



402538

402538

Int. Cl.ª CO8F

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE MATERIALES POLIMERICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la cloración de materiales poliméricos. Más particularmente, se refiere a la cloración con cloro gaseoso, en fase seca, de materiales poliméricos elegidos en el grupo constituido por los polímeros y/o los copolímeros de cloruro de vinilo y los polímeros y/o copolímeros olefinicos.

5. Se sabe que de estos polímeros y/o copolímeros pueden obtenerse materiales poliméricos clorados clorando los primeros en forma de partículas pequeñas, en fase seca u prácticamente seca.

10.

402538

- 9/11



Estos procedimientos se realizan, en escala industrial, con temperaturas relativamente bajas, principalmente por motivos de regulación térmica, las cuales están por lo general comprendidas entre 20°C y 90°C.

5. Dentro de este intervalo de temperatura, la rapidez de cloración es muy baja, por lo que resulta necesario actuar en presencia de activadores de tipo químico o físico.

10. En calidad de activadores de tipo químico se suelen usar peróxidos orgánicos o azonitrilos o, en general, sustancias capaces de descomponerse en las condiciones de reacción, originando formación de radicales libres, los cuales actúan de activadores para el cloro, permitiendo así conseguir, incluso con temperatura relativamente baja, buena rapidez de reacción.

15. El activador físico preferido está constituido por la luz ultravioleta. Con tal fin se colocan dentro de los reactores de cloración una o más lámparas capaces de emitir radiaciones que tenga una longitud de onda comprendida entre 2000 y 4000 Å .

20. Ambos tipos de activación presentan algunos inconvenientes y desventajas.

25. Así, en el caso de la activación con peróxidos orgánicos, vestigios de estos últimos queda casi siempre incorporados a los materiales clorados, aún después de lavados repetidos. Este hecho es considerablemente dañoso para la estabilidad de los materiales clorados, que en general muestran resistencia térmica muy escasa.

30. En el caso de la activación con radiaciones de luz ultravioleta, se presentan inconvenientes considerables, especialmente en las instalaciones de las fábricas, los cuales afectan en todo caso incluso a las propiedades de los materiales clorados así preparados.



402538



La presencia de una o más lámparas de luz ultravioleta dentro de los reactores de cloración implica, en realidad, complicaciones considerables, por cuanto las lámparas de luz ultravioleta se recubren muy pronto de una capa de polvo polimérico, el cual reduce considerablemente la capacidad de las lámparas para activar la rapidez de cloración.

Además, es completamente imposible asegurar una distribución uniforme de la radiación ultravioleta en toda la masa de reacción.

10. Objeto de este invento es pues proporcionar un procedimiento, exento de los inconvenientes que se han mencionado antes, para la cloración de materiales poliméricos, en fase seca, con cloro gaseoso.

Este y otros objetos todavía se logran por medio de un procedimiento de cloración de materiales poliméricos, en fase seca y con cloro gaseoso, en el que, de acuerdo con el invento, la cloración se efectúa en presencia de flúor elemental.

El procedimiento de este invento puede realizarse siguiendo técnicas de cloración bien conocidas por los expertos en la materia. Resultados particularmente ventajosos se consiguen con la técnica del lecho fluido, según la cual el material polimérico, en forma de partículas pequeñas, se fluidifica por medio de una corriente gaseosa durante la cloración.

De hecho se ha descubierto, muy sorprendentemente, que en estas circunstancias es posible conseguir velocidades de cloración satisfactorias aún en ausencia de lámparas de luz ultravioleta o de peróxidos orgánicos.

