

16561

LX-I-II



337658

Nº 337.658

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:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE POLIMEROS Y/O COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"

=====

Inventores: Roberto Rettore y Giorgio Gatta

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº Verb. 14558 de fecha 16 febrero 1966.



337658

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a la cloración de polímeros de vinilo y más particularmente se refiere a la cloración de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo. - - - - -

10. La invención trata, de hecho, de un nuevo procedimiento para la cloración de material polimérico que contenga un alto porcentaje de cloruro de vinilo combinado químicamente de manera que se obtengan productos poliméricos con un alto grado de cloración, dotados de características tales que puedan tratarse y utilizarse convenientemente como materiales plásticos en equipo convencional. - - - - -

15. Desde hace tiempo se conoce que clorando polímeros de vinilo, disueltos o suspendidos en líquidos orgánicos capaces de hinchar el cloruro de polivinilo normal, se obtienen materiales poliméricos con un alto grado de cloración que presentan una afinidad hacia los solventes mayor que la de los correspondientes materiales de partida. - - -

20. Estos procedimientos de cloración, aunque conducen a productos con un alto grado de cloración, tienen lugar a una velocidad más bien baja, requieren elevadas temperaturas de reacción y conducen a productos que tienen una

337658



escasa estabilidad térmica y que son inapropiados para la preparación de artículos resistentes al calor. - - - - -

5. Otra desventaja común a estos procedimientos está constituida por la dificultad de separar, del líquido orgánico en el cual se ha realizado la reacción de cloración, el material polimérico con alto grado de cloración.-

10. Es también conocido que muchas de las propiedades de los polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo, tales como por ejemplo la temperatura máxima de utilización y una buena conservación de las propiedades mecánicas a altas temperaturas, pueden mejorarse por medio de la cloración de los mismos materiales poliméricos con procedimientos particulares. - - - - -

15. El grado de mejora de estas propiedades depende del tipo particular de proceso seguido. Algunos de los procesos conocidos prevén la cloración del cloruro de polivinilo operando con material polimérico suspendido en un medio orgánico sin capacidad de hinchado o, por lo menos, con muy poca capacidad de hinchado para el mismo material polimérico. - - - - -

20. El medio de suspensión puede estar constituido por una sola fase, tal como por ejemplo clorofluorocarburos, o por una fase heterogénea, tal como agua/clorofor-
mo o por soluciones acuosas de ácido clorhídrico/clorofor-
mo. - - - - -

25.

337658



Los procesos de este último tipo conducen a materiales poliméricos altamente clorados, particularmente apropiados para la preparación de productos manufacturados de alta resistencia térmica. - - - - -

- 5. Desgraciadamente, tales procesos sufren la desventaja de que requieren la utilización de grandes volúmenes de medio de suspensión, siendo de esta forma difícil alcanzar concentraciones de material polimérico en el medio de suspensión más altas del 35%, por lo que la cantidad de medio de suspensión a recuperar al final de la reacción de cloración resulta ser particularmente alta. - - - - -
- 10.

Así, el propósito de esta invención es el proveer un procedimiento para la cloración de materiales poliméricos que contengan un alto porcentaje de cloruro de vinilo químicamente combinado, según un método, simple y económico, libre de los mencionados inconvenientes y desventajas. - - -

- 15.
- 20. Este y otros propósitos aún se alcanzan por medio del procedimiento según esta invención, por el cual pueden obtenerse polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo de alta estabilidad térmica y alta temperatura de reblandecimiento, y provistos de una elevada facultad de autoextinción, dotados además de características tales que les hagan adecuados para ser tratados y utilizados como materiales plásticos en equipo normal de tratamiento, procedimiento que prevé la cloración de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo en forma de mezclas pulverulentas substancialmente anhidras, obtenidas por malaxado de dichos polímeros y/o copolímeros
- 25.



