



280194

280194

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 PLASTICOS CLORADOS TERMOESTABLES"

- - - - -

Memoria descriptiva

El cloruro de polivinilo posee, para muchos campos de empleo, muy valiosas propiedades, como dureza y rigidez, incombustibilidad, termoestabilidad y resistencia a la interperie. Menos favorables son su resistencia a los impactos y su resistencia a la deformación térmica en estado cargado. Existen muchas posibilidades para mejorar la resistencia a los impactos, como por ejemplo mediante la adición de plastificantes o mediante la obtención de copolímeros o mezclas de polímeros. Sin embargo, esta mejora de la resistencia a los impactos va siempre combinada con una disminución más o menos grande de la resistencia a la deformación térmica en estado cargado.



280194

También existen posibilidades de aumentar la estabilidad a la deformación térmica del CPV en estado cargado, por ejemplo mediante un postolorado del CPV; sin embargo, el producto se pone más frágil y, en la mayoría de los casos resulta también grandemente reducida la termoestabilidad. Por el procedimiento que se vale de disolventes, no pueden obtenerse sino productos de cloración de peso molecular relativamente bajo con contenidos de cloro de aproximadamente el 65%, por lo cual tiene límites el aumento de la resistencia a la deformación térmica del CPV en estado cargado. El postclorado de CPV en agua conduce a productos de cloración heterogéneos que son extremadamente frágiles. Mediante la combinación de agua y de disolvente, como por ejemplo cloroformo, es posible obtener productos de elevado contenido de cloro. La mezcla de agua y cloroformo o tetracloruro de carbono le impone, sin embargo, condiciones muy rigurosas al material del recipiente de la reacción, teniendo en cuenta que la reacción tiene que ser ejecutada a temperaturas superiores a 50° C, para que sea posible conseguir tiempos de reacción económicos. Además, la eliminación del disolvente residual del producto de cloración presenta dificultades debidas a fenómenos de hinchamiento. Por tanto, el postclorado del CPV no puede ejecutarse sino con el empleo de grandes medios técnicos, lo cual, naturalmente, se refleja en el elevado precio del CPV postolorado. Dicho precio es de 3 a 4 veces superior al del CPV.

Por consiguiente, interesaba producir de manera económicamente sencilla polímeros de elevado contenido de cloro y de una resistencia a la deformación térmica en estado cargado superior a la del CPV, así como provistos de una buena resistencia a los impactos. Un tal plástico es de grandísimo interés desde el punto de vista industrial. Así, por ejemplo, no era hasta aquí posible producir económicamente tubos de plástico para tuberías de agua caliente. Para ello, el CpV,



280194

debido a su peso muy pequeño en comparación con el de tubos metálicos, a su facilidad de instalación, a su buena duración y a su incombustibilidad, sería muy adecuado si fuera suficiente su resistencia a la deformación térmica en estado cargado.

45 Ahora bien, se han hallado mezclas de polímeros de polietilenos clorados de distinto contenido de cloro que ofrecen las ventajas mencionadas, revelando por ejemplo una resistencia a la deformación térmica en estado cargado, de 90° C, un módulo de torsión a 80° C de más de 1000 kg/cm² y una resistencia al choque de probeta entallada
50 de por lo menos 3, pero preferiblemente de más de 4 cmkg/cm², y una buena estabilidad térmica. Las mezclas mencionadas se componen de (1). 95-75 partes en peso de un producto conteniendo un 68-75% de cloro y preparado por cloración de un polímero obtenido a partir de 100-95% en peso de etileno, y 0-5% en peso de una alfa-olefina con
55 3-4 átomos de carbono, y (2). 5-25 partes en peso de un producto conteniendo un 25-50% en peso de cloro y preparado por cloración de un polímero obtenido a partir de 100-95% en peso de etileno y 0-5% en peso de una olefina con 3-4 átomos de carbono. En dichas mezclas ambos polímeros clorados
60 fueron obtenidos por cloración de una poliolefina lineal de una densidad de 0,94-0,96, de una viscosidad específica reducida (medida en una solución de tetrahidronaftalina al 0,5%) de 1,5-10 y de un punto de fusión de la porción cristalina de 127-136°, y son insolubles en tetracloruro de carbono a temperatura ambiente y a lo sumo
65 parcialmente solubles a temperatura de ebullición.

Dichas mezclas pueden obtenerse por cloración por el procedimiento de las Patentes británicas 828938 y 882524 partiendo de polietilenos lineales de una densidad de 0,94-0,96, de una viscosidad específica reducida (medida en una solución de tetrahidronaftalina
70 al 0,5% a 120° C) entre 1,5 y 10 y un punto de fusión de la porción



280194

cristalina de 127-136º C.