Actuando con cantidades de flúor elemental comprendidas entre 0,1 volúmen y 5 volúmenes, pero preferentemente entre 0,1 y 1,2 volúmenes, por 100 volúmenes de mezcla fluidificante gaseosa, se obtienen materiales poliméricos clorados con características semejantes en las de los materiales poli-



terres vinílicos, los ésteres acrílicos y/o metacrílicos, las alfa-olefinas inferiores como el etileno, el propileno y el isobutileno y los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo sobre materiales poliméricos de distinta naturaleza, como, por ejemplo, elastómeros sintéticos, tales como el polibutadieno, copolímeros de butadieno, copolímeros de etileno-propileno y etileno-propileno y copolímeros de hidrocarburos diénicos, polietileno clorado y polietileno sulfoclorado, etcétera, lo mismo que mezclas de dos o más materiales poliméricos del tipo que se ha indicado antes.

Según este invento, la expresión "polímeros y/o copolímeros olefínicos" pretende indicar polietileno, polipropileno, poliisobuteno, poli-2-metilpenteno-1, polialquénicos, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-hidrocarburos diénicos, etcétera, lo mismo que las mezclas de dos o más materiales poliméricos del tipo que se ha indicado antes.

Todos estos materiales poliméricos se usan en forma de partículas pequeñas, de tal tamaño que sean fluidificadas por una corriente gaseosa según la técnica del lecho fluido, con un tamaño de partículas comprendido entre 50 y 500 micras.

En el caso de los homopolímeros de cloruro de vinilo preparados por polimerización en suspensión acuosa a temperatura comprendida entre 40°C y 60°C, se prefiere usar polímeros con un tamaño de partículas comprendido entre 50 y 150 micras.

El procedimiento de este invento se realiza utilizando cloro gaseoso seco como agente clorante, el cual, solo o en mezcla con gases inertes (para los fines de cloración del material polimérico), tales como nitrógeno, ácido clorhídrico, xenón, argón, etcétera, actúa también de agente fluidificante para las partículas del polímero.

En alternativa, el gas de fluidificación puede estar constituido por uno o más gases inertes del tipo que se ha indicado antes.

El procedimiento de este invento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre -10°C y 120°C, según el tipo



de polímero que se emplee.

Se logran resultados particularmente favorables en el caso de los polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo actuando a temperaturas comprendidas entre 20°C y 60°C; y en el caso de los polímeros y copolímeros olefínicos, actuando a temperaturas comprendidas entre 20°C y 90°C.

5.

Cuanto se ha expuesto antes no excluye que, por motivos particulares, se pueda actuar a temperatura que estén fuera de este intervalo.

10.

Cuando se actúa con temperaturas altas debe tenerse especial cuidado en eliminar el calor de la reacción, para evitar ascensos locales de temperatura, los cuales podrían causar incluso la rotura de las cadenas poliméricas; por el contrario, cuando se actúa con temperaturas bajas, la rapidez de cloración se vuelve mucho más lenta. Además, a estas temperaturas ya no es posible utilizar el agua como medio de termorregulación para el reactor, por lo cual la aplicación de este procedimiento en escala industrial resultaría mucho más oneroso.

15.

20.

Los materiales poliméricos clorados que se preparan por el procedimiento de este invento manifiestan características químicas y físicas completamente satisfactorias, semejantes a las de los materiales poliméricos clorados preparados por los procedimientos conocidos.

25.

Los materiales poliméricos clorados preparados por el procedimiento de este invento pueden contener también, según las condiciones de reacción, cantidades de flúor combinado químicamente, las cuales son por lo general inferiores a 2% en peso del polímero.

30.

No obstante, el contenido de flúor del polímero está siempre comprendido dentro de límites tales que no afecten a las características físicas y químicas del polímero clorado,



402538

características que siguen siendo siempre las típicas de los materiales poliméricos semejantes clorados por otras técnicas bien conocidas.

- 5. El procedimiento de este invento puede realizarse en forma continua o discontinua, en uno o más reactores colocados en serie o en paralelo.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar mejor los rasgos esenciales de este invento.

Ejemplo 1

- 10. Se hizo funcionar primeramente con corriente de 100 amperios, a temperatura de 90 a 92°C, una célula electrolítica para flúor elemental (baño fundido de KF-HF con 40% en peso, aproximadamente, de HF), para eliminar del flúor cualquier vestigio de oxígeno y de F₂O.

