



Nº 329.854

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SOCIETÀ EDISON

sociedad anónima italiana, con domicilio
en Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE MATE-
RIALES POLIMERICOS"

=====

Inventores: Giorgio Gatta y Roberto Rettore

Prioridades: Solicitudes de patente en Italia
nos. Verb. 7188 y 15807, de fechas
21 julio 1965 y 22 marzo 1966, res-
pectivamente.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la halogenación de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo. Más particularmente esta invención se refiere a la cloración de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo, de modo que se obtengan productos poliméricos con un alto grado de cloración, dotados de propiedades que les hacen aptos para ser empleados y trabajados como materiales plásticos en equipos normales para los polímeros y/o copolímeros usuales (no clorados) de cloruro de vinilo. - - - - -

El producto de cloración del cloruro de polivinilo que puede obtenerse por medio del procedimiento de la presente invención se caracteriza por una alta estabilidad térmica, por un peso molecular que es lo bastante alto, incluso después del proceso de cloración, y por una distribución de los tamaños de partículas que no es demasiado diferente de la del cloruro de polivinilo antes del proceso de cloración.

Es conocido desde hace largo tiempo que muchas propiedades de los polímeros de cloruro de vinilo, como por ejemplo la más alta temperatura de trabajo o la conservación de las propiedades mecánicas a altas temperaturas, pueden mejorarse por cloración del polímero. Como ya es conocido por una serie de trabajos aparecidos en la literatura, el porcentaje de cloro en el cloruro de polivinilo puede elevarse

20



desde 56.7 % hasta 73 %; con este porcentaje de cloro, el polímero tiene una media de un átomo de cloro por cada átomo de carbono. - - - - -

5. Son también conocidos muchos procedimientos para introducir cloro en la molécula de cloruro de polivinilo; entre los procesos mejor conocidos se citará el paso de gas cloro a través de una solución o dispersión del polímero. Tal reacción puede acelerarse utilizando luz activada fotoquímicamente, particularmente utilizando una luz que tenga una longitud de onda comprendida entre 350 y 450 milimicrones, o introduciendo, en el medio de reacción, sustancias capaces de dar lugar a radicales libres, como por ejemplo diacilperóxidos y azo-compuestos. - - - - -

15. Los esfuerzos realizados por varios investigadores para emplear industrialmente el cloruro de polivinilo altamente clorado han conducido a la posibilidad de producir productos de cloración muy diferentes unos de otros. - - - - -

Tal diferencia está relacionada principalmente con el tipo de proceso utilizado para la cloración. - - - - -

20. Tales materiales se utilizan particularmente en tres campos: - - - - -

25. - lacas, barnices y colas, para los cuales se requieren buenas propiedades de solubilidad en solventes apropiados y particularmente económicos, así como una buena elasticidad y flexibilidad, junto con las propiedades de formación de películas, - - - - -



5. - fibras sintéticas, para las cuales el cloruro de polivinilo altamente clorado debe ser también soluble en solventes particulares apropiados para el proceso de hilatura y debe tener valores medios de las características mecánicas y de estirado, junto con una alta estabilidad térmica, - - - - -

10. - productos manufacturados rígidos para los cuales es necesario que el cloruro de polivinilo altamente clorado tenga las propiedades siguientes: alta estabilidad térmica, alto grado de trabajabilidad, altas características mecánicas y alta estabilidad contra los agentes corrosivos. - - - - -

15. El cloruro de polivinilo altamente clorado es un material que puede proporcionar productos notablemente mejorados, respecto a los obtenidos de cloruro de polivinilo normal, particularmente para la industria del automóvil, para la industria química, para la industria de la construcción, etc. - - - - -

20. Como ya se ha indicado, son conocidos muchos procesos para la cloración de cloruro de polivinilo. Desde un punto de vista general, puede decirse que dichos procesos pueden agruparse en dos grupos básicos: - - - - -

25. a) procesos realizados en ausencia de agua, en los cuales se disuelve o suspende cloruro de polivinilo en solventes o en productos orgánicos clorados particulares. La cloración se realiza con los agentes clorantes conocidos comunmente y el



5. régimen o velocidad de reacción es acelerado por radiaciones fotoquímicamente activas o por sustancias capaces de dar lugar a radicales. La cantidad de polímero disuelto, en el caso de los procesos en solución, se limita a algunas partes por ciento, mientras que para los procesos en suspensión, cuando el polímero se suspende en líquidos clorados orgánicos particulares (por ejemplo CHCl_3 , CCl_4 , dicloroetano, etc.) hay siempre una limitación debida al notable poder hinchante del solvente con respecto al cloruro de polivinilo. -
- 10.

15. En todos estos procesos, la recuperación del producto de postcloración es particularmente cara y los volúmenes de las reaccionantes son extremadamente altos. Finalmente, el producto de cloración, obtenido por procesos en solución o en suspensión, resulta estar muy alterado en su forma física inicial de las partículas, y por esta razón su trabajado posterior, para la transformación en material plástico, no es fácil. De hecho, tales procesos sólo se han realizado industrialmente para obtener productos que puedan trabajarse como soluciones, para obtener lacas, barnices, colas y fibras. - - - - -
- 20.

25. b) Los procesos más recientes muestran la posibilidad de clorar polvo de cloruro de polivinilo suspendido en un medio acuoso utilizando también los bien conocidos agentes clorantes. Se añaden, a



la suspensión acuosa, agentes hinchantes particu-
lares con diferentes funciones, entre las cuales
la de conducir a productos de cloración que son
particularmente estables al calor. - - - - -

- 5. Tales procesos están siempre condicionados por la presencia de la fase acuosa y, particularmente, por la presencia de una solución acuosa de ácido clorhídrico que da lugar, de este modo, a un medio de reacción extremadamente corrosivo, de
- 10. forma que la realización de tales procesos a esca la industrial es muy difícil y cara. - - - - -

Es objeto de la presente invención, por ello, un proce dimiento de cloración de polímeros y/o copolímeros de cloru ro de vinilo, libre de las desventajas mencionadas anterior mente y capaz de conducir a materiales poliméricos altamen te clorados, dotados de buena estabilidad al calor, tenien do, estos materiales poliméricos, un peso molecular y unos tamaños de partículas prácticamente inalterados con respec to al polímero no clorado de modo que puedan utilizarse ven tajosamente como materiales plásticos rígidos con los méto dos de trabajado comunes utilizados para el cloruro de poli vinilo normal, que son bien conocidos por los entendidos en la materia. - - - - -

- 15.
- 20.
- 25. Se ha hallado sorprendentemente, según la presente in-
vención, que pueden obtenerse polímeros y/o copolímeros de
cloruro de vinilo altamente clorados, dotados de las propie
dades mencionadas anteriormente, por cloración en suspen-



5. sión de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo, utilizando un medio de suspensión constituido, por lo menos, por un clorofluoralcano alifático y utilizando procesos de cloración bien conocidos en el caso de las sustancias orgánicas. - - - - -

10. La presencia de clorofluoralcanos alifáticos en el medio de reacción conduce a polímeros de cloruro de vinilo que son perfectamente estables al calor; al mismo tiempo, el material polimérico clorado es protegido de las destrucciones debidas a la acción de los rayos actínicos y de la presencia de radicales cloro con altas concentraciones. - -

Se ha hallado, según la invención, que el procedimiento de cloración puede realizarse en presencia de un medio de suspensión compuesto por: - - - - -

15. a) clorofluoralcanos (solos)
 b) clorofluoralcanos + agua + ácidos fuertes
 c) clorofluoralcanos + cloroalcanos

20. En el primer caso (punto a), el procedimiento según esta invención permite realizar altas concentraciones de polímero en el medio de suspensión, sin tener hinchado perjudicial del polímero, y evitar al mismo tiempo la formación de un medio altamente corrosivo debido al ácido clorhídrico acuoso. - - - - -

25. En el segundo caso (punto b), el procedimiento según esta invención permite obtener un producto postclorado capaz de mantener prácticamente inalterados los tamaños y las

20



características morfológicas de las partículas. - - - - -

En el tercer caso (punto c), el procedimiento según esta invención permite alcanzar notables mejoras tanto con respecto a la utilización de clorofluoralcenos solos (punto a) como, en mayor extensión, con respecto a la utilización de cloroalcenos solos. En efecto, cuando se utiliza el cloroalcano solo, si la relación entre el medio de suspensión y el material polimérico suspendido es tal que lleve a un alto contenido de sólidos (material polimérico), el material polimérico despliega una total absorción con respecto al medio de suspensión, dando lugar así a la formación de una masa que no puede agitarse ni clorarse en los equipos usuales.