75 Por el procedimiento de las Patentes británicas anteriormente mencionadas se obtienen de manera económica y técnicamente sencilla los cloropolietilenos empleados como componentes de la mezcla por cloración de polietileno lineal en dispersión acuosa a temperaturas superiores a 100-110º C, pudiendose ejecutar el comienzo de la cloración hasta un contenido de cloro de por lo menos el 10%, y especialmente del 25-65%, incluso por debajo de dichas temperaturas, con-
80 ventajoso mezclar con el polietileno, antes de la cloración, material orgánico o inorgánico inerte.

85 Se obtienen polietilenos clorados particularmente adecuados para la mezcla de la invención por cloración de mezclas de polietileno lineal con cloruro de polivinilo a temperaturas entre 110, y preferiblemente 115 y 150º C, o por cloración de esta mezcla primero a temperaturas inferiores a 100 - 110º C y 150º, teniendo que verificarse una absorción de cloro de cuando menos el 20% a temperaturas superiores a 110º.

90 Los polietilenos altamente clorados obtenidos por este procedimiento revelan una excelente resistencia a la deformación térmica en estado cargado, al propio tiempo que una buena estabilidad térmica. Sin embargo, para ser empleados solos, poseen una resistencia al choque demasiado baja, es decir que son demasiado frágiles. Además, su elaboración es difícil, lo cual puede demostrarse mediante
95 una hoja homogeneizada en bruto y se hace notar desfavorablemente, por ejemplo, en la producción de tubos, no siendo posible fabricar tubos perfectos y lisos con máquinas corrientes en la práctica. Los polietilenos lineales empleados para la cloración son obtenidos preferiblemente por un procedimiento de polimerización de baja presión
100 según Ziegler como por ejemplo se describe en la Patente belga



280194

538.782. Otros datos acerca de la obtención de polietileno por el procedimiento de baja presión pueden encontrarse, entre otros, en el libro de Raff y Allison "Polyethylene", Interscience Publishers 1956, páginas 72 - 81. Se ha revelado adecuado, ante todo, el polietileno de un peso molecular superior a 30.000 y de una viscosidad reducida (medida en soluciones al 0,5% en tetrahidronaftalina a 120º C) comprendida entre 1,5 y 10, y preferiblemente entre 1,5 y 5. También los polietilenos de un peso molecular superior al que corresponde a una viscosidad reducida de 10 dan origen a productos de cloración utilizables, pero la elaboración de tales productos de elevado peso molecular es más difícil.

También los polímeros que, además de etileno, contienen no más del 5% en peso de propileno o de buteno son adecuados, después de la cloración, para las mezclas según la invención.

Aun cuando se han descrito ya mezclas de polietilenos clorados de distintos contenidos de cloro, las mismas se distinguen esencialmente de las mezclas que hemos reivindicado porque, a consecuencia del empleo de otras poliolefinas y de otros procedimientos de cloración, no poseen reunidas las propiedades requeridas de una buena resistencia a la deformación térmica en estado cargado, buena resistencia a los impactos y estabilidad térmica. En efecto, las propiedades de los polietilenos altamente clorados, incluso en igualdad de contenido de cloro, dependen de las condiciones de cloración hasta el punto que, cuando se realiza la cloración en dispersión acuosa de polietileno lineal, por ejemplo de una viscosidad reducida de 1,8 a temperaturas inferiores a 80º C, se obtienen productos completamente no homogéneos que son extremadamente frágiles y térmicamente tan inestables que no pueden ser elaborados. Si se ejecuta la cloración entre 90 y 110º C, se obtienen productos solubles en caliente y en frío en tetracloruro de carbono, pero cuya estabili-



280194

dad térmica es todavía pequeña. Si, por el contrario, se ejecuta la cloración a temperaturas superiores a 110°, se obtienen los polietilenos clorados por nosotros empleados, provistos de una buena resistencia a la deformación térmica en estado cargado y de buena estabilidad térmica.