- 15. Al mismo tiempo, se llevó a temperatura de 20°C (temperatura a la que se efectúa la cloración) un reactor de 1000 cc de capacidad y apto para la cloración de cloruro de polivinilo por la técnica del lecho fluido.

- 20. El polímero que se había de clorar era un cloruro de polivinilo de gran porosidad, con las propiedades que se exponen en la tabla I que sigue

TABLA I

Características del polímero que ha de clorarse:

- | | | | |
|-----|------------------------------------|-----|---|
| | - contenido de cloro (en peso) | (1) | 56,7 % |
| 25. | - Viscosidad intrínseca | (2) | 100 cc/g |
| | - Temperatura de penetración Vicat | (3) | 86°C |
| | - Estabilidad térmica | (4) | 1,50 ± 10 ⁻³ h ⁻¹ |
| | - Tamaño de partículas | | 50-150 micras |
- (1) Determinado por el método Schöniger.
 (2) Determinada en ciclohexanona a 25°C
 (3) Determinada según las normas modificadas ASTM D 1525-58, o sea adoptando una carga de 5 kg en aceite, con 1 mm de penetración.
- 30.

402538



(4) Determinada según las normas ASTM D 793-49.

Se cargó este polímero en el reactor y se le lavó repetidas veces con nitrógeno por una hora aproximadamente.

Al mismo tiempo se redujo la intensidad de la corriente en

5. la célula de flúor, para obtener un rendimiento horario de flúor de 35 g/hora aproximadamente (igual a unos 21 litros/hora).

Luego se inició la alimentación de gas fluidificante

al reactor. Al principio, el gas estuvo constituido por

10. nitrógeno seco y luego por una mezcla de nitrógeno y cloro

a la que se hizo confluír más tarde el flujo de flúor emanante

de la célula electrolítica. En condiciones estacionarias,

la composición porcentual volumétrica del gas fluidificante,

fue la siguiente:

15.	cloro	50%
	nitrógeno	49,25%
	flúor	0,75%

La mezcla gaseosa se introdujo por el fondo del

reactor, para impartir a las partículas de polímero un movimiento

20. de turbulencia, con una velocidad de fluidificación

de 0,1 m/segundo aproximadamente.

La reacción se efectuó en estas condiciones durante

unas 2 horas. Luego se interrumpieron sucesivamente el

flujo de flúor y el flujo de cloro y se hizo pasar nitrógeno

25. durante 1 hora. En esta fase se mantuvo la temperatura de 55°C

aproximadamente.

Luego se descargó del reactor el polímero clorado,

se le lavó primeramente con agua y luego con solución acuosa

al 1% de NaHCO_3 y por último se le secó a 50°C con aire ca-

30. liente.



Las características químicas y físicas del polímero después de la cloración están resumidas en la tabla II que sigue.

TABLA II

5. Características del polímero ya clorado:
- Contenido de cloro (% en peso) (1) 61,7%
 - Contenido de flúor (% en peso) (5) 0,75%
 - Viscosidad intrínseca (2) 102 cc/g
 - Temperatura de penetración Vicat (3) 103°C
10. - Estabilidad térmica (4) $1,1 \times 10^{-3} h^{-1}$
- (1), (2), (3) y (4): Véase las notas respectivas de la tabla I
- (5) Determinada por mediciones potenciométricas con un electrodo de fluoruro de lantano.