5. Cuando se utilizan equipos caros y complejos, se hace posible la cloración; de todas formas, en este caso es muy difícil obtener un material polimérico en forma de polvo. -

10. Cuando se utiliza el clorofluoralceno solo, la cloración es posible pero, sin embargo, el régimen de cloración es más bien bajo y a veces la calidad del material de post-cloración no es satisfactoria. - - - - -

15. El procedimiento de esta invención puede utilizarse ventajosamente para la cloración de polímeros de cloruro de vinilo, así como de copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, ésteres acrílicos y metacrílicos, ésteres de ácido fumárico y similares, y también polimezclas y polímeros y copolímeros de injerto de cloruro de vinilo. - - - - -



En el caso del cloruro de polivinilo se prefiere utilizar, según esta invención, un homopolímero, preparado por medio de procesos usuales de polimerización en suspensión acuosa, con un peso molecular, definido como viscosidad en ciclohexanona, al 0.40 % en peso/volumen y a 25°C, que varíe entre 0.30 y 0.75 y preferentemente entre 0.40 y 0.60, con tamaños de partículas comprendidos entre 150 y 50 micrones. - - - - -

10. Son perfectamente apropiados para el procedimiento de esta invención los copolímeros de cloruro de vinilo con una distribución de tamaños de partículas, determinada según la norma ASTM E 11-61, caracterizada por los valores siguientes: - - - - -

	% en un tamiz de malla	40	0
15.	% " " " " "	60	0
	% " " " " "	80	0
	% " " " " "	100	0
	% " " " " "	140	40
	% " " " " "	200	40
20.	% por encima de malla	200	20

25. Estos polímeros se caracterizan también por un porcentaje de cloro químicamente combinado igual a 56.4 %, aproximadamente, con un peso específico de aproximadamente 1.4 g/cm³, por una temperatura de transición de orden segundo de 75-85°C, por una temperatura Vicat (5 kg en aceite, con una penetración de 1 mm) de 85-90°C y por una porosidad media, determinada como volumen y como diámetro medio de poros, que



varía, respectivamente, entre 0.2 y 0.4 cm³/g y 0.30 y 0.60 micrones. - - - - -

5. En el procedimiento de esta invención, la cloración se realiza según los bien conocidos procesos para la cloración de las sustancias orgánicas. Se prefiere utilizar cloro gaseoso seco. La reacción puede activarse, según los procesos conocidos, tanto por medios físicos como químicos. - - -

10. De hecho, es posible operar en presencia de radiaciones luminosas fotoquímicamente activas, o bien puede realizarse la cloración en presencia de pequeñas cantidades de sustancias capaces de dar lugar a radicales. - - - - -

15. Además de los catalizadores de radical comunes, tales como azo-bis-isobutinitrilo, peróxido de laurilo, peróxido de benzoilo y similares, se ha hallado, según la presente invención, que los compuestos peróxido con alta constante de descomposición (tiempo medio bajo en los intervalos de temperatura útiles para la cloración según esta invención) tales como perpivalato de butilo terciario, carbonato de diisopropilo y similares, demuestran ser sustancias particularmente apropiadas, capaces de acelerar la velocidad de cloración en el procedimiento de esta invención. - - - - -

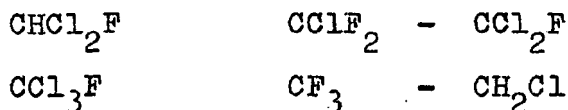
25. En el procedimiento de esta invención, la velocidad de cloración es más bien alta y está regulada, siendo iguales la intensidad de iluminación, la cantidad de catalizador de radical y la concentración del agente de cloración (cloro), por el tipo y las cantidades de los componentes del medio de



suspensión. - - - - -

En el procedimiento según esta invención, los cloro-fluoralcanos a utilizar como componentes del medio de suspensión pueden elegirse de la amplia clase de compuestos que contienen, por lo menos, un átomo de fluor, un átomo de cloro, con o sin hidrógeno, y son preferentemente derivados de metano, etano, propano y otros hidrocarburos alifáticos inferiores. - - - - -

Se obtendrán resultados particularmente ventajosos cuando se utilicen los compuestos siguientes: - - - - -



Todos estos compuestos pueden utilizarse tanto solos como en mezclas mutuas. - - - - -

En el procedimiento según la presente invención, los cloroalcanos a utilizar como componentes del medio de suspensión pueden elegirse de una amplia clase de compuestos. Demuestran ser particularmente apropiados para esta invención el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1-2 dicloroetano y similares. Entre estos compuestos, el cloroformo es el preferido. - - - - -

Cuando el medio de suspensión está compuesto exclusivamente por clorofluoralcanos, solos o en mezclas mutuas, es posible, operar, según esta invención, con un medio de sus-



pensión que contiene hasta 35 partes en peso de material po
limérico con respecto a 100 partes en volumen de medio de
suspensión. - - - - -

5. Cuando el medio de suspensión está compuesto por cloro
fluoralcanos y por una fase acuosa es posible operar, según
esta invención, tanto con agua pura como con solución acuo-
sa de ácidos fuertes que no sufran alteraciones químicas du
rante la cloración, tales como, por ejemplo, ácido clorhí-
drico; ácido tricloroacético y similares. - - - - -

10. Las cantidades de clorofluoralcanos con respecto a la
fase acuosa pueden elegirse dentro de una amplia gama. - -

Pueden obtenerse resultados particularmente buenos, se
gún esta invención, con unas relaciones en volumen de cloro
fluoralcanos/fase acuosa de 0.25, aproximadamente. - - - - -

15. Cuando el medio de suspensión está compuesto por una
mezcla de clorofluoralcanos y cloroalcanos, la relación en
volumen entre estos dos componentes variará dentro de un am
plio intervalo. - - - - -

20. Se obtienen resultados particularmente buenos con rela
ciones en volumen de clorofluoralcano/cloroalcano más bajas
de 10 y preferentemente entre 0.25 y 8. - - - - -

También en este caso es posible, según esta invención,
alcanzar altas concentraciones de material polimérico en el
medio de suspensión; en efecto: puede trabajarse ventajosa-
25. mente con una relación (volumen/peso) de medio de suspen-



si3n respecto al material polim3rico de 3/1. - - - - -

En el procedimiento seg3n la presente invenci3n la temperatura de cloraci3n puede elegirse dentro de un amplio intervalo. Cuando se opera en equipos no presurizados, es preferible realizar la reacci3n a una temperatura inferior que las temperaturas de ebullici3n de los clorofluoralcanos empleados como componentes del medio de suspensi3n. Un intervalo preferido de temperatura es el comprendido entre 5 y 60°C. - - - - -

