

347261

15



Núm. 347.261

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

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

Solicitante: ETHYLENE-PLASTIQUE

Residencia: 50, rue la Boétie, 75-PARIS 8e, Francia

Enunciado: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIBUTENO-1 CLORADO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense núm. 595.014 del 17 de noviembre de - 1.966

gc.-

347261

16 NOV 1967



1

MEMORIA DESCRIPTIVA

5

El presente invento se refiere a un método mejorado de preparación de los polibutenos-1 clorados y de los nuevos productos obtenidos por este procedimiento.

10

Los polímeros de buteno-1 son bien conocidos; se sabe que tales polímeros pueden ser clorados, disolviéndolos en un solvente conveniente, calentando la solución entre 60 y 90° C aproximadamente y dejando burbujear una corriente de cloro en esta solución. El polímero clorado, el cual se recupera entonces después de la eliminación del solvente, posee un cierto número de propiedades interesantes utilizables para la preparación de artículos mediante moldeo-extrusión, moldeo-soplado, formación en vacío, etc.

15

20

Pero tales polibutenos-1 clorados, tienen igualmente propiedades molestas para ciertas aplicaciones y para ciertos procedimientos de transformación como el moldeo o la formación. En particular, estos polibutenos clorados de alta temperatura, tienden a tomar un color marrón, no se estrujan fácilmente a temperatura elevada, por ejemplo 155 a 200° C y necesitan una estabilización cuando se desea moldearlos. A 193° C, los polibutenos clorados se descomponen en 2 minutos aproximadamente, lo que implica dificultades en su puesta en práctica y obliga a utilizar estabilizantes, costosos en cantidades notables.

25

30

347261



16 NOV 1957

1 Esto es el motivo de que un objeto del presente
invento consista en suministrar un polibuteno-1 clora
do que no presente los defectos encontrados en los
productos análogos anteriores.

5 También es objeto del presente invento, el su-
ministrar un procedimiento de preparación del polibu-
teno-1 clorado, para obtener un polibuteno-1 clorado
que tenga nuevas e interesantes propiedades.

 De acuerdo con estos objetos, se efectua la pre-
paración de polímeros halogenados del buteno-1 con-
duciendo la halogenación a unas temperaturas inferio
res a las que se utilizan en la técnica anterior.
Se ha comprobado de una manera sorprendente que al
efectuar la halogenación a una temperatura inferior
15 a 60° C, se obtienen polímeros halogenados del bute-
no-1 que presentan una estabilidad mucho más elevada
que la de los polibuteno-1 clorados conocidos, inclu-
so en ausencia de cualquier estabilizante. Además
se ha comprobado que el nuevo polibuteno-1 clorado
20 así obtenido según el procedimiento del invento, tie-
ne una resistencia a la tracción superior, una resis-
tencia a los ácidos y a las bases superior a la de
los productos análogos anteriormente conocidos. Ade-
más, los productos obtenidos según el nuevo procedi-
25 miento, conservan sus propiedades incluso después de
un calentamiento prolongado, como por ejemplo inclu-
so después de haber sufrido un largo ciclo de moldeo.
A título de comparación, se puede indicar que las pro-
piedades físicas del cloruro de polivinilo, se amino-
30 ran cuando este producto está sometido a un calenta-

347261



16 NOV 1957

1 miento prolongado. Los productos nuevos según el inven
to, son muy útiles por ejemplo, para la preparación
de botellas por soplado, para recubrimiento de la super
ficie, para la producción de películas retractibles, de
5 tuberías, de piezas de conjunto y de guarnición y de
varios otros artículos moldeados o estrujados.

Según el invento, es preferible utilizar unos ho-
mopolímeros de buteno-1. Estos homopolímeros pueden
prepararse de tal forma que sean enteramente isotácti-
cos o atácticos. Se ha comprobado que el polibuteno-1,
10 puede igualmente ser una mezcla de polibuteno-1 isotác-
tico y de polibuteno-1 atáctico y que de hecho, el gra-
do de isotacticidad del polímero de iniciación es de-
terminante frente a las propiedades físicas del produc-
to halogenado, por lo menos en la medida en que se com-
15 para estas propiedades con las de los polibutenos-1 ha-
logenados preparados, a alta temperatura, según la téc-
nica anterior. De esta forma los homopolímeros de bu-
teno-1 utilizables como producto de iniciación para la
20 puesta en práctica del procedimiento según el invento,
pueden tener una tasa de isotacticidad de 0 a 100%.