337658

con cantidades menores de un cloroalcano. La temperatura a la que puede realizarse la reacción de cloración según esta invención no es crítica, aunque se prefiere operar a temperaturas por debajo de la temperatura de transición del estado vítreo del material polimérico. Una gama preferida de temperaturas está comprendida entre 0° y +55°C. - - - - -

El procedimiento de cloración según esta invención se aplica ventajosamente a polímeros de cloruro de vinilo así como a copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros, tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilatos, metacrilatos, fumaratos y similares, así como a polimezclas y polímeros y copolímeros de injerto del cloruro de vinilo. - - - - -

En el caso de cloruro de vinilo, se prefiere utilizar, según esta invención, un homopolímero, obtenido por medio de los procedimientos normales de polimerización en una suspensión acuosa, que tenga un peso molecular, definido por una viscosidad en ciclohexanona, con una concentración de 0,40% peso/volumen y a 25°C, que varía entre 0,30 y 0,75, pero preferentemente entre 0,40 y 0,60, con un tamaño de partículas del orden de 150 a 50 micras. - - - - -

Resultan ser particularmente apropiados para los fines de esta invención los homopolímeros de cloruro de vinilo con una distribución del tamaño de partículas, establecida según las normas ASTM E 11-61, y caracterizada por los valores siguientes: - - - - -



337658

%	sobre un tamiz de malla	40	=	0
%	" " " " "	60	=	0
%	" " " " "	80	=	0
%	" " " " "	100	=	0
%	" " " " "	140	=	40
%	" " " " "	200	=	40
%	por " " " "	200	=	20

5. Tales productos poliméricos se caracterizan además por un porcentaje de cloro químicamente combinado de a aproximadamente 56,4%, por un peso específico de aproximadamente 1,4 g/cc, por una temperatura de transición del estado vítreo del segundo orden de 75-85°C, por una temperatura de penetración Vicat (5 kg en aceite, 1 mm de penetración) de aproximadamente 85-90°C y por una porosidad media expresada como volumen de los poros desde 0,2 a 0,4 cc/g y con un diámetro medio de los poros comprendido entre 0,30 y 0,60 micras. - - - - -
- 10.

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

20. En efecto, es posible operar ventajosamente en presencia de radiaciones luminosas fotoquímicamente activas, o bien la cloración puede realizarse en presencia de pequeñas cantidades de sustancias capaces de formar radicales. - - -

Además de los catalizadores de radicales comunes, tales como azo-bisisobutironitrilo, peróxido de laurilo, peróxido de benzoilo y similares, se ha hallado también, según



337658

esta invención, que los compuestos peroxídicos con una alta constante de descomposición (tiempo medio bajo, dentro de la gama de temperaturas útil para la reacción de cloración según esta invención) tales como perpivalato de butilo terciario, peroxibicarbonato de diisopropilo y otros compuestos similares, demuestran ser particularmente apropiados como sustancias capaces de acelerar el proceso de cloración de la presente invención. - - - - -

5.

En el procedimiento según esta invención, la velocidad de cloración es relativamente elevada y está regulada, permaneciendo invariadas la intensidad de luz o la cantidad de catalizador y la concentración de cloro gaseoso, por el tipo y la cantidad del cloroalcano utilizado. -

10.

El tiempo de reacción se regula de tal modo que se obtenga un producto clorado con el porcentaje deseado de cloro químicamente combinado. - - - - -

15.

En el procedimiento según esta invención, los cloroalcanos que pueden utilizarse para pretratar los materiales poliméricos antes de su cloración pueden elegirse de una amplia gama de compuestos. - - - - -

20.

Demuestran ser particularmente apropiados para los fines de esta invención el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1'1-2 dicloroetano y similares. - - - - -

Entre estos, el cloroformo es particularmente preferido, principalmente por razones económicas y por la facilidad de su acopio. - - - - -

25.



337658

16 FEB. 1967

5. La elección de la cantidad de cloroalcano que debe ser absorbido por el polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo, según esta invención, resulta ser determinante puesto que constituye uno de los factores más importantes que optimizan el progreso de la reacción de cloración y que permite obtener un producto clorado que tenga las características deseadas. - - - - -

10. La elección de la cantidad de cloroalcano depende, de hecho, del tipo de material polimérico utilizado, es to es, de su granulometría y de la porosidad, así como del tipo de cloroalcano utilizado. - - - - -

15. De hecho se ha hallado que, según esta invención, cantidades demasiado bajas de cloroalcano, permaneciendo invariadas las demás condiciones, darán una velocidad de reacción baja y un producto de postcloración de poca estabilidad térmica; de una manera similar, cantidades demasiado altas de cloroalcano tenderán a hinchar demasiado el material polimérico, de modo que la mezcla así obtenida pierda su uniformidad normal (fluencia). En tal caso se tendrá la formación de incrustaciones en las paredes del recipiente de reacción y tendrá lugar una cloración no homogénea. Además, en tal caso, no sería posible recuperar el material polimérico en forma pulverulenta. - - - - -

20.