Además, las mezclas anteriormente indicadas de polietilenos de alta y de baja cloración pueden ser mejoradas añadiendo polímeros de elevada resistencia a la deformación térmica en estado cargado (temperatura de Vicat superior a 100° C) en cantidades de 5 - 50%, en peso, y preferiblemente de 5 - 30% en peso, referido a la mezcla de los polietilenos clorados. Pertenecen a ellos los copolímeros de estirolyacrilonitrilo, los poli-(ésteres metacrílicos) y los copolímeros con una proporción predominante de metacrilato de metilo. Han dado resultados particularmente buenos los polímeros de metacrilato de metilo. Con ello, no sólo se aumenta todavía la resistencia a la deformación térmica en estado cargado, sino que se mejora todavía el flujo de material en caliente de las mezclas anteriores, bajando sólo en medida insignificante la resistencia al impacto. Particularmente este último fenómeno dice que estas mezclas de tres polímeros (polietilenos de más alta y más baja cloración con poli-(metacrilato de metilo)) se apartan grandemente en su comportamiento de lo conocido hasta aquí. En efecto, la adición de poli-(metacrilato de metilo) al CPV o a poliolefinas de baja cloración o mezclas de ambos empeora normalmente su tenacidad, lo cual es también de esperar dada la fragilidad relativamente grande del poli-(metacrilato de metilo).

La elevada resistencia al impacto y a la deformación térmica en estado cargado y su buena facilidad de conformación determinan los campos de aplicación de las mezclas según la invención. Estos son de buscar especialmente allí donde el CPV fracasó hasta aquí



280194

165 por su menor resistencia al impacto y a la deformación térmica en estado cargado. Así, pueden hacerse con ellas tubos para tuberías de agua caliente así como otros perfiles solicitados por el calor. Por calandrado y prensado y respectivamente extrusión, pueden producirse
165 hojas y placas y elaborarse ulteriormente por el procedimiento de embutición profunda.

170 Por sus buenos valores eléctricos, las mezclas son indicadas también para el sector eléctrico, pudiéndose por ejemplo hacer con ellas cables de elevada resistencia a la deformación térmica en estado cargado. Por el procedimiento corriente pueden hacerse también cuerpos huecos, como por ejemplo botellas. Debido al buen flujo del material, es también posible el moldeo por inyección. Empleando los plastificantes corrientes de CPV, pueden producirse también objetos blandos y flexibles que revelan una resistencia a la deformación térmica en
175 estado cargado superior a la de las conocidas mezclas de CPV plastificado.

180 Las mezclas pueden ser elaboradas en las mismas condiciones que el CPV rígido. Así es también posible añadir sin más otros polímeros, estabilizadores, lubricantes, plastificantes, pigmentos colorantes y cargas, para conseguir efectos especiales. Los estabilizadores son absolutamente necesarios. Lo importante es el que los estabilizadores corrientes utilizados para CPV rígido puedan ser empleados aquí también.

Ejemplo 1

185 En un recipiente esmaltado se someten a cloración 100 partes en peso de polietileno de baja presión en polvo, obtenido por el procedimiento de polimerización de Ziegler, de una viscosidad específica reducida (VER) (medida en una solución al 0,5% el tetrahidronaftalina a 120° C) de 1,8, a 111° C en 900 partes en peso de agua, a una
190 sobrepresión de 2 atmósferas, hasta que se alcanza un contenido de

280194



cloro del 70%, consumiendose 490 partes en peso de cloro. Después de eliminar el agua ácida de reacción, lavar tres veces con agua y secar a continuación a 60º C, se obtienen 330 partes en peso del producto de cloración.

195 Al laminar el producto de cloración a 175º C con adición de un 1% de maleato de dibutil-estaño como estabilizador y un 1% de cera lubricante, el producto de cloración se muestra muy frágil. Además, el material queda adherido a los rodillos. Por el contrario, una mezcla de 80 partes en peso de este producto de cloración y 20 partes en peso de un producto de cloración clorado con el mismo polietileno y en las mismas condiciones anteriores, pero sólo hasta un 40% de cloro, puede ser perfectamente laminada. La elevada resistencia a la deformación térmica en estado cargado y la elasticidad de una tal mezcla resulta visible por los valores siguientes:

	Mezcla	Cloruro de polivinilo (para comparación)
210 Resistencia al choque de probeta con entalladura a 20º C según DIN 53 453	= 4 cmkg/cm ²	3
Estabilidad de forma de Vicat, según VDE 0302	= 102º C	81º
Estabilidad de forma de Martens, según DIN 53 458	= 83º C	64º
215 Modulo de torsión a 80º C según ASTM-D 1043-51	= 1600 kg/cm ²	100
Modulo de torsión a 100º C según ASTM-D 1043-51	= 900 kg/cm ²	no medible, demasiado blando

220 Los valores correspondientes para el producto de cloración no elastificado no pudieron ser medidos, ya que no pudieron troquelarse

280194



cuerpos de muestra debido a la fragilidad demasiado grande.