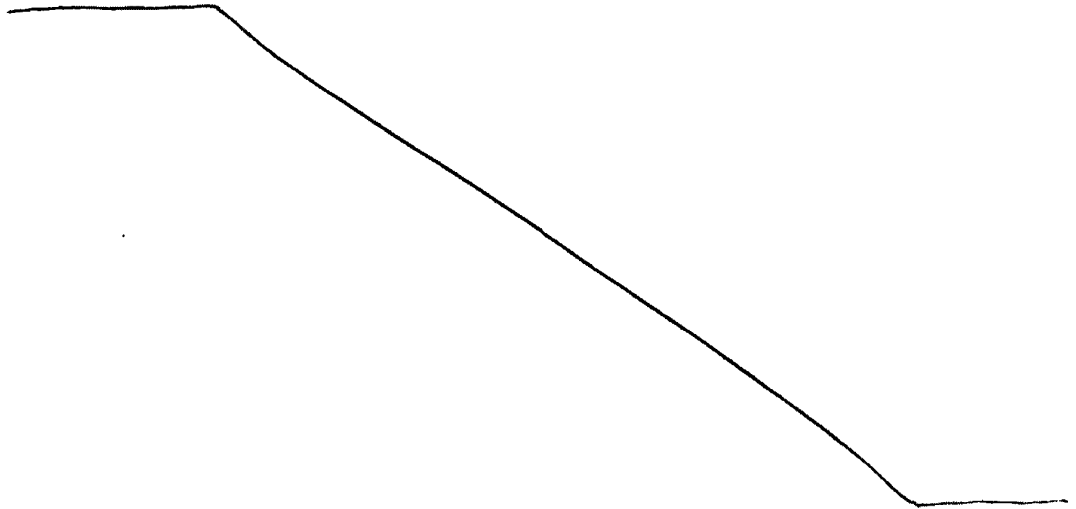
15.

Ejemplos 2 a 6

Se repitió el Ejemplo 1, pero actuando a temperaturas diferentes, con diversas modificaciones del gas fluidificante y con diferentes tiempos de reacción.

20.

Las condiciones de reacción y las características de los polímeros clorados que así se obtuvieron están resumidas en la tabla III que sigue.



402538



TABLA III

Condiciones de reacción	Ejemplo nº 2	Ejemplo nº 3	Ejemplo nº 4	Ejemplo nº 5	Ejemplo nº 6
Gas fluidificante:					
5. % de cloro (en volumen)	50	50	50	50	18.5
% de flúor (en volumen)	0.75	0.75	1.2	0.4	0.4
% de nitrógeno (en volumen)	49.25	49.25	48.8	49.6	81.1
10. Temperatura de cloración, en °C	55	65	40	55	65
Tiempo de reacción, en minutos	100	320	100	100	560
Características de los polímeros ya clorados					
15. Contenido de cloro (% en peso) (1)	64	67,3	64.4	64.1	65.4
Contenido de flúor (% en peso) (5)	0.6	0.9	1.1	0.2	1.0
Viscosidad intrínseca (2)	102.5	103.8	102.5	102.5	102.9
Temperatura Vicat (3)	113	134	114	113	123
20. Estabilidad térmica, horas $\times 10^{-3}$ (4)	0.71	0.41	0.65	0.70	0.52

(1), (2), (3), (4) y (5): Véase las notas de las tablas I y II.

Ejemplo 7

25. Siguiendo el método que se ha descrito en el Ejemplo 1, se sometió a cloración un copolímero de cloruro de vinilo/propileno que tenía las características siguientes:

- cloruro de vinilo	97,5% en peso
- propileno	2,5% en peso
30. - contenido de cloro	55,3% en peso
- viscosidad intrínseca	70 cc/g



402538



- temperatura de penetración Vicat 81°C
- estabilidad térmica $1,63 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
- en las condiciones siguientes:
- Composición del gas fluidificante:
- 5. - cloro 50% en volumen
- flúor 0,4% en volumen
- nitrógeno 49,6% en volumen
- velocidad de fluidificación 0,1 m/segundo
- tiempo de reacción 3,5 horas
- 10. - temperatura de reacción 40-45°C

Se obtuvo así un copolímero clorado que mostró las características siguientes:

- contenido de cloro 62,7% en peso
- contenido de flúor 0,6% en peso
- 15. - viscosidad intrínseca 68 cc/g
- temperatura de penetración Vicat 100°C
- estabilidad térmica $1,1 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

Ejemplo 8

Actuando por el método que se ha descrito en el Ejemplo 1, se sometió a cloración, a 40°C, un polipropileno en polvo que tenía un tamaño de partículas entre 80 y 100 mallas y un peso molecular de 800000 aproximadamente.