25. En el procedimiento según esta invención, en el caso de que se utiliza cloroformo como cloroalcano, se ha hallado que los mejores resultados pueden alcanzarse utilizando, para 100 partes en peso de materiales poliméricos,

337⁹658



desde 10 a 55, y preferentemente desde 40 a 55, partes en volumen de cloroformo. - - - - -

5. La mezcla pulverulenta entre el material polimérico en forma de polvo y los cloroalcanos se realiza, según esta invención, haciendo que el cloroalcano sea absorbido, ventajosamente a temperatura ambiente, por el material polimérico. - - - - -

10. Se prefiere operar con equipo similar al que se utiliza normalmente para la preparación de mezclas entre cloruro de vinilo y plastificantes. - - - - -

En el procedimiento según esta invención se prefiere operar bajo total ausencia de humedad. Sin embargo, se tolera la presencia de muy pequeñas cantidades de agua, tanto en el material polimérico como en el cloroalcano. - -

15. Los mejores resultados se obtienen cuando la cantidad total presente de agua es menor de 0,2% en peso. - - -

20. Los polímeros y/o copolímeros del cloruro de vinilo según el procedimiento objeto de esta invención se caracterizan por propiedades uniformemente buenas de estabilidad térmica, propiedades que son superiores a las del polímero o copolímero clorado de partida. - - - - -

La expresión "estabilidad térmica" se define según las dos determinaciones indicadas a continuación: - - - - -

a) Según el método de la ASTM D-793-49, se deter-



5. mina 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. Después se determina la pendiente de la gráfica de la cantidad de HCl como función del tiempo de calentamiento. La pendiente, expresada en horas⁻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 requerido por este color para volverse "ambar" en una muestra de polímero pulverulento no estabilizado, mantenida en cápsulas especiales de aluminio dentro de un horno con circulación de aire a una temperatura de 190°C. - - - - -

15. Cuando, siguiendo el procedimiento de cloración según la invención, se introduce cloro en la mezcla de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo varían muchas de las características del material polimérico de partida.-

20. De hecho, se ha hallado que el peso específico, la temperatura de transición del estado vítreo, la capacidad de autoextinción y la temperatura de penetración Vicat crecen con el incremento de las cantidades de cloro introducidas en la mezcla. - - - - -

25. Los polímeros de cloruro de vinilo que contienen

II

337658



68,2% de cloro químicamente combinado se caracterizan por: -

un peso específico de	1,570 g/cc
una temperatura de tran-	
sición del estado vítreo	
de	140°C

5. La estabilidad térmica (D.H.C.), tal como se ha definido anteriormente, que es igual a $1,620 \times 10^{-3}$ para un polímero de cloruro de vinilo no clorado, se hace igual a $0,280 \times 10^{-3}$ para un producto postclorado que contenga 68,2% de cloro químicamente combinado. - - - - -

10. Sin embargo, se ha hallado sorprendentemente que durante el proceso de cloración según esta invención, los pesos moleculares, expresados por medio de medidas de viscosidad, no sufren variaciones apreciables puesto que son prácticamente iguales a los de los productos de partida. - -

15. Según una realización preferida del procedimiento de esta invención la cloración se realiza en un recipiente de reacción que, en primer lugar, garantiza una mezcla completa del material polimérico con el cloroalcano y, subsiguientemente, permite la alimentación continua de flujo de cloro gaseoso así como la extracción simultánea del ácido clorhídrico que se forma durante la reacción. - - - - -

20. La activación se obtiene preferentemente por medio de lámparas apropiadas con luz fotoquímicamente activa, en particular con luz que tenga una longitud de onda comprendida entre 350 y 450 milimicras. - - - - -

337658



Alternativamente, en el caso de que la activación se efectúe por medio de catalizadores de radicales, estos últimos pueden disolverse en el cloroalcano antes del tratamiento del material polimérico, o pueden añadirse continuamente durante todo el curso de la reacción de cloración en forma de una solución concentrada en un solvente apropiado. - - - - -

5. Al final de la reacción de cloración se elimina el exceso de cloro y de ácido clorhídrico haciendo pasar a través de la masa pulverulenta, siempre bajo agitación, un flujo de nitrógeno. - - - - -

10. El cloroalcano se elimina luego por simple destilación o por destilación a presión reducida o en una corriente de nitrógeno. - - - - -