Se pueden igualmente utilizar según el invento, copolí-
meros de buteno-1, con uno o varios otros hidrocarbu-
ros insaturados olefínicos; queda sin embargo entendi-
do, que tales copolímeros son con predominancia de bu-
25 teno-1 y que los copolímeros utilizables son por ejem-
plo, el etileno, el propileno, el butadieno, el iso-
prenno, etc., o mezclas de estos cuerpos.

30 Cuando se utiliza un homopolímero del buteno-1,
es preferible que el polímero sometido a la halogena-

16 NOV 1967



1 ción tenga un índice de fusión (medido según la norma
ASTM D 1238-57) incluido entre 0,1 y 60 y preferente-
mente entre 0,5 y 20.

5 Según el procedimiento de conformidad con el in-
vento, el polímero de buteno-1, se disuelve en un sol-
vente conveniente, el cual es esencialmente inerte
frente al polímero y al agente de halogenación. Como
solvente se pueden utilizar por ejemplo hidrocarburos
10 halogenados, en particular el tetracloroetileno, el
hexacloroetano, el tetracloruro de carbono, el cloro-
formo, el tricloroetileno, los mono-, di- y tricloro-
benceno. Se prefiere generalmente utilizar un solu-
ción que contiene de 3 a 15% en peso de polímero. Pue-
den utilizarse concentraciones más elevadas de polí-
15 mero en la medida en que sea fácil preparar tales solu-
ciones con viscosidades aceptables. La halogenación
de los polímeros de buteno-1 es conocida y el produc-
to en conformidad con el invento, puede prepararse
según cualquier método descrito anteriormente, siem-
pre que se respete, según el invento, una temperatura
20 inferior a 60° C y preferentemente incluida entre 45
y 58° C.

25 La halogenación se efectua haciendo burbujear
un halógeno apropiado en la solución de polímero que
se mantiene a una temperatura inferior a 60° C. La
reacción de halogenación puede estar catalizada de
una manera conocida, por ejemplo, mediante luz ultra-
violeta, por medio de peróxidos, tales como el peróxi-
do de benzoilo, el peróxido de metiletilcetona, el
30 hidroperóxido de butil-terciario, o mediante azo-iso-

347261



16 NOV. 1957

1 butironitrilo o mediante una combinación de estos cata-
lizadores. Cuando se utiliza como catalizador unos
peróxidos y/o compuestos azoicos, el catalizador se
disuelve preferentemente en la solución de polímero.

5 La concentración del catalizador ha de mantener-
se tan baja como sea posible, de manera que se simpli-
fiquen las operaciones de purificación del producto.
Se utiliza en general aproximadamente de 0,1 a 2% en
peso del catalizador.

10 Al final de la reacción de cloración, cuyo fi-
nal se pone en evidencia por la parada de la absor-
ción del halógeno en la solución o que se predetermi-
na por utilización de una cantidad global fija de haló-
geno, se puede recuperar el polímero clorado a partir
15 de la solución mediante uno ú otro de entre los méto-
dos conocidos. Por ejemplo se puede evaporar el sol-
vente o se puede añadir a la solución, un producto no
solvente del polímero para precipitar éste o también
se puede bajar la temperatura de la solución para pre-
cipitar el polímero, o se puede utilizar una combina-
20 ción de éstos varios métodos ú otros métodos conoci-
dos. Puede ser deseable sacar completamente del polí-
mero, cualesquiera trazas del solvente, en cuyo caso
el polímero halogenado puede estar secado de una ma-
25 nera conocida, por ejemplo por tratamiento en estufa
a una temperatura de 20 a 90° C, y preferentemente 50
a 80° C.

Según el invento, se preparan polímeros haloge-
nados que tienen una tasa de halógeno de aproximada-
30 mente 3 a 70%; se prefiere sin embargo la mayoría de



1 las aplicaciones que la tasa de halógeno esté incluida
entre 25 y 40%.