10. En general, deben evitarse las temperaturas de reacci3n m3s altas, debido a las posibles rupturas moleculares que conducen a pol3meros clorados dotados de estabilidad t3rmica mediocre. - - - - -

15. Cuando se trabaja bajo presi3n es ventajoso operar, seg3n esta invenci3n, utilizando clorofluoralcanos con un bajo punto de ebullici3n. - - - - -

20. Un intervalo preferido de temperaturas es el comprendido entre 15 y 60°C aunque lo dicho anteriormente no excluye que, para fines particulares, la reacci3n pueda realizarse a temperatura diferente y, m3s particularmente, m3s alta de 60°C. - - - - -

25. Los pol3meros y copol3meros de cloruro de vinilo clorados seg3n esta invenci3n est3n uniformemente caracterizados por sus buenas propiedades por lo que respecta a la estabilidad t3rmica, que es superior que la del material polim3rico de partida, no clorado. - - - - -



La expresión "estabilidad térmica" ha sido definida según los dos métodos de determinación descritos a continuación: - - - - -

5. a) Según el método ASTM D-793-49, se determina la cantidad de HCl desarrollada a 180°C, en una corriente de nitrógeno, por 1 g de polímero, durante un tiempo de calentamiento no inferior a 60 minutos. Entonces se determina la pendiente de la curva que expresa la cantidad de HCl en función de tiempo de calentamiento. Esta pendiente, expresada en h⁻¹ y llamada "constante de desclorhidración" (D.H.C.), es tanto menor cuanto mayor es la estabilidad del polímero. - - - - -

10. b) Se determina el tiempo necesario para que aparezca un color "mostaza", así como el tiempo necesario para que este color se vuelva "ambar", para una muestra de polímero pulverulento no estabilizado, mantenida en cápsulas especiales de aluminio situadas en un horno con circulación de aire a una temperatura de 190°C. - - - - -

15. Cuando, siguiendo el procedimiento de cloración según esta invención, se introduce cloro en la molécula del polímero y del copolímero de cloruro de vinilo, se modifican muchas de las características del material polímero de partida. - - - - -

20. Se ha hallado, en efecto, que el peso específico, la temperatura de transición vidrio Tg, el poder de autoextin-



ción y la temperatura de penetración Vicat crecen con el aumento de las cantidades de cloro introducidas en la molécula. - - - - -

5. Un polímero de cloruro de vinilo que contenga 68.6 % en peso de cloro químicamente combinado se caracteriza por:

- un peso específico de 1.580 g/cm^3 - - - - -
- una temperatura de transición vidrio de aproximadamente 141°C . - - - - -

10. La estabilidad térmica D.H.C., tal como se ha definido anteriormente, es igual a 1.620×10^{-3} para un polímero de cloruro de vinilo no clorado, se convierte en 0.440×10^{-3} para un polímero de cloruro de vinilo que contenga 64.8 % en peso de cloro y pasa finalmente a 0.150×10^{-3} para un polímero de cloruro de vinilo que tenga un contenido de cloro de 68.6 % en peso. - - - - -

20. Sin embargo, se ha hallado sorprendentemente que en el procedimiento de cloración según esta invención las viscosidades específicas, medidas como se ha descrito anteriormente, no sufren variaciones substanciales como sucede, por el contrario, con la mayor parte de los procesos conocidos. En los materiales poliméricos clorados según esta invención, las características mecánicas permanecen aún importantes a temperaturas superiores, contrariamente a lo que sucedería en el caso del cloruro de polivinilo rígido. Así, por ejemplo, un polímero con un 65 % de cloro combinado, a 100°C , tiene aún 28 %, y a 88°C , 60 % de la resistencia a la ruptu-



ra original que presenta a 23°C. - - - - -

De hecho, como es bien conocido, a temperaturas por encima de 88°C, el cloruro de polivinilo rígido presenta un comportamiento viscoelástico, con un descenso brusco de su resistencia a la ruptura cuando tales temperaturas están por encima de su temperatura de transición vidrio. - - - - -

El hecho de que las características mecánicas permanezcan aún buenas incluso a alta temperatura, permite utilizar estos materiales para empleos que no eran posibles hasta ahora con el cloruro de polivinilo normal. - - - - -

Los materiales poliméricos clorados según esta invención pueden tratarse con máquinas y equipos ya conocidos para el tratamiento de polímeros normales del cloruro de vinilo no postclorado, considerando, sin embargo, que al mayor porcentaje de cloro combinado debe corresponder un aumento de la temperatura de tratamiento. - - - - -

Con fines puramente indicativos y para el caso de que deba producirse una hoja vinílica rígida en una laminadora, puede indicarse como el intervalo más comunmente apropiado para tratar un cloruro de polivinilo postclorado, con un porcentaje de cloro comprendido entre 56.7 % y 70 %, el intervalo de temperatura comprendido entre 180° y 220°C. - - - - -

El cloruro de polivinilo postclorado obtenido por medio de esta invención puede plastificarse de la misma manera que los otros polímeros de vinilo, aunque los plastificantes normales son frecuentemente menos eficaces en el po-



límero postclorado. A fin de obtener compuestos, se pueden utilizar aditivos convencionales tales como cargas, estabilizadores, plastificantes, extensores, tintes, pigmentos, lubricantes y agentes antipegantes, que se utilizan comunmente con el cloruro de polivinilo normal. - - - - -

5.

Según una forma preferida de realización del objeto del procedimiento de esta invención, se sigue el proceso siguiente: - - - - -

Primero, el reactor (del que se darán más detalles en el ejemplo 1) es librado del aire por medio de lavados con nitrógeno seco; luego se añade el polvo de polímero junto con el medio de suspensión. La temperatura se eleva al valor deseado y al mismo tiempo se inicia la agitación. La mezcla bajo agitación se mantiene a la temperatura de reacción preestablecida. Luego se satura la mezcla de reacción con cloro gaseoso y entonces se enciende una lámpara capaz de emitir radiaciones luminosas fotoquímicamente activas. - - -

10.

15.

El caudal del gas cloro debe ajustarse de tal modo que se garantice que haya siempre un ligero exceso de tal gas. -

20.

El exceso de gas cloro y del ácido clorhídrico desarrollado como consecuencia de la reacción de cloración, se envía a un absorbedor que contiene una solución de NaOH. - - -

25.

En el caso de que haya un caudal de cloro insuficiente, será necesario apagar la lámpara de radiación hasta que se haya alcanzado de nuevo la resaturación del ambiente de reacción. - - - - -



Al final de la reacción de cloración, se apaga la lámpara de radiación y se corta el suministro de gas cloro. Operando de este modo es posible recuperar de la masa de reacción, por destilación, la mayor parte del clorofluorocalcano introducido en el medio dispersante. - - - - -

5.

Otra ventaja relacionada con esta invención se refiere al hecho de que los clorofluorocalcanos que contienen hidrógeno no se cloran adicionalmente y se convierten en productos más valiosos que los productos de partida. - - - - -

10. En el caso en que el medio dispersante contiene, además de los clorofluorocalcanos, también una fase acuosa, la suspensión así obtenida al final de la reacción de cloración se filtra, el filtrado se lava entonces con agua y el polímero clorado así obtenido se dispersa entonces en una solución acuosa de NaHCO_3 al 5 % para la neutralización de la acidez clorhídrica. - - - - -

15.

La solución se filtra y se lava repetidamente de nuevo con agua y luego el producto clorado se dispersa de nuevo en metanol para eliminar todas las trazas de solvente orgánico. Después de ello se filtra y se seca finalmente todo durante 24 horas a 50°C , bajo una presión reducida. - - - - -

20.