15. El polvo polimérico así obtenido se trata luego con una solución acuosa de NaHCO_3 , a fin de eliminar las últimas trazas de acidez y subsiguientemente se filtra, mientras el polímero obtenido se lava eventualmente con un solvente tal como metanol, a fin de eliminar las últimas trazas de cloroalcano. - - - - -

20. Gracias a la eliminación del solvente, las dimensiones medias de las partículas del material polimérico clorado, así como la distribución de la granulometría de las mismas partículas, reasumen los valores de los productos de partida. - - - - -

25. Los polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo según el procedimiento de esta invención pueden tratarse en las máquinas y en el equipo utilizados normalmente en el tratamiento de polímeros y copolímeros no postclorados nor-

337658



males. -----

Sólo a fines indicativos, que no limitan el marco de protección de esta invención, y en el caso en que se desee producir una hoja de vinilo rígida por medio de una mezcladora laminadora, puede indicarse, como la gama de temperaturas más apropiada para tratar un cloruro de polivinilo postclorado que tenga un porcentaje de cloro desde 56,7 a 70%, la gama de temperaturas de 180°C a 220°C. --

Los materiales poliméricos clorados preparados con el procedimiento según esta invención pueden plastificarse del mismo modo que los polímeros y copolímeros de vinilo normales, aún cuando los plastificantes normales son frecuentemente menos eficaces con los polímeros postclorados que cuando actúan con el polímero no postclorado. --

Las composiciones de moldeo basadas en materiales poliméricos clorados obtenidos según esta invención pueden obtenerse mezclando los mismos materiales poliméricos con aditivos convencionales, tales como cargas, estabilizantes, plastificantes, colorantes, pigmentos, agentes lubricantes y de desmoldeo, que se utilizan para el cloruro de polivinilo normal. -----

Los ejemplos siguientes se darán con fines puramente ilustrativos para explicar más claramente el concepto inventivo de esta invención. -----

25. EJEMPLO I

Una muestra de SIGRON 548 FM, un cloruro de poli-

337658



vinilo comercial de alta porosidad, producido según el método de suspensión de Società Edison, Azienda Chimica, de Milán, que tenía las características siguientes: - - - - -

- Viscosidad específica a 25°C		0,467
- Porosidad de las partículas:		
a) volumen medio poros	cc/g	0,27
b) diámetro medio poros	micras	0,48
- Tamaños de las partículas:		
% sobre un tamiz de malla		
% " " " " " 40 (1)		0
% " " " " " 60		0
% " " " " " 80		0
% " " " " " 100		0
% " " " " " 140		41
% " " " " " 200		40
% por " " " " " 200		19
- Peso específico 20/20°C	g/cc	1,40-1,41
- Cloro (método Schoeniger)	%	56,4
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹	1,620x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza"	min	30
color "ambar"	min	100
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg	°C	81
- Temperatura de penetración Vicat	°C	87

(1) Tamiz de la serie oficial USA

5. se cloró en un aparato constituido esencialmente por una parte giratoria y una parte fija. La parte giratoria era un frasco de reacción (los ejemplos dados a continuación se realizaron utilizando dos frascos de diferente capacidad, es decir de 2 y 20 litros, respectivamente), que tenía su eje de giro inclinado 5º con respecto a la horizontal.
10. Los frascos, movidos por un motor eléctrico, giraban a la velocidad de 38 r.p.m. (2 l) y de 19 r.p.m. (20 l),

337658



respectivamente. - - - - -

5. La parte fija, acoplada a la parte giratoria por medio de una junta esférica perfectamente estanca, estaba constituida por el sistema de conductos de alimentación de cloro, por una serie de refrigeradores apropiados para condensar y reciclar los vapores de cloroalcano, y por un cilindro graduado que actuaba como depósito de reserva para el cloroalcano o como depósito para la solución catalítica. - -

10. El exceso de cloro y de ácido clorhídrico desarrollado durante la reacción se enviaba a un absorbente con solución de NaOH. - - - - -

15. El frasco giratorio de 2 litros descrito anteriormente se lavó al principio con una corriente de nitrógeno, después de lo cual se introdujeron 200 g de cloruro de vinilo como se ha descrito anteriormente, en forma de polvo. Se inició la agitación y se alimentaron lentamente 80 cc (40 partes en volumen por 100 partes en peso de polímero) de cloroformo a una temperatura de 23°C. Al final de la alimentación del cloroformo el frasco se mantuvo en rotación durante otros
 20. 70 minutos. - - - - -