5 Aunque sea posible, práctico y a veces preferible
producir según el invento polímeros del buteno-1 haloge
nado que no necesitan para la preparación de artículos
diversos mediante moldeo o extrusión, la adición de es-
tabilizantes térmicos, se ha comprobado que en ciertas
circunstancias, era deseable mejorar todavía la estabi-
lidad térmica de estos polímeros halogenados. Esto pue
de realizarse por mezcla, a los polímeros halogenados
de estabilizantes térmicos cuya naturaleza es conocida
según la técnica anterior. Se ha comprobado que se ob-
tienen mejoras en la estabilidad mediante la utiliza-
ción de estabilizantes térmicos en cantidades más pe-
queñas que las utilizadas según la técnica anterior.
15 Puesto que los estabilizantes térmicos son compuestos
relativamente caros, es interesante desde el punto de
vista económico poder utilizar pequeñas cantidades de
estos productos. Los estabilizantes utilizados son -
20 generalmente de un tipo conocido; por ejemplo, son
compuestos orgánicos del estaño, de las sales de ba-
rio, de calcio, o de plomo, de unos compuestos orgá-
nicos epoxiados, etc. ... Las cantidades de estabili-
zante que se han de utilizar dependen de la eficacia
25 de cada estabilizador y de las condiciones en las cua-
les el material obtenido debe de ser utilizado. En
general la cantidad de estabilizante que se ha de uti-
lizar para una protección eficaz es inferior a 5 par-
tes para 100 partes de resina.

30 Los polibutenos clorados del invento pueden ser



1 compuestos con plastificantes, antioxidantes con ultravioleta y otros productos análogos.

Aunque este invento sea aplicable a la halogenación de los polímeros de buteno-1, es preferible utilizar el cloro como halógeno. Como agente de cloración se puede utilizar el cloro gaseoso.

Los ejemplos no limitativos que se dan a continuación ilustran el invento:

EJEMPLO 1

10 En un recipiente de 5 litros provisto de un agitador, de un refrigerante de nieve carbónica y de tuberías de entrada y de salida de gas, se introducen 4.000 gramos de tetracloruro de carbono, 250 g. de un polibuteno-1 que tiene un índice de fusión de 0,3 y una tasa de insolubilidad en el éter de 90%. El tubo de salida que proviene del refrigerante entra en un recipiente que contiene sosa para absorber el ácido clorhídrico que se desprende.

15 El polímero se disuelve en el tetracloruro de carbono mediante el calentamiento de la mezcla alrededor de 75° C. La solución se enfría a 50° C y se le añade 1,3 gramos de azoisobutironitrilo.

20 Se evapora cloro líquido procedente de una botella, en el reactor en cantidades tales que se contenga un ligero reflujo de cloro. Se añade así netamente 398 g. de cloro durante un periodo de 6 h y 1/4. La temperatura de la mezcla se mantiene entre 42 y 56° C. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se le hace burbujear durante dos o tres horas, una corriente de azeo para eliminar el ácido clorhídrico que está

25

30



1 contenido en él. Se añade entonces lentamente la solu-
ción al metanol a fin de precipitar el polímero. Des-
pués de filtración y lavado con metanol, el polímero
se seca a 80° C bajo vacío durante 17 horas. Se ha pre-
5 parado así 360 g. de un polímero blanco, cuyo conte-
nido de cloro es de 30,5%.

EJEMPLO 2

10 Un polibuteno de índice de fusión de 0,3 está mo-
lido en un machacador de rodillos durante 10 minutos
a 67° C; el polímero obtenido tiene un índice de fu-
sión de 7,3.

15 Se añaden 250 g. del polibuteno así molido en
2.500 g. de tetracloruro de carbono, y a continuación
se disuelve el polibuteno mediante calentamiento de la
solución a 75° C. La mezcla se irradia por medio de
una lámpara de rayos ultravioletas y se trata con clo-
ro. Después de una hora de cloración se añaden 1.000
g. de tetracloruro de carbono. En total la cloración
20 ha durado 3 h. 30 mn. y la cantidad de cloro admitida
ha sido de 475 g. La temperatura de reacción se man-
tuvo alrededor de 57° C. Después de haber hecho bur-
bujear en él una corriente de azoe, se precipitó el
polímero y se secó de la manera explicada en el ejem-
plo 1; se obtuvieron 454 g. de un polímero blanco cuya
25 tasa de cloro es de 44,8%.

 Este polímero prensado a 141° C, dá una pelícu-
la clara y resistente.

EJEMPLO 3

30 Se disuelven 250 g. de un polibuteno-1 que tiene
un índice de fusión de 0,3 con 3.000 g. de tetracloru-

347261



1 ro de carbono a 35° C. Después de enfriamiento a 30° C
se añade a la solución 1,25 g. de azo-isobutironitri-
lo. Después de 1 h. 40, 2 h. 40 y 4 h. 10 de cloración,
se añaden respectivamente al medio reactivo 500, 420 y
5 500 g. de tetracloruro de carbono. En total se añadie-
ron 454 g. de cloro durante 4 h. 40 manteniéndose la tem-
peratura entre 44 y 60° C. Después de burbujear con
azoe, se recupera el polímero de la misma forma que en
el ejemplo 1. Se obtuvieron 409,1 g. de un polímero
10 blanco que tiene una tasa de cloro de 38,9%.

EJEMPLO 4.

Se añaden 1,25 g. de azo-isobutironitrilo a una so-
lución de 250 g. de un polibuteno de índice de fusión
4,5 en 3.000 g. de tetracloruro de carbono. Después
15 de una hora de reacción se añaden 500 g. de tetraclor-
ruro de carbono. En total se añaden, durante 5 horas,
540 g. de cloro mientras que la temperatura del medio
reaccional, se mantiene entre 48 y 60° C. Después de
burbujeo con azoe y recuperación del polímero según
20 el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se obtiene
219,4 g. de un polímero blanco cuya tasa en cloro es
de 46,8%.

EJEMPLO 5.

Se muele polibuteno durante 10 minutos a 67° C
25 en un molino de rodillo; el producto molido de esta
forma tiene un índice de fusión de 22. Se disuelven
265 g. de este polibuteno molido en 2.000 g. de tetra-
cloruro de carbono a 75° C. Después de enfriamiento
a 52° C, se añaden 2,65 g. de peróxido de benzoilo y
30 1.000 g. de tetracloruro de carbono. 4 h. 30 mn. del

347261



1 comienzo de la reacción de cloración, se añaden 0,5 g.
de peróxido de benzoilo. La reacción de cloración se
efectua sobre un periodo de 5 h. 45 a una temperatura
de 62 a 70° C utilizándose 825 g. de cloro. Después
5 de burbujeo mediante una corriente de azoe, el políme-
ro se precipita separándose de la solución y se recupe-
ra según el procedimiento indicado en el ejemplo 1.
Se obtienen así 410 g. de polímero con una tasa de clo-
ro de 35,4%.

10 EJEMPLO 6.

Se añaden 300 g. de un polibuteno-1 que tiene un
índice de fusión de 0,3 a 2.000 cm³ de tetracloruro de
carbono; la mezcla se calienta a 55° C y se le añade
una solución de 3 g. de peróxido de benzoilo en 25 cm³
15 de tetracloruro de carbono. La cloración se efectúa
haciendo pasar 380 g. de cloro en un periodo de 15 ho-
ras a una temperatura de 57 a 78° C. El polímero se
recupera a continuación, tal y como se indica en el
ejemplo 1; se obtienen así 435 g. de un polímero cuya
20 tasa de cloro es de 31%.

Una muestras de este polímero se introdujeron
en un estrujador, cuando se efectua la extrusión, a 155° C el
producto estrujado se descompone como lo muestra su
color más oscuro y el desprendimiento de gas; cuando
25 se efectua la extrusión de 200° C, el polímero tiene
un color gris oscuro y forma espuma. Una reducción de
las propiedades de fluidez se producen 8 minutos a
155° C y en 2 minutos a 200° C.

EJEMPLOS 7 a 13

30 Las estabilizades térmicas de los polibutenos



347261

16

1 clorados preparados según los ejemplos 1 a 5 y la es-
 tabilidad térmica del cloruro de polivinilo han sido
 evaluados por moldeo, durante tiempos diferentes, a
 194° C sobre productos que no contienen estabilizan-
 5 tes. Las condiciones de moldeo y las propiedades de
 los productos están reseñados en el cuadro 1. El po-
 límero preparado según el ejemplo 5 se descompone
 cuando se moldea, sin estabilizante a 194° C; mientras
 que el polímero preparado según el ejemplo 4 no se des-
 10 compone en las mismas condiciones.

CUADRO 1

Ejemplo	Polímero uti- lizado prepa- rado según el invento.	Duración de moldeo (mn.)	Resisten- cia a la tracción (Kg./cm ²)	Elon- gación	Módulo de elas- ticidad.
15	7 Ex 2	2	410	3	222.500
	8 Ex 3	2	388	3,1	185.600
	9 Ex 4	2	423	3,1	205.900
	10 Ex 5	2	Producto des- compuesto.		
	11 PVC	2	575	12,8	300.600
20	12 Ex 6	32	376	3,1	235.800
	13 PVC	32	331	5,8	187.500

EJEMPLO 14.