Se obtiene así un polvo blanco que tiene un tamaño de partículas aproximadamente igual al del polímero de partida.

En caso de que la cloración se realice utilizando clorofluorocalcanos en mezcla con cloroalcanos, después de haber eliminado por destilación el producto orgánico, el material

25.

20 00



polimérico clorado se dispersa en una solución alcalina, procediendo luego como se ha indicado anteriormente. - - - - -

Los ejemplos siguientes se dan con fines simplemente ilustrativos, a fin de definir más claramente la idea inventiva de esta invención. - - - - -

5.

EJEMPLO 1

Una muestra de "Sicron 548 FM", un cloruro de polivinilo comercial de alta porosidad, producido, según el método en suspensión, por Società Edison Azienda Chimica, Milán, y que tiene las características indicadas en la tabla siguiente: - - - - -

10.

	Viscosidad específica, a 25°C	0.467
	Porosidad de las partículas	
	volumen medio de los poros, cm ³ /g	0.27
15.	diámetro medio de los poros, micrones	0.48
	Tamaños de las partículas	
	% en tamiz serie oficial USA hasta malla 40	0
	% " " " " " " " " 60	0
	% " " " " " " " " 80	0
20.	% " " " " " " " " 100	0
	% " " " " " " " " 140	41
	% " " " " " " " " 200	40
	% " " " " " " " por encima de malla 200	19
	Peso específico 20°C/20°C, g/cm ³	1.40-1.41
25.	Cloro combinado (método Schöniger), %	56.4
	Desarrollo de HCl en corriente de nitrógeno a 180°C durante 30 min, mg HCl/g polímero	0.490



Constante de desclorhidración
(D.H.C.), $h^{-1} \times 10^{-3}$ 1.620

Estabilidad térmica tecnológica a 190°C,

- 5. color "mostaza", min. 20
- color "ámbar", min. 90

Temperatura de transición vidrio del
segundo orden, Tg, °C 72°C

se cloró del modo siguiente: - - - - -

10. Una mezcla de 100 g de dicho polímero, 210 ml de HCl acuoso al 37 %, 120 ml de agua y 50 ml de $CHCl_2F$ se introdujo en un matraz de vidrio de 2 l de capacidad, después de que éste último había sido perfectamente lavado con nitrógeno. - - - - -

15. Este matraz de vidrio estaba provisto, además, de un agitador de paletas y de un condensador, alimentado con metanol, refrigerado a entre -10°C y -30°C por una mezcla refrigerante compuesta por tricloroetileno e hielo seco, estando provisto dicho matraz de una camisa termostática capaz de mantener dentro del mismo una temperatura del orden de 3° a 20. 5°C. - - - - -

25. Este equipo de reacción estaba completado por una serie de burbujeadores con una solución de NaOH, conectados a la parte superior del condensador, siendo necesarios estos burbujeadores para coleccionar el HCl que se desarrollaba durante el curso de la reacción, debido al exceso de cloro. El reactor estaba también conectado con una botella de cloro



de 5 litros, provista de una válvula reductora y de un medidor de caudal para el control del caudal de gas, y finalmente el reactor estaba equipado con una lámpara de vapor de mercurio de 125W, convenientemente blindada y situada dentro del matraz. - - - - -

Al empezar, se realizaron las operaciones de carga para la introducción de los reaccionantes, en el orden siguiente: - - - - -

- 1) lavado del aparato de reacción con nitrógeno; - -
- 10. 2) introducción de la suspensión de cloruro de polivinilo en agua y HCl, bajo un débil flujo de nitrógeno; - - - - -
- 15. 3) puesta en marcha del agitador e introducción del clorofluoralcano durante un período de tiempo pre-determinado; - - - - -
- 4) puesta en contacto del cloruro de polivinilo con el clorofluoralcano durante un tiempo prefijado.

El cloruro de polivinilo se dejó en contacto con la mezcla agua/CH₁ y clorofluoralcano (CHCl₂F) durante aproximadamente 30 minutos, a una temperatura media de la mezcla de 6°C, aproximadamente. - - - - -

Después de esto, se inició la alimentación del flujo de cloro con un caudal tal que se garantizara siempre un ligero exceso de cloro en el medio de reacción. Este exceso podía detectarse fácilmente por observación de cierto burbujeo en los absorbedores con solución alcalina, situados corriente abajo del condensador. - - - - -

Tan pronto como el medio de reacción estuvo saturado de



cloro, se encendió la lámpara de vapor de mercurio y se rea
lizó entonces la cloración durante aproximadamente 4 horas,
manteniendo la temperatura de la masa de reacción entre 4°
y 6°C y regulando el caudal del cloro de tal modo que se ga
5. rantizara un exceso estable del mismo. Operando de este mo
do, se halló que la absorción de cloro no era constante, si
no mayor durante las dos primeras horas. - - - - -

Después de cuatro horas se apagó la lámpara de rayos
ultravioleta y se interrumpió el suministro de cloro; el po
10. límero presentó un color blanco y resultó poco hinchado. -

El clorofluoralcano, como CHCl_2F y CCl_3F , se extrajo,
por destilación, de la masa de reacción. La fase destilada
contenía 94.8 % de CCl_3F y 5.2 % de CCl_2HF . - - - - -

La suspensión de polímero se filtró entonces y el fil-
15. trado se lavó luego en una solución acuosa diluída (15 %) de
 NaHCO_3 , y a continuación se lavó con agua y finalmente con
un exceso de metanol. El producto así obtenido se secó fi-
nalmente en un horno, a 50°C y a presión reducida, durante
24 horas. El producto final se presentó como un polvo blan-
20. co de aspecto totalmente similar al cloruro de polivinilo de
partida "Sicron 548 FM". - - - - -

El polímero seco, analizado para establecer su viscosi-
dad específica (índice del peso molecular), el porcentaje de
cloro, la porosidad de las partículas, el tamaño de las par-
25. tículas, el peso específico, la temperatura de penetración
Vicat y la estabilidad térmica, determinada como desarrollo
de HCl a 180° en nitrógeno y como variación del color del po



límero pulverulento secado en un horno a 190°C, resultó caracterizarse por las propiedades indicadas en la tabla I. -

- Las muestras de tal polímero se trataron fácilmente en una laminadora a 200°C durante algunos minutos, para dar películas rígidas perfectamente gelificadas, sin pegado sobre los cilindros de la laminadora. Era también posible obtener películas rígidas de un color marfileño introduciendo las cargas convencionales y los estabilizadores térmicos conocidos utilizados para estabilizar el cloruro de polivinilo normal y que son apropiados para obtener artículos manufacturados rígidos. - - - - -
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

- Una muestra de "Sicron 548 FM" comercial de alta porosidad y que tenía características iguales a las de la muestra utilizada en el ejemplo 1, se cloró bajo las mismas condiciones ya indicadas en el ejemplo anterior, excepto que el clorofluoralcano se introdujo en dos veces: la primera, de 25 cm³, junto con los otros reaccionantes y la segunda, de 25 cm³, después de 2 horas de reacción. - - - - -
- 15.

- Se observó que la absorción de cloro era mayor durante la primera y la tercera horas de la reacción, esto es, cuando estaba presente el clorofluoralcano fresco. - - - -
- 20.