Después de ello se alimentó un flujo de cloro seco de forma que reaccionara con la masa en polvo, operando en presencia de luz fotoquímicamente activa procedente de una lámpara Wood de 125 wátios. - - - - -

25. La reacción de cloración se realizó a una temperatura de 30°C, durante un período de 3 horas, después de lo

337658

16



cual se paró la alimentación de cloro, se desconectó la lámpara y se recuperó el cloruro de polivinilo, clorado así adicionalmente como se ha indicado anteriormente. -

5. El producto final tenía las características siguientes: - - - - -

- Viscosidad específica a 25°C		0,463
- Tamaños de las partículas:		
% sobre un tamiz de malla	40 (1)	0
% " " " " " "	60	0
% " " " " " "	80	0
% " " " " " "	100	1
% " " " " " "	140	52
% " " " " " "	200	35
% por " " " " " "	200	12
- Peso específico 20/20°C	g/cc	1,535
- Cloro (método Schoeniger)	%	65
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹	0,375x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza"	min	60
color "ambar"	min	140
- Temperatura de penetración Vicat	°C	128

(1) Tamiz de la serie oficial USA

EJEMPLO II

Se operó con el mismo equipo utilizado en el ejemplo I, empleando un cloruro de polivinilo del mismo tipo que el descrito en dicho ejemplo. - - - - -

10. Operando bajo las mismas condiciones que las del ejemplo I, con tiempos de cloración de 2 y 4 horas, respectivamente, se obtuvieron dos tipos de cloruro de polivini-

337658

16 FEB



lo postclorado, cuyas características se resumen en la tabla siguiente: - - - - -

	<u>Tiempo de reacción</u>	
	2 horas	4 horas
- Viscosidad específica a 25°C	0,468	0,465
- Peso específico 20/20°C g/cc	1,52	1,57
- Cloro (método Schoeniger) %	64	68,2
- Valor de la constante K de D.N.C. a 180°C bajo nitrógeno h ⁻¹	0,480x10 ⁻³	0,280x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza" min	50	90
color "ambar" min	130	> 140
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg °C	108	140
- Temperatura de penetración Vicat °C	122	146

5. Puede verse que con el incremento de la duración de la reacción de cloración habrá un incremento del porcentaje de cloro químicamente combinado en el cloruro de vinilo postclorado. Simultáneamente hay también un considerable aumento de la estabilidad térmica y de la temperatura de penetración Vicat. - - - - -

EJEMPLO III

10. Se operó con un equipo similar al utilizado en el ejemplo I, empleando cloruro de polivinilo del mismo tipo que el descrito en dicho ejemplo. - - - - -

Se operó con diferentes relaciones de peso/vo-

337658



lumen de cloruro de polivinilo/cloroformo y consiguientemente se requirieron tiempos diferentes a fin de obtener mezclas pulverulentas secas de polímero y cloroformo. - -

Las condiciones de reacción se resumen en la siguiente tabla: - - - - -

5.

Ensayo		A	B	C	D
SICRON 548 IM	g	200	200	200	200
CHCl ₃	cc	0	10	55	85
Tiempo necesario para obtener mezcla pulverulenta seca	min	-	10	50	70
Tiempo cloración	h	4	4	4	4
Temperatura cloración	°C	26	28	25	25

En la siguiente tabla se indican las características de los polímeros clorados así obtenidos. - - - - -

337658



Ensayo	A	B	C	D
- Viscosidad específica a 25°C	0,441	0,450	0,460	0,465
- Peso específico 20/20°C	g/cc 1,455	1,490	1,510	1,560
- Cloro (método Schoeniger)	% 59	61,7	63,5	67,2
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹ 1,330x10 ⁻³	1,030x10 ⁻³	0,680x10 ⁻³	0,370x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C	min 15	30	40	70
color "mostaza"	min 80	100	110	140
color "ambar"				
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg	°C 88	93	101	131
- Temperatura de penetración Vicat	°C 95	103	116	140

337658



5. De los resultados obtenidos se verá que el incremento de la cantidad de cloroformo (o, en general, de cloro alcano) permaneciendo invariadas las otras condiciones, incrementa considerablemente la velocidad de cloración (y por consiguiente la cantidad de cloro químicamente combinado), dando así lugar a productos de características muy superiores por lo que se refiere a resistencia y estabilidad térmica. - - - - -