225 Si, por el contrario, el mismo polietileno de baja presión es clorado sólo a 98º C hasta un 70% de cloro, el producto es extremadamente frágil y, al ser laminado a 175º C, se queda adherido. Incluso la mezcla de 80 partes en peso de este producto de cloración con 20 partes en peso del polietileno clorado anteriormente mencionado, de un contenido de cloro del 40%, es todavía frágil, ya que

230 esta mezcla posee una resistencia al choque de probeta con entalladura de no más de 1 - 2 cmkg/cm². También la resistencia a la deformación térmica en estado cargado de esta mezcla es considerablemente inferior a la de la mezcla según la invención, como resulta del valor de Vicat de 75º C y del valor de Martens de 65º C. El módulo de torsión a 80º C no puede ya medirse, porque el material está ya

235 demasiado blando a esta temperatura.

Ejemplo 2

Análogamente al Ejemplo 1, se clora en agua el mismo polietileno de baja presión en polvo, pero a 116º C, hasta el contenido de cloro indicado en la Tabla siguiente, empleándose tanto cloruro de polivinilo de valor k 70 que el producto final contenía un 20% en peso.

240

Como han demostrado ensayos, el CPV no es clorado en estas condiciones, o lo es sólo en manera insignificante.

Después de laminado a 175º C y prensado, se obtuvieron los siguientes valores:

245

Contenido de cloro del polietileno clorado %	Resistencia al choque de probeta entallada a 20º C cmkg/cm ²	Resist. a la rotura kg/cm ²	Alargam. de rotura %	Estabilidad de forma según		Modulo de torsión		
				Vicat ºC	Martens ºC	80ºC	90ºC	100ºC
65	3	680	25	76	62	82	-	-
70	2	720	15	110	86	3300	2800	200
255 75	2	750	10	132	109	6000	3400	2900



280194

Con estos polietilenos clorados se obtiene primero un granulado mediante laminado con un 3% de sulfato de plomo tribásico y estearato de plomo dibásico. De los granulados, sólo el producto con un 65% de cloro puede ser elaborado bien en un tubo por extrusión. Los otros dos polietilenos clorados son tan difíciles de elaborar en la prensa de extrusión que no pudo obtenerse un tubo de superficie interior lisa.

En las condiciones anteriores, se obtuvo un producto de cloración que contenía sólo un 40% de cloro y también un 20% de cloruro de polivinilo, que se añadió antes de la cloración.

Se mezclaron sobre el rodillo a 175°C 10, 20 y respectivamente 35 partes en peso de este producto de cloración con 90, 80 y respectivamente 65 partes en peso de los anteriores productos de cloración altamente clorados, obteniendo los valores siguientes:

Contenido de cloro de polietileno de cloro altamente clorado	Proporción del polietileno de cloro altamente clorado	Resist. al choque de pr.ent. a 20°C	Resistencia de rotura	Alargam. de rotura	Estabilidad de forma s.		Modulo de torsión	
					Vicat	Martens	80°C	100°C
%	%	cmkg/cm ²	kg/cm ²	%	°C	°C	kg/cm ²	
65	80	5	550	35	72	60	-	
70	80	6	500	30	92	76	1400	6
280	65	13	310	50	76	55	330	
75	90	3	600	15	110	85	4000	
	80	4	500	20	106	83	2300	90
	65	9	200	30	81	60	450	20

Las mezclas de 80 partes en peso de los polietilenos clorados anteriores - de un contenido de cloro del 65 y resp. 70% y 20 partes en peso del polietileno clorado anterior, de un contenido de cloro del 40% - pueden ser empleadas perfectamente para la producción por extrusión de tubos de superficie interior lisa.

280194



Al comparar los valores de medición, puede verse que sólo en el estrecho campo por nosotros reivindicado se obtienen mezclas provistas de las favorables propiedades deseadas.

Ejemplo 3

Análogamente al Ejemplo 1, pero con empleo de tanto cloruro de polivinilo de vapor k 70 que en el producto final hay un 30% de cloruro de polivinilo, se clora en agua polietileno de baja presión en polvo de un valor de VER de 4,5 por el procedimiento siguiente de cloración por grados:

	Temperatura de cloración	Contenido de cloro alcanzado
300 1 ^{er} grado	70º C	10 %
2º grado	129º C	30 %
3 ^{er} grado	126º C	70 %

El producto de cloración obtenido, en gránulos bastos, revela una buena termoestabilidad al laminado a 175º C, ya que al emplearse un 1% de estabilizador de bario-cadmio (Ferro 1825 de la firma Barlocher, Munich) no se produjo descomposición sino a los 50 minutos, mientras que un cloruro de polivinilo postclorado en agua, del mismo contenido de cloro, se descompone ya a los 17 minutos en el mismo ensayo de termoestabilidad.