Los análisis del clorofluoralcano, al final de los procesos de reacción, dieron los resultados siguientes: - - -

CHCl ₂ F	=	35 % en volumen
CCl ₃ F	=	65 % en volumen

5. El polímero se trató entonces como en el ejemplo 1 y los resultados se indican en la tabla I. - - - - -

EJEMPLO 3

Se cargaron 100 partes de cloruro de polivinilo, del mismo tipo del ejemplo 1, 373 partes de agua desionizada y 47.5 partes de CHCl₂F, en un aparato similar al descrito en el ejemplo 1. La suspensión así obtenida se agitó durante 30 minutos mientras se mantenía todo a aproximadamente 6°C; luego se introdujo el gas cloro en la suspensión y se encendió la lámpara de radiaciones ultravioleta. La cloración se realizó durante 4 horas a una temperatura de 3°C. Se utilizaron aproximadamente 0.86 g de cloro por gramo de cloruro de polivinilo. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla I. - - - - -

20. Por medio de este ejemplo, se pretende probar que es posible, según esta invención, clorar el cloruro de polivinilo manteniéndolo en suspensión en un medio de suspensión formado por una emulsión de agua y clorofluoralcano. - - -



EJEMPLO 4

Se cargaron, en un aparato similar al descrito en el ejemplo 1, 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, de características idénticas a las de los ejemplos precedentes,

5. 50 partes en volumen de CHCl_2F y 371 partes en volumen de una solución acuosa de ácido tricloroacético al 20 % en peso. Esta masa se mantuvo bajo agitación durante 1 hora a 4°C , aproximadamente, después de lo cual se inició la alimentación de cloro y se encendió la lámpara de radiaciones ultravioleta.

10. -----

Bajo estas condiciones, se realizó la cloración durante aproximadamente 4 horas y 30 minutos con un consumo de cloro de 0.66 g por gramo de polímero. -----

Se obtuvo con ello un producto cuyas características se resumen en la tabla I. -----

15. -----

Por medio de este ejemplo se pretende probar que también es posible, según esta invención, clorar el cloruro de polivinilo y obtener un producto de altas características, en particular con una excelente estabilidad térmica, realizando la reacción de cloración en un medio dispersante compuesto por una emulsión de agua y de clorofluorocano y operando en presencia de un ácido fuerte diferente del ácido clorhídrico. -----

20. -----

T A B L A I

Ejemplo

Condiciones de reacción

	1	2	3	4
--	---	---	---	---

Polímero, partes en peso

100

HCl a 37 % (solución acuosa), partes en volumen

100

H₂O, partes en volumen

210

CHCl₂F, partes en volumen

180

CCl₃COOH a 20 % (solución acuosa), partes en volumen

373

Duración de la agitación antes de la reacción, min.

50

Duración de la reacción, h

47,5

Temperatura de reacción, °C

30

Consumo de cloro, g cloro/g polímero

30

4,5

2-4

0.66



...

T A B L A I (continuación)

Ejemplo

Polímero
como a tal

Características del polímero

1 2 3 4

Tipo de polímero	PVC (1)	PVC/Cl (2)	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl
Cloro combinado, %	56.4	64.0	63.0	61.7	64.1
Temperatura de transición vidrio, T _g , °C	72	106	-	-	110
Viscosidad específica	0.467	0.456	0.456	0.450	0.464
Porosidad:					
volumen de los poros, cm ³ /g	0.27	0.25	0.22	0.24	0.26
diámetro de los poros, micrones	0.48	0.49	0.45	0.48	0.53
Tamaño de partículas:					
% con malla 40	0	0	0	0	0
% " " 60	0	0	0	0	0
% " " 80	0	0	0	1	2
% " " 100	0	0	1	1	1
% " " 140	41	51	52	57	56
% " " 200	40	34	33	33	40
% por encima de malla 200	19	15	14	8	12
Peso específico, g/cm ³	1.40	1.53	1.50	1.47	1.52
Temperatura Vicat, °C	84	110	101	105	117
Estabilidad térmica (desarrollo de HCl a 180°C)	0.490	0.340	0.425	0.345	0.240
Estabilidad térmica (K en h ⁻¹ x 10 ⁻³)	1.620	1.690	0.870	0.750	0.350
Estabilidad tecnológica, color "mostaza", min.	20	40	30	30	40
Estabilidad tecnológica, color "ambar", min.	90	100	90	100	140

(1) PVC = Cloruro de polivinilo

(2) PVC/Cl = cloruro de polivinilo clorado





EJEMPLOS 5-9

En los ejemplos siguientes, se cloró cloruro de polivi-
nilo, que presentaba las mismas características que las des-
critas en el ejemplo 1, con cloro gaseoso. - - - - -

5. La reacción de cloración se realizó manteniendo el po-
límero en suspensión en los medios de suspensión siguientes:

- | | | |
|-----|-----------|--|
| | Ejemplo 5 | CHCl_2F |
| | Ejemplo 6 | CHCl_2F mezclado con $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{Cl}$ |
| | Ejemplo 7 | CCl_3F |
| 10. | Ejemplo 8 | $\text{CF}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$ |
| | Ejemplo 9 | $\text{CCl}_2\text{F} - \text{CF}_2\text{Cl}$ |

Las temperaturas de reacción se variaron según el tipo
de clorofluoralcano utilizado, ésto es, en la práctica, en-
tre 9° y 40°C. El consumo de cloro varió de 0.96 a 3.4 g de
15. cloro por gramo de polímero a clorar. - - - - -

El tiempo de reacción para todos los ensayos fué de 4
horas. - - - - -

Todas las condiciones de reacción y las característi-
cas de los productos obtenidos se indican en la tabla II. -

20. EJEMPLO 10

Operando en un aparato similar al descrito en el ejem-
plo 1, se cloró un polímero de cloruro de vinilo. Las carac-
terísticas de este último, así como las condiciones de reac-
ción y las características del producto clorado obtenido,
25. se indican en la tabla III. - - - - -

EJEMPLO 11

Operando en un aparato similar al descrito en el ejem-
plo 1, se cloró un polímero de cloruro de vinilo. Las carac-
terísticas de este último, así como las condiciones de reac-
ción y las características del producto obtenido directamen-
30. te por la reacción de cloración, se indican en la tabla IV.

T A B L A II

Ejemplo

Condiciones de reacción

	5	6	7	8	9
Polímeros, partes en peso	100	100	100	100	100
Tipo de clorofluorocarbono	CHCl ₂ F	CHCl ₂ F CClF ₂ -CCl ₂ F	CCl ₃ F	CF ₃ -CH ₂ Cl	CCl ₂ F-CF ₂ Cl
Partes del primero, en volumen	300	67.2	300	300	300
Partes del segundo, en volumen		352			
Duración de la agitación antes de la reacción, min.	0	0	0	0	0
Duración de la reacción, h	4	4	4	4	4
Temperatura de reacción, °C	9	9	23	6	40
Consumo de cloro, g cloro/g polímero	1.23	1.23	0.96	1.06	1.16

Polímeros, partes en peso

Tipo de clorofluorocarbono

Partes del primero, en volumen

Partes del segundo, en volumen

Duración de la agitación antes de la reacción, min.

Duración de la reacción, h

Temperatura de reacción, °C

Consumo de cloro, g cloro/g polímero



....