EJEMPLO IV

10. En este ejemplo se operó en un recipiente de reacción de 20 litros de capacidad, efectuando varios ensayos bajo diferentes condiciones con diferentes relaciones entre los reactivos. - - - - -

15. En un primer ensayo (E) se mezclaron 1.000 g de SICRON 548 EM en forma de polvo con 400 cc de $CHCl_3$ a $23^{\circ}C$ durante un período de 3 horas, después del cual la mezcla pulverulenta alcanzó el estado seco. - - - - -

20. Luego se realizó la cloración según los procesos usuales, en presencia de una lámpara de rayos ultravioletas del tipo de mercurio a alta presión. La reacción de cloración se realizó durante un período de 4 horas a una temperatura media de $16^{\circ}C$. - - - - -

25. Se realizó un segundo ensayo (F) bajo las mismas condiciones, excepto por lo que se refiere al tiempo de reacción, que en este caso fué de 6 horas. - - - - -

Los resultados obtenidos se resumen en la siguien-



337658

te tabla: - - - - -

- Ensayo		E	F
- Viscosidad específica a 25°C		0,467	0,462
- Porosidad de las partículas:			
a) volumen medio poros	cc/g	0,16	0,15
b) diámetro medio poros	micras	0,70	0,70
- Peso específico 20/20°C	g/cc	1,510	1,555
- Cloro (método Schoeniger)	%	63,3	67,0
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹	0,460x10 ⁻³	0,200x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C			
color "mostaza"	min	50	90
color "ambar"	min	>140	>140
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg	°C	102	130
- Temperatura de penetración Vicat	°C	118	142

EJEMPLO V

5. Se operó del mismo modo que en el ejemplo I, utilizando un recipiente de reacción de 2 litros de capacidad, substituyendo la activación fotoquímica por la de catalizadores peroxídicos. - - - - -

Se realizaron varios ensayos bajo diferentes condiciones de reacción con distintos catalizadores peroxídicos y con diferentes temperaturas. - - - - -

10. En un primer ensayo (G) se introdujeron en el frasco 300 g de SICRON 548 FM en forma pulverulenta y 120 cc de CHCl₃, que contenía disueltos 3 g de perpivalato de t-butilo. Luego se agitaron los dos componentes durante



85 minutos a 15°C, después de lo cual se obtuvo un polvo perfectamente seco. - - - - -

5. Luego se inició la reacción de cloración operando del mismo modo que el descrito anteriormente y, después de 4 horas de reacción a 45°C, se obtuvo un producto cuyas características se indican en la siguiente tabla. - - - - -

En el segundo ensayo (H) se operó del mismo modo que en el ensayo (G) pero utilizando como catalizador 3 g de paroxibicarbonato de diisopropilo disueltos en cloroformo. -

10. Después de 4 horas de reacción a 36°C se obtuvo un polímero clorado cuyas características se indican en la siguiente tabla: - - - - -

- Ensayo	G	H
- Viscosidad específica a 25°C	0,460	0,466
- Porosidad de las partículas:		
a) volumen medio poros	cc/g 0,11	0,11
b) diámetro medio poros	micras 0,66	0,70
- Peso específico 20/20°C	g/cc 1,535	1,560
- Cloro (método Schoeniger)	% 65,2	67,3
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹ 0,490x10 ⁻³	0,450x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza"	min 40	50
color "ambar"	min 140	140
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg	°C 111	131
- Temperatura de penetración Vicat	°C 127	143



337658

16 FEB

EJEMPLO VI

5. Se cloró una muestra de SICRON 945, un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, que contenía 5% de acetato de vinilo químicamente combinado preparado según el método de suspensión, la cual muestra tenía las siguientes características: - - - - -

- Viscosidad específica a 25°C		0,495
- Tamaños de las partículas:		
% sobre un tamiz de malla 40 (1)		0
% " " " " " 60		0
% " " " " " 80		1
% " " " " " 100		2
% " " " " " 140		40
% " " " " " 200		25
% por " " " " " 200		32
- Peso específico 20/20°C	g/cc	1,398
- Cloro (método Schoeniger)	%	55,2
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹	1,460x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza"	min	25
color "ambar"	min	50
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg	°C	78
- Temperatura de penetración Vicat	°C	85

(1) Tamiz de la serie oficial USA

10. Se operó según el anterior ejemplo I en un recipiente de reacción de 20 litros y se cloraron 1.000 g de un copolímero mezclado con 400 ml de cloroformo, realizándose la cloración por medio de cloro gaseoso seco, a una temperatura de 20°C y durante un tiempo de reacción de 4 horas. - - - - -

337658



La reacción se activó por irradiación con una lámpara de ultravioletas de alta presión de mercurio, de 70 vatios. - - - - -

El producto clorado así obtenido tenía las propiedades siguientes: - - - - -

5.