La reacción se efectuó en unas 4 horas a 40°C. El polímero así obtenido presentó un contenido de cloro de 20,6% en peso y un contenido de flúor de 0,15% en peso.

Ejemplo 9

Se repitió el Ejemplo 8, pero con un tiempo de reacción de 8 horas. Se obtuvo así un polipropileno clorado con un contenido de cloro de 36% en peso y un contenido de flúor de 1,35% en peso.

402538

-9



Ejemplo 10

Se efectuó este ejemplo como el Ejemplo 8, pero con una temperatura de reacción de 55°C y con tiempo de reacción reducido a 3 horas. Se obtuvo así un polipropileno clorado que tenía un contenido de cloro de 32,6% y un contenido de 1,03% en peso.

Ejemplo 11

Se repitió el Ejemplo 8, pero actuando con un contenido de flúor en el gas fluidificante igual a 1,2% en volumen. Después de 4 horas de cloración a 40°C, se obtuvo un polipropileno clorado que contenía 27,5% en peso de cloro y 0,34% en peso de flúor.

Ejemplo 12

Actuando por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, se sometió a cloración un polietileno de gran densidad, en forma de polvo, con un tamaño de partículas comprendido entre 149 y 177 micras y un peso molecular de 250000 aproximadamente. Después de 3 horas de reacción a 50°C, se obtuvo un polietileno clorado que tenía un contenido de cloro de 17,1% en peso y un contenido de flúor de 0,16% en peso.

Ejemplo 13

Se repitió el Ejemplo 12, pero con un tiempo de reacción de 5 horas. Se obtuvo así un polietileno clorado que tenía un contenido de cloro de 23,8% en peso y un contenido de flúor de 0,87% en peso.

Ejemplo 14

Actuando por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se sometió a cloración un copolímero de etileno-propileno que contenía 50% en peso de propileno combinado químicamente y una viscosidad intrínseca () = 7,2 dl/g (medida en solución de tetralina a 135°C) y que se hallaba en forma de polvo con un tamaño de partículas comprendido entre 590 y 840 micras). Des-



402538

pués de 5 horas de cloración a 20°C, se obtuvo un copolímero clorado de etileno-propileno que contenía 7,1% en peso de cloro y 0,4% en peso de flúor.

Ejemplo 15

5. Se repitió el Ejemplo 14, pero efectuando la cloración en dos partes, la primera a 20°C por 2 horas, y la segunda a 45°C por 5 horas.

10. Se obtuvo así un copolímero clorado de etileno-propileno, con un contenido de cloro de 12,5% en peso y un contenido de flúor de 0,47% en peso.

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24307 A/71 del 10 de Mayo de 1971 y nº 19734 A/72 del 24 de Enero de 1972.

20. 1.- Procedimiento para la cloración de materiales poliméricos en forma de partículas pequeñas secas, con cloro gaseoso, caracterizado en que dichos materiales poliméricos, cogidos en el grupo constituido por los polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo y los polímeros y/o copolímeros olefínicos tales como se han descrito antes, se someten a cloración en presencia de flúor elemental, en ausencia práctica de radiación ultravioleta y de peróxidos orgánicos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse dicha cloración según el método del lecho fluidificado.

30. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por efectuarse la cloración en presencia

2

= 14 =

402538

- 9 MAYO 1972



de flúor elemental, en cantidades comprendidas entre 0,1 y 5, pero preferentemente entre 0,1 y 1,2, volúmenes por 100 volúmenes de mezcla gaseosa fluidificante.

4.- Procedimiento para la cloración de materiales
5. poliméricos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Mayo de 1972

p.a.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.