T A B L A II (continuación)

Características del polímero	Ejemplo									
	5	6	7	8	9	5	6	7	8	9
Tipo de polímero	PVC	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl
Cloro combinado, %	56.4	62.0	61.5	60.3	63	61.5	60.3	61.5	60.3	63
Temperatura de transición vidrio, Tg, °C	72	95	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidad específica	0.467	0.465	0.464	0.464	0.462	0.458	0.464	0.458	0.464	0.462
Porosidad:										
volumen de los poros, cm ³ /g	0.27	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25	0.26	0.27	0.26
diámetro de los poros, micrones	0.48	0.50	0.51	0.51	0.53	0.53	0.51	0.53	0.50	0.50
Tamaño de partículas:										
% con malla 40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
" " 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
" " 80	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
" " 100	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
" " 140	41	82	54	56	60	60	56	60	56	68
" " 200	40	13	38	37	31	31	37	31	37	26
% por encima de malla 200	19	3	7	6	8	8	6	8	6	5
Peso específico, g/cm ³	1.4	1.49	1.47	1.47	1.48	1.48	1.47	1.48	1.46	1.50
Temperatura Vicat, °C	84	109	97	94	98	98	94	98	94	108
Estabilidad térmica (desarrollo de HCl a 180°C)	0.490	0.420	0.380	0.380	0.390	0.390	0.380	0.390	0.400	0.390
Estabilidad térmica (K en h ⁻¹ x 10 ⁻³)	1.620	1.200	0.920	0.920	1.080	1.080	0.920	1.080	1.220	0.950
Estabilidad tecnológica, color "mostaza", min.	20	30	30	40	40	40	30	40	40	40
Estabilidad tecnológica, color "ambar", min.	90	100	100	110	100	100	110	100	110	110



Ejemplo 10

Condiciones de reacción

Polímero, partes en peso	100
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, partes en volumen	300
Duración de la agitación antes de la reacción, min.	15
Duración de la reacción, h.	5
Temperatura de reacción, $^{\circ}\text{C}$	40
Consumo de cloro, g cloro/g polímero	1.47



.....

T A B L A III (Continuación)

Características del polímero	Polímero como a tal	Polímero clorado
Tipo de polímero	PVC	PVC/Cl
Cloro combinado, %	56.4	64.5
Temperatura de transición vidrio, Tg, °C	0.638	0.630
Viscosidad específica	0.31	0.27
Porosidad:	0.52	0.58
volumen de los poros, cm ³ /g	0	0
diámetro de los poros, micrones	0	0
Tamaño de partículas:	0	0
% con malla 40	1	1
% " " 60	38	48
% " " 80	37	47
% " " 100	24	4
% " " 140	1.40	1.52
% " " 200	87	120
% por encima de malla 200	0.460	0.290
Peso específico, g/cm ³	1.540	0.320
Temperatura Vicat, °C	20	40
Estabilidad térmica (desarrollo de HCl a 180°C)	90	130
Estabilidad térmica (K en h ⁻¹ x 10 ⁻³)		
Estabilidad tecnológica, color "mostaza", min.		
Estabilidad tecnológica, color "ambar", min.		



T A B L A IV

Ejemplo 11

Condiciones de reacción

Polímero, partes en peso	100
CCl ₂ F - CClF ₂ , partes en volumen	300
Duración de la agitación antes de la reacción, min.	20
Duración de la reacción, h.	6
Temperatura de reacción, °C	40
Consumo de cloro, g cloro/g polímero	1.39



.....

Características del polímero

Polímero como a tal Polímero clorado

	PVC	PVC/Cl
Tipo de polímero	56.4	65.3
Cloro combinado, %	-	-
Temperatura de transición vidrio, Tg, °C	0.395	0.380
Viscosidad específica	0.09	0.04
Porosidad:	-	-
volumen de los poros, cm ³ /g	0	0
diámetro de los poros, micrones	0	0
Tamaño de partículas:	0	0
% con malla 40	0	0
% " " 60	0	0
% " " 80	0	0
% " " 100	35	37
% " " 140	45	48
% " " 200	20	15
% por encima de malla 200	1.40	1.54
Peso específico, g/cm ³	82	129
Temperatura Vicat, °C	0.47	0.200
Estabilidad térmica (desarrollo de HCl a 180°C)	1.58	0.310
Estabilidad térmica (K en h ⁻¹ x 10 ⁻³)	30	40
Estabilidad tecnológica, color "mostaza", min.	100	140
Estabilidad tecnológica, color "ambar", min.		





EJEMPLOS 12-14

Un cloruro de polivinilo, de las mismas característi-
cas que las descritas en el ejemplo 1, se cloró con gas clo-
ro. -----

- 5. La reacción de cloración se realizó manteniendo el po-
límero suspendido en un medio de suspensión formado por un
clorofluoralcano junto con un cloroalcano, y más particular-
mente:

Ejemplo 12	$\text{CHCl}_2\text{F} - \text{CHCl}_3$
10. Ejemplo 13	$\text{CHCl}_2\text{F} - \text{CHCl}_3$
Ejemplo 14	$\text{CCl}_2\text{F} - \text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_3$

Las temperaturas de reacción se variaron, según el ti-
po de clorofluoralcano desde 9 a 40°C. -----

- 15. La temperatura y las otras condiciones de reacción,
junto con las características de los polímeros clorados,
se indican en la tabla V siguiente.

Ejemplo

Condiciones de reacción

12	13	14
----	----	----

Polímero, partes en peso

100	100	100
-----	-----	-----

Tipo de cloroalcalcano

CHCl ₂ F	CHCl ₂ F	CCL ₂ F - CCLF ₂
---------------------	---------------------	--

Cloroalcalcano, partes en volumen

300	300	300
-----	-----	-----

Duración de la agitación antes de la reacción, min.

0	10-20	10-20
---	-------	-------

Tipo de cloroalcalcano

CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃
-------------------	-------------------	-------------------

Cloroalcalcano, partes en volumen

47.5	47.5	47.5
------	------	------

Duración de la reacción, h.

4	4	4
---	---	---

Temperatura de reacción, °C

9	9	40
---	---	----

Consumo de cloro, g cloro/g polímero

3.40	1.00	1.50
------	------	------



.....

T A B L A V (continuación)

Ejemplo

Polímero
como a tal

12 13 14

Características del polímero

Tipo de polímero	PVC	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl	PVC/Cl
Cloro combinado, %	56.4	60.3	60.5	63.5	63.5
Temperatura de transición vidrio, Tg, °C	72	-	90	104	104
Viscosidad específica	0.467	0.464	0.463	0.459	0.459
Porosidad:					
volumen de los poros, cm ³ /g	0.27	0.21	0.14	0.18	0.18
diámetro de los poros, micrones	0.48	0.52	0.68	0.61	0.61
Tamaño de partículas:					
% con malla 40	0	0	0	0	0
" " 60	0	0	2	0	0
" " 80	0	1	3	0	0
" " 100	0	1	2	1	1
" " 140	41	46	64	63	63
" " 200	40	44	24	32	32
% por encima de malla 200	19	8	5	4	4
Peso específico, g/cm ³	1.4	1.46	1.46	1.52	1.52
Temperatura Vicat, °C	84	100	102	112	112
Estabilidad térmica (desarrollo de HCl a 180°C)	0.490	0.435	0.475	0.290	0.290
Estabilidad térmica (K en h ⁻¹ x 10 ⁻³)	1.620	1.210	1.270	0.680	0.680
Estabilidad tecnológica, color "mostaza", min.	20	40	40	50	50
Estabilidad tecnológica, color "ámbar", min.	90	110	90	110	110



20



EJEMPLO 15

5. Se operó como en los ejemplos anteriores, realizando la cloración de una mezcla de 1100 cm³ de CCl₃F y 900 cm³ de CHCl₃, que contenía como material suspendido 600 g de un cloruro de polivinilo de las mismas propiedades que el producto descrito en el ejemplo 1. - - - - -

Las condiciones de reacción fueron las siguientes: - -

Temperatura	28°C
Duración	3 horas.

10. Los resultados así obtenidos se indican en la Tabla VI.

EJEMPLO 16

15. Se operó como en los ejemplos anteriores, realizando la cloración de una mezcla de 900 cm³ de CF₂Cl-CCl₂F y de 900 cm³ de CCl₃, que contenía como material suspendido 600 g de un cloruro de polivinilo de las mismas propiedades que el producto descrito en el ejemplo 1. - - - - -

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Temperatura	36°C
Duración	3 horas.