- Viscosidad específica a 25°C		0,455
- Tamaños de las partículas:		
% sobre un tamiz de malla 40 (1)		0
% " " " " " 60		0
% " " " " " 80		4
% " " " " " 100		5
% " " " " " 140		48
% " " " " " 200		22
% por " " " " " 200		21
- Peso específico 20/20°C	g/cc	1,540
- Cloro (método Schoeniger)	%	63,0
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹	0,450.10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza"	min	40
color "ambar"	min	110
- Temperatura de transición estado vítreo de 2º orden, Tg	°C	100
- Temperatura de penetración Vicat	°C	110

(1) Tamiz de la serie oficial USA

De los datos anteriormente indicados puede verse que las mejoras de la estabilidad térmica y de la resistencia al calor obtenidas por cloración de cloruro de polivinilo pueden alcanzarse también por medio de cloración de un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo. - - - - -

10.



337658

EJEMPLO VII

5. Siguiendo siempre los procesos descritos en los ejemplos anteriores se cloró un copolímero de propileno-cloruro de vinilo que contenía aproximadamente 4% de propileno químicamente combinado, partiendo de una mezcla constituida por 1.200 g de polímero y 400 ml de cloroformo. - - - - -

10. La temperatura de reacción era de 20°C, la duración de la reacción fué de 4 horas y la activación se realizó con la lámpara de ultravioletas descrita en el ejemplo VI. - - - - -

En la siguiente tabla se indican las propiedades tanto del copolímero no clorado como del clorado. - -

	Copolímero no clorado	Copolímero clorado
- Viscosidad específica a 25°C	0,345	0,327
- Tamaños de las partículas:		
% sobre un tamiz de malla 40 (1)	0	0
% " " " " " 60	0	0
% " " " " " 80	9	18
% " " " " " 100	18	27
% " " " " " 140	59	50
% " " " " " 200	10	4
% por " " " " " 200	4	1
- Peso específico 20/20°C	g/cc 1,387	1,523
- Cloro (método Schoeniger)	% 55,3	63,8
- Valor de la constante K de D.H.C. a 180°C bajo nitrógeno	h ⁻¹ 1,430x10 ⁻³	0,510x10 ⁻³
- Estabilidad térmica tecnológica a 190°C		
color "mostaza"	min 10	30
color "ambar"	min 40	70



337658

		<u>Copolímero no clorado</u>	<u>Copolímero clorado</u>
- Temperatura de transición es- tado vítreo de 2º orden, Tg	°C	74	106
- Temperatura de penetración Vicat	°C	83	117

(1) Tamiz de la serie oficial USA

También en este caso las mejoras de la estabilidad térmica y de la resistencia al calor pueden alcanzarse por cloración de copolímero cloruro de vinilo-propileno. -

N O T A

5. 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

10. 1.- Procedimiento para la cloración de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque dichos polímeros y/o copolímeros en forma de mezclas pulverulentas, substancialmente anhidras, obtenidas por mezclado de estos últimos con cantidades menores de un cloroalcano, se cloran, a una temperatura preferentemente por debajo de la temperatura de transición del estado vítreo de dichos polímeros y/o copolímeros. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza a una temperatura que varía entre 0º y 55ºC. - - - - -

337658



5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho cloroalcano está constituido por cloroformo ($CHCl_3$) y se utiliza en cantidades comprendidas entre 10 y 55 partes en volumen con respecto a 100 partes en peso de dichos polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de pequeñas cantidades de catalizadores de radicales del tipo peroxídico. - - - - -

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto peroxídico es perpivalato de t-butilo. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho compuesto peroxídico es peroxibicarbonato de diisopropilo. - - - - -

7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichas mezclas pulverulentas tienen un contenido de agua de menos del 0,2% en peso. -

20. 8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE POLIMEROS Y/O COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas folia-

337658



16

das y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 16 FEB. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonen

Por Poder
Firmado: J. Carbonen

dv.