo macro-granular, cuyas partículas, sustancialmente en su totalidad, tienen diámetro superior a 10 micrones,

10.

conteniendo las mismas entre alrededor de 5 y 50% en volumen de espacio poroso, en una mayor proporción de agua conteniendo desde alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en volumen, referido al volumen total de la citada agua, de cloroformo, mientras

15.

se mantiene la referida suspensión a una temperatura de alrededor de 60°C. y a presión de alrededor de 20 libras por pulgada cuadrada, con sustancial ausencia de oxígeno y foto-iluminación, teniendo el expresado cloruro de polivinilo un peso molecular equivalente a una viscosidad específica de 0.40, separando de la suspensión el producto macro-granular, sólido, y neutralizando dicho producto sólido.

20.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace pasar gas cloro a través de una suspensión agitada de una menor proporción de un cloruro de polivinilo macro-granular, cuyas partículas tienen sustancialmente en su totalidad un diámetro superior a 10 micrones, conteniendo dichas partículas entre alrededor de 5 hasta 50% en volumen de espacio poroso, en una mayor proporción de agua conteniendo alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en volumen,

25.

referido al volumen de la referida agua, de cloroformo,

30.

2763

19 ABR



mientras se mantiene la expresada suspensión a una temperatura de alrededor de 60°C. y a presión de alrededor de 40 libras per pulgada cuadrada, con la sustancial ausencia de oxígeno y foto-iluminación, teniendo el mencionado cloruro de polivinilo un peso molecular equivalente a una viscosidad específica de 0.40, separando el citado producto macro-granular sólido desde dicha suspensión y neutralizando el citado producto sólido.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se hace pasar gas cloro a través de una suspensión agitada de una menor proporción de un cloruro de polivinilo macro-granular, que tienen sustancialmente todas sus partículas de diámetro superior a 10 micrones, conteniendo dichas partículas entre alrededor de 5 y 50% en volumen de espacio poroso, en una mayor proporción de agua que contiene alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en volumen, referido al volumen de la referida agua, de cloroformo, mientras se mantiene la expresada suspensión a una temperatura de alrededor de 60°C. y a presión de alrededor de 80 libras per pulgada cuadrada, con sustancial ausencia de oxígeno y foto-iluminación, teniendo el mencionado cloruro de polivinilo un peso molecular equivalente a una viscosidad específica de 0.40, separando el producto macro-granular sólido desde dicha suspensión y neutralizando este producto sólido.

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se hace pasar gas cloro a través de una suspensión agitada de una menor proporción de un cloruro de polivinilo macro-granular, que tienen sustancialmente todas sus partículas con diámetro superior a 10 micrones, conteniendo dichas partículas entre alrededor de 5 y 50% en vo-

2/- 276326



lumen de espacio poroso, en una mayor proporción de agua que contiene alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en volumen, referido al volumen de la citada agua, de cloroformo, mientras se mantiene la expresada suspensión a una temperatura de alrededor de 80°C. y a una presión de alrededor de 40 libras por pulgada cuadrada, con ausencia sustancial de oxígeno y foto-iluminación, teniendo dicho cloruro de polivinilo un peso molecular equivalente a una viscosidad específica de 0.40, separando el producto macro-granular sólido desde la citada suspensión y neutralizando este producto sólido.

5.

10.

8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, c a r a c t e r i z a d o porque se hace pasar gas cloro a través de una agitada suspensión de una menor proporción de un cloruro de polivinilo macro-granular que tienen sustancialmente todas sus partículas con diámetro superior a 10 micrones, conteniendo dichas partículas entre 5 y 50% en volumen de espacio poroso, en una mayor proporción de agua que contiene alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en volumen, referido al volumen total de la referida agua, de cloroformo, mientras se mantiene la expresada suspensión a una temperatura de alrededor de 80°C, y a presión de alrededor de 80 libras por pulgada cuadrada, con sustancial ausencia de oxígeno y foto-iluminación, teniendo dicho cloruro de polivinilo un peso molecular equivalente a una viscosidad específica de 0.40, separando el producto sólido macro-granular desde la citada suspensión y neutralizando este producto sólido.

15.

20.

25.

9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, c a r a c t e r i z a d o porque se hace pasar gas cloro a través de una suspensión agitada de una menor proporción de un cloruro de polivinilo macro-granular cuyas partículas tienen, sus-

30.

276326



tancialmente en su totalidad, diámetro superior a 10 micrones, conteniendo dichas partículas entre alrededor de 5 y alrededor de 50%, en volumen, de espacio poroso, en una mayor proporción de agua conteniendo alrededor de 5 hasta alrededor de 15% en

5. volumen, referido al volumen de la citada agua, de cloroformo, mientras se mantiene la expresada suspensión a una temperatura de alrededor de 95°C, y a presión de alrededor de 80 libras por pulgada cuadrada, con ausencia sustancial de oxígeno y foto-iluminación, teniendo el mencionado cloruro de polivinilo

10. un peso molecular equivalente a una viscosidad específica de 0.40, separando el producto sólido macro-granular de la mencionada suspensión y neutralizando este producto sólido.

10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, mediante el cual se obtiene una resina de cloruro de polivinilo clorada que tiene una densidad de alrededor de 1.43 a 1.65 que está caracterizada por una estabilidad al calor y un alto punto de reblandecimiento tales que hacen posible su utilización a temperaturas que exceden de los 75°C.

15. 11.- Procedimiento para la post-halogenación de resinas conteniendo halógenos.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintidos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 9 de Abril de 1962

THE B. F. GOODRICH COMPANY.

p. a.

JAVIER ISERN MURALLER

P.P.