20. Los resultados así obtenidos se indican en la tabla VI. - - - - -



T A B L A VI

	<u>Ejemplo 15</u>	<u>Ejemplo 16</u>
Viscosidad específica, a 25°C	0.492	0.463
Peso específico 20°C/20°C, g/cm ³	1.52	1.47
Cloro combinado, %	64.6	61.0
Grado de cloración, %	49.3	27.7
Grado horario medio de cloración, %	16.4	8.2
Consumo de cloro, g Cl ₂ /g PVC	0.56	0.56
Porosidad de las partículas:		
volumen de los poros, cm ³ /g	0.25	0.25
diámetro de los poros, micrones	0.62	0.60
Tamaño de las partículas:		
% con malla 40	0	0
% " " 60	0	0
% " " 80	1	1
% " " 100	3	3
% " " 140	69	68
% " " 200	22	24
% por encima de malla 200	5	4
Temperatura de penetración Vicat, °C	124	104
Estabilidad térmica:		
desarrollo de HCl a 180°C, después de 30 min, mg HCl/g PVC	0.200	0.280
constante K de D.H.C., h ⁻¹ x 10 ⁻³	0.360	1.000
Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza", min.	45	35
color "ámbar", min.	115	105



EJEMPLO 17

Una muestra de "Sicron 830", un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo que contiene aproximadamente 10% de acetato de vinilo químicamente combinado, producto comercial preparado según el proceso en suspensión por Società Edison Azienda Chimica, Milán, y caracterizado además por las propiedades siguientes: - - - - -

5.

Viscosidad específica, a 25°C	0.297
-------------------------------	-------

Peso específico 20°C/20°C, g/cm ³	1.37
--	------

10.

Cloro combinado (método Shöniger), %	51.1
--------------------------------------	------

Tamaños de las partículas

% con malla 40	0
----------------	---

% " " 60	0
----------	---

% " " 80	3
----------	---

15.

% " " 100	5
-----------	---

% " " 140	45
-----------	----

% " " 200	25
-----------	----

% por encima de malla 200	22
---------------------------	----

Estabilidad térmica

20.

Constante K de D.H.C. h ⁻¹ x 10 ⁻³	5.5
--	-----

Estabilidad térmica tecnológica

a 180°C, color "mostaza", min.	10
--------------------------------	----

a 190°C, color "ámbar", min.	20
------------------------------	----

Temperatura de penetración Vicat, °C	71
--------------------------------------	----

25.

se cloró en un aparato similar al descrito en el ejemplo 1. -

Se cargaron, en el aparato de cloración, 600 g de este copolímero y 2100 cm³ de una mezcla compuesta por 1200 cm³



de $\text{CF}_2\text{Cl} - \text{CCl}_2\text{F}$ y por 900 cm^3 de CHCl_3 . - - - - -

Las condiciones de reacción fueron las siguientes: - - - - -

Temperatura	36°C
Duración	3 horas.

5. Los resultados así obtenidos son los siguientes: - - - - -

Viscosidad específica, a 25°C	0.309
Peso específico 20°C/20°C, g/cm^3	1.56
Cloro combinado, %	61.3
Grado horario medio de cloración, %	20.5
10. Consumo de cloro, $\text{g Cl}_2/\text{g}$ polímero	0.71

Tamaño de las partículas:

	% con malla 40	0
	% " " 60	0
	% " " 80	4
15.	% " " 100	4
	% " " 140	44
	% " " 200	30
	% por encima de malla 200	18

Temperatura de penetración Vicat, °C	121
--------------------------------------	-----

20.

Estabilidad térmica

Constante K de D.H.C., $\text{h}^{-1} \times 10^{-3}$	1.300
---	-------

Estabilidad térmica tecnológica

color "mostaza", min.	30
-----------------------	----

color "ámbar", min.	70
---------------------	----



20

EJEMPLO 18

Una muestra de un cloruro de polivinilo comercial, de alta porosidad y que tenía las características siguientes: -

	Viscosidad específica, a 25°C	0.478
5.	Peso específico 20°C/20°C, g/cm ³	1.40 - 1.41
	Cloro combinado (método Shöniger), %	56.4
	Porosidad de las partículas:	
	volumen medio de los poros, cm ³	0.28
	diámetro medio de los poros, micrones	0.56
10.	Tamaño de las partículas:	
	% con malla 40	0
	% " " 60	0
	% " " 80	1
	% " " 100	2
15.	% " " 140	64
	% " " 200	27
	% por encima de malla 200	6
	Estabilidad térmica:	
20.	desarrollo de HCl en corriente de nitrógeno a 180°C durante 30 minutos, mg HCl/g polímero (PVC/Cl)	0.500
	constante K de desclorhidración (D.H.C.), h ⁻¹ x 10 ⁻³	1.410
	Estabilidad térmica tecnológica	
25.	a 180°C, color "mostaza", min.	30
	a 190°C, color "ámbar", min.	100
	Temperatura de transición vidrio del segundo orden, Tg, °C	79
	Temperatura de penetración Vicat, °C	89
30.	se cloró del modo siguiente: - - - - -	



Una mezcla de 1000 g del polímero que se ha descrito anteriormente y de 3000 ml de CCl_2F-CF_2Cl se introdujo en un matraz de vidrio de una capacidad de 5 litros, que se había lavado perfectamente con nitrógeno. - - - - -

- 5. Dicho matraz estaba provisto de un agitador de paletas, que giraba a 350 r.p.m., de un condensador alimentado con metanol, refrigerado entre $-10^{\circ}C$ y $-30^{\circ}C$, con una mezcla refrigerante de tricloroetileno y hielo seco y provisto de una camisa termostática capaz de mantener, dentro del matraz, una temperatura entre 10 y $40^{\circ}C$. - - - - -

- 10. El reactor estaba completado por una serie de burbujeadores que contenían una solución de NaOH, conectados con la parte superior del condensador y necesarios para coleccionar el HCl, que se desarrollaba durante la reacción, así como el exceso de cloro. El reactor estaba también conectado con una botella de 5 litros de cloro, provista de una válvula reductora y de un medidor de caudal para el gas, y además el reactor estaba provisto de un generador de mercurio, de alta presión, de 70 W para rayos ultravioleta, convenientemente blindado y situado en el exterior del matraz. - - - - -

Al empezar, tuvo lugar la carga de los reaccionantes en el orden siguiente: - - - - -

- 1) lavado del aparato con nitrógeno; - - - - -
- 2) introducción de la suspensión de cloruro de polivinilo en clorofluoralcano, bajo una débil corriente de nitrógeno; - - - - -
- 25. 3) puesta en marcha del agitador. - - - - -



La alimentación del flujo de cloro se inició con un caudal tal que existiera siempre, dentro del medio de reacción, un ligero exceso de cloro. Este exceso podía detectarse fácilmente observando si existía cualquier burbujeo en los absorbedores con solución alcalina, situados corriente abajo del condensador. - - - - -

5.

Tan pronto como el medio estuvo saturado con vapores de cloro, se puso en marcha el generador de rayos ultravioleta, y se realizó la cloración durante 4 horas, manteniendo la masa de reacción a 35°C, aproximadamente, y regulando el caudal del cloro de tal modo que hubiera siempre un ligero exceso del mismo. Operando de este modo, se halló que la absorción del cloro no era constante, sino mayor en las dos primeras horas. - - - - -

10.

Después de cuatro horas se desconectó el generador de rayos ultravioleta y se interrumpió el flujo de cloro. El polímero apareció blanco y nada hinchado. - - - - -

15.