Para la determinación de los valores mecánicos y térmicos se laminan y prensan con las mismas adiciones que en el Ejemplo 1, a 175º C, cuatro cargas:

El producto A corresponde al producto de cloración anterior puro.

El producto B es una mezcla de 90 partes en peso de A y 10 partes en peso de un polietileno clorado obtenido partiendo de polietileno de baja presión en polvo de un valor VER de 4,5, a temperaturas de 75º C (aumento de cloro hasta el 10%) y 118º C (aumento residual

280194



320 de cloro hasta el 37%), empleandose tanto CPV de valor k 70 que en el producto final está contenido un 20% en peso.

El producto C es una mezcla de 80 partes en peso de A y 20 partes en peso del polietileno clorado de un contenido de cloro del 37%.

325 El producto D es una mezcla de 100 partes en peso de C con 20 partes en peso de poli-(metacrilato de metilo) de una temperatura Vicat de 110°C.

Se obtienen los valores siguientes:

330	Resistencia al choque de probeta entallada a 20°C cmkg/cm ²	Resistencia de rotura a 100°C kg/cm ²	Alargamiento de rotura a 100% %	Temperatura de Vicat °C	Modulo de torsión a	
					80°C	100°C
					kg/cm ²	kg/cm ²
Producto A	2 - 3	220	250	101	-	300
Producto B	4	210	240	99	1700	100
335 Producto C	11	175	215	90	1000	30
Producto D	4	190	235	96	1400	180

Ejemplo 4

340 La Tabla siguiente muestra las distintas solubilidad y termoes- tabilidad de los productos altamente clorados a distintas temperatu- ras. La muestra 1 es el polietileno del Ejemplo 1 clorado a 98°C con fines de comparación; las muestras 2, 3 y 4 son los polietilenos clorados del Ejemplo 2 y la muestra 5 es el producto A del Ejemplo 3.

345 Para determinar la solubilidad en tetracloruro de carbono frío, se almacenaron cada vez 4 g de polietileno clorado en 400 cm³ de tetracloruro de carbono durante 1 día a 20°C, determinándose a conti- nuación el residuo. Además, se hizo hervir cada vez otra muestra de 4 g, durante 1 hora, en 400 cm³ de tetracloruro de carbono, determi- nándose el residuo después de filtración. Para determinar la termoes- tabilidad, se estabilizaron los polietilenos clorados con 1% de Ferro 350 1825 de la Firma Bärlocher, Múnich, (estabilizador complejo de bario

280194



y cadmio) y se laminaron a 175° C hasta que se produjo una coloración negra.

Muestra	% Cl	Residuo en CCl ₄		Termoestabilidad sobre el rodillo a 175° C en minutos
		a 20° C %	al hervir %	
355 1	70	claramente soluble	claramente soluble	5
2	65	89	83	50
360 3	70	30	22	20
4	75	34	11	35
5	70	80	52	50

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 26 de Agosto de 1961, bajo el número F 34 781 IVd/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de plásticos clorados termoestables, caracterizado por el hecho de que se mezclan 95 - 75 partes en peso de un producto conteniendo un 68 - 75% en peso de cloro y preparado por cloración de un polímero obtenido a partir de 100 - 95% en peso de etileno y 0 - 5% en peso de una alfa-olefina con 3 - 4 átomos de carbono, con 5 - 25 partes en peso de un producto conteniendo un 25 - 50% en peso de cloro y preparado por cloración de un polímero obtenido a partir de 100 - 95% de etileno y 0 - 5% en peso de una olefina con 3 - 4 átomos de carbono; ambos polímeros clorados han sido obtenidos por cloración de una poliolefina lineal de una densidad de 0,94 - 0,96, de una viscosidad reducida específica (medida en una solución al 0,5% de tetrahidronaftalina) de 1,5 - 10 y de un punto de fusión de la porción cristalina de 127 - 136° C, y no son solubles en tetracloruro de carbono a temperatura ambiente y son a

280194



lo sumo solubles parcialmente a temperatura de ebullición.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los polímeros clorados son polietilenos clorados.

385 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la mezcla contiene adicionalmente un 5 - 30% en peso, de un polímero que tiene una temperatura Vicat superior a 100°.

4). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que el polímero que tiene una temperatura Vicat superior
390 a 100° C es un copolímero de estírol y de acrilonitrilo.

5). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que el polímero es un polímero de un éster de ácido meta-
crílico.

6). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el
395 hecho de que el polímero es un polímero de metiléster de ácido meta-
taacrílico.

7). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CLORADOS TERMOESTA
BLES.

Esta Memoria consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas
400 das por un solo lado de sus hojas.

Madrid, a 22 de Agosto de 1962

baaw