El polibuteno clorado preparado según el ejemplo
 25 1 se disuelve en el tetracloruro de carbono para prepa-
 rar una solución al 10%. Unas cintas de cobre que han
 sido sometidas a chorro de arena, están sumergidas en
 la solución y endurecidas a 110° C durante 15 minutos.
 Las cintas así recubiertas se sumergen a temperatura
 30 normal y durante 24 horas en unas soluciones de ácido

347261 5 ENE. 1969



1 nítrico al 10% y de sosa al 20%. No ha sido notado nin-
gún efecto notable.

EJEMPLO 15

5 Una cinta de hierro maleable tratada por chorro de
arena, cuyas dimensiones son 25 mm. x 152 mm. x 1,25 mm.
se calienta a 196° C, se sumerge en polibuteno clorado
preparado según el ejemplo 1 y se calienta a continua-
ción a 205° C, durante 15 minutos. No se ha podido no-
tar ningún efecto cuando la muestra recubierta se sumer-
10 ge durante 24 horas en una solución de ácido nítrico al
10% o en una solución de sosa al 20%.

De esta forma el presente invento se refiere a poli-
butenos clorados que tienen una estabilidad térmica me-
jorada lo que facilita su puesta en práctica sobre ro-
15 dillos o en un estrujador y permite la utilización de -
temperaturas más elevadas y de un tiempo de transforma-
ción más corto. Esta estabilidad térmica se pone en evi-
dencia debido a que tales polibuteno-1 halogenados, par-
ticularmente los que están clorados, no se descomponen
20 prácticamente nada cuando están sometidos a una tempera-
tura de 177° C durante 30 minutos aproximadamente.

En resumen la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1.- Mejoras introducidas en el procedimiento para -
la preparación de polibuteno-1 clorado que posee porcen-
tajes de cloro comprendidos entre 3 y 70% y preferente-
mente porcentajes de cloro comprendidos entre 25 y 40%,
siendo dichos polibutenos clorados estables, es decir -
30 que no dejan aparecer ninguna degradación sustancial --

347261¹⁵E



1 cuando están sometidos a temperaturas de 175° C duran-
te aproximadamente 30 minutos, caracterizándose dichas
mejoras porque la halogenación de los polímeros de bu-
teno-1 disueltos en un disolvente inerte, eventualmen-
5 te en contacto con un catalizador de halogenación se --
efectúa a una temperatura comprendida entre 45 y 58° C.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza
das porque el agente de halogenación es un halógeno, -
preferentemente cloro y porque el polímero de buteno-1
10 es un homopolímero.

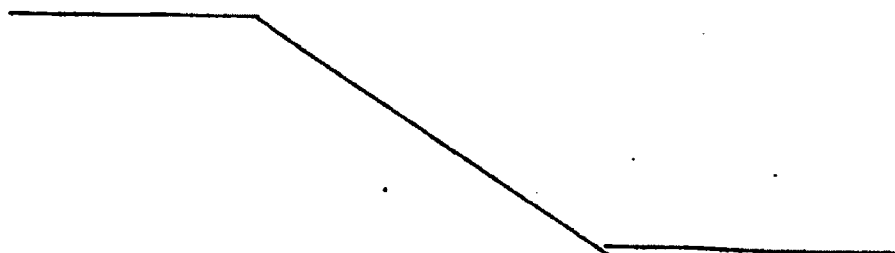
3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracteriza
das porque la halogenación se efectúa en presencia de
un catalizador de cloración.

4.- Mejoras según la reivindicación 2, caracteriza
15 das porque el homopolímero de iniciación contiene a la
vez polibuteno-1 de estructura isotáctica y polibuteno-
1 de estructura atáctica.

5.- Mejoras según la reivindicación 2, caracteriza
das porque el polibuteno-1 sometido a la halogenación,
20 tiene un índice de fusión incluido entre 0,1 y 60 apro-
ximadamente.

6.- Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-
cita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA -
25 LA PREPARACION DE POLIBUTENO-1 CLORADO".

30



347261



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria, que consta de quince páginas mecano
grafiadas.

Madrid, 16 de noviembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

Handwritten signature of Bernardo Ungria.

5

10

15

20

25

30