La suspensión de polímero se filtró, luego se lavó el filtrado con una solución acuosa de NaHCO_3 , diluido al 5 %, y a continuación se lavó con agua y finalmente con un exceso de metanol. El producto así producido se secó finalmente en un horno, a 50°C y a presión reducida, durante 24 horas. - - - - -

20.

El producto final apareció como un polvo blanco, muy similar al cloruro de polivinilo de partida. - - - - -

25.

El polímero seco se analizó entonces a fin de deter-



minar y evaluar sus propiedades. - - - - -

Los resultados de este análisis se indican en la tabla VII. - - - - -

EJEMPLO 19

5. Se introdujeron, en un aparato similar al descrito en el ejemplo 18, 600 g de cloruro de polivinilo, con las mismas características que las del ejemplo 18, y 1800 cm³ de una mezcla constituida por 1260 cm³ de CF₃Cl-CCl₂F y 540 cm³ de CHCl₃. - - - - -

10. Se realizó entonces la cloración, bajo las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 18, durante un período de 5 horas a 31.5°C. Después de ello se realizó la separación y la recuperación del polímero clorado como se ha descrito anteriormente, y los resultados así obtenidos se indican en la tabla VII. - - - - -

EJEMPLO 20

20. Se realizó, del mismo modo que el descrito en los ejemplos anteriores, la cloración de una suspensión, constituida por una mezcla de 1080 cm³ de CF₂Cl-CCl₂F y de 720 cm³ de CHCl₃ que contenía en suspensión 600 g de cloruro de polivinilo de las mismas características que las del cloruro de polivinilo del ejemplo 18. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: - - - - -

	Temperatura	33°C
25.	Duración	5 horas.



Los resultados obtenidos se indican en la tabla VII. -

EJEMPLO 21

Se operó según los ejemplos anteriores, realizando la cloración de una suspensión que contenía:

5.	CF ₂ Cl - CCl ₂ F	900 cm ³
	CHCl ₃	900 cm ³
	PVC	600 g

El cloruro de polivinilo tenía las mismas propiedades que el descrito en el ejemplo 18. - - - - -

10. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: - -

Duración	100 minutos
Temperatura	36°C

Los resultados así obtenidos se indican en la tabla VII.

EJEMPLOS 22-23

15. Se repitió el ejemplo 21, realizando las reacciones durante dos tiempos diferentes y más particularmente durante 3 horas y 20 minutos y durante 5 horas. - - - - -

Los resultados así obtenidos se indican en la tabla VII.

EJEMPLO 24

20. Se repitió el ejemplo 21, pero realizando la reacción a 18 °C. Los resultados así obtenidos se indican en la ta-



20

bla VII. -----

EJEMPLO 25

Se repitió el ejemplo 18, con la diferencia, sin embargo, de que la reacción se activó con un catalizador de radical en vez de con radiaciones ultravioleta. -----

Para ello se utilizó una solución de 18 g de un peroxi bicarbonato de diisopropilo en $CHCl_3$, que se añadió al inicio de la reacción a la suspensión del material polimérico.

El medio de suspensión estaba compuesto por 900 cm^3 de $CF_2Cl - CCl_2F$ y por 900 cm^3 de $CHCl_3$, y contenía como material suspendido 600 g de cloruro de polivinilo que tenía las mismas características que las del ejemplo 18. -----

Las condiciones de reacción fueron las siguientes: --

	Duración	5 horas
15.	Temperatura	36°C.

Los resultados así obtenidos se indican en la tabla VII. -----

T A B L A VII

Ejemplo	18	19	20	21	22	23	24	25
Viscosidad específica, a 25°C	0.424	0.442	0.448	0.487	0.478	0.458	0.475	0.479
Peso específico, g/cm ³	1.50	1.52	1.56	1.51	1.56	1.58	1.45	1.56
Cloro combinado, %	63.0	64.8	67.1	63.7	67.1	68.6	59.7	67.0
Grado de cloración, %	39.7	50.6	64.4	44.0	64.4	73.5	19.9	63.8
Grado horario medio de cloración, %	10.0	10.1	12.9	26.5	19.4	14.7	12.0	12.8
Consumo de cloro, g cloro/g polímero	0.49	1.19	1.30	-	-	1.25	0.40	1.03
Porosidad de las partículas: volumen de poros, cm ³ /g	0.26	0.24	0.25	-	-	0.25	0.25	0.19
diámetro de poros, micrones	0.54	0.60	0.55	-	-	0.57	0.58	0.62
Tamaños de las partículas:								
% con malla 40	0	0	0	-	-	0	0	0
" " 60	0	0	0	-	-	0	0	0
" " 80	trazos	1	3	-	-	2	1	1
" " 100	0.5	3	5	-	-	4	2	2
" " 140	68	66	79	-	-	69	64	64
" " 200	25.5	26	11	-	-	20	27	26
% por encima de malla 200	6	4	2	-	-	5	6	7
Temperatura de penetración Vicat, °C	110	118	141	-	-	153	101	138
Temperatura transición vidrio, °C	-	-	130	-	-	141	-	131
Estabilidad térmica: desarrollo de HCl a 180°C, después de 30 min, mg HCl/g polímero	0.730	0.29	0.190	0.140	0.140	0.170	0.290	0.475
constante de desclorhidración D.H.C. h ⁻¹ x 10 ⁻³	1.430	0.440	0.190	0.465	0.170	0.150	1.260	0.410
Estabilidad térmica tecnológica a 190°C color "mostaza", min.	20	50	100	-	-	140	-	120
color "ámbar", min.	80	140	140	-	-	-	-	0





N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Procedimiento para la cloración de materiales poliméricos, que contengan cloruro de vinilo químicamente combinado, para producir productos dotados de alta estabilidad térmica, alto poder de autoextinción, así como de notables características mecánicas incluso a altas temperaturas, y
- 10. que son apropiados para ser tratados convenientemente con equipos normales adoptados para los polímeros de cloruro de vinilo no postclorados, caracterizado porque dicha reacción de cloración se realiza sobre dicho material polimérico, mantenido en suspensión utilizando un medio de suspensión que
- 15. contiene por lo menos un clorofluoralcano. - - - - -

- 20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los clorofluoralcanos se eligen de la clase que comprende los compuestos que contienen por lo menos un átomo de fluor y un átomo de cloro, con o sin hidrógeno, derivados de metano, etano, propano y de otros hidrocarburos alifáticos inferiores. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho medio de suspensión contiene una fase acuosa. - - - - -



- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho medio de suspensión está constituido por clorofluoralcanos y por una fase acuosa con una relación en volumen clorofluoralcano/fase acuosa de aproximadamente
5. 0.25. - - - - -
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha fase acuosa está compuesta por una solución acuosa de un ácido fuerte resistente a la acción del cloro. - - - - -
10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho ácido fuerte es ácido clorhídrico. - - - -
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho ácido fuerte es ácido tricloracético. - - - -
15. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho medio de suspensión está compuesto por una mezcla de por lo menos un clorofluoralcano con por lo menos un cloroalcano con una relación en volumen cloro fluoralcano/cloroalcano inferior a 10 y que varía, preferentemente, entre 0.25 y 8. - - - - -
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho cloroalcano se elige de la clase que comprende cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano y similares. - - - - -
25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha reacción de cloración se realiza en presen



cia de pequeñas cantidades de catalizadores de radical del tipo peróxido con una alta constante de descomposición. - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho catalizador de radical se elige de la
5. clase que comprende perpivalato de butilo terciario, peroxi carbonato de diisopropilo y similares. - - - - -

12.- "PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE MATERIALES POLIMERICOS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y una hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 20 JUL 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL