



403584

PATENTE DE INVENCIÓN

PC 1135.

|                        |
|------------------------|
| SECCION TECNICA        |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE _____            |
| SUBCLASE _____         |

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTIFICANTES  
PRIMARIOS, IGNIFUGOS.-

*Solicitante* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6, rue  
Piccini, 75-Paris 16e, Francia.-

|                                     |
|-------------------------------------|
| Int. Cl. <sup>2</sup> : C09K 1/008K |
|                                     |

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de plastificantes primarios ignifugos para materias plásticas.

Se conocía un procedimiento para la fabricación  
5. de plastificantes clorados que comprenden 3 a 10 % de cloro,



5 a 10 % de azufre, preparado por sulfocloración de hidrocarburos y reacción de los productos obtenidos con fenoles. Sin embargo, estos productos no dan entera satisfacción como plastificantes y sobre todo presentan inconvenientes en cuanto al color y el olor. Por otra parte, no son ignífugos y son de un precio relativamente elevado, en razón de la necesidad de eliminar y de reciclar los hidrocarburos que no han reaccionado.

5. La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de plastificantes ignífugos que no presenten los inconvenientes anteriores.

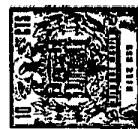
10. Los plastificantes obtenidos por el procedimiento que constituye el objeto de la invención, se caracteriza porque comprenden entre 15 y 70 % de cloro, entre 1 y 8 % de azufre, añadiéndose los porcentajes de cloro y de azufre en función de las propiedades a obtener, siendo el resto principalmente carbono, hidrógeno y oxígeno y preparándose los citados plastificantes a partir de parafinas principalmente de cadena recta y de compuestos fenólicos.

15. El procedimiento de la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de plastificantes primarios ignífugos para materias plásticas, y se caracteriza porque se somete, como materia prima, una fracción de parafinas comprendida entre  $C_{10}$  y  $C_{18}$ , prácticamente en su totalidad de cadena recta, sucesivamente a las operaciones de sulfocloración, y a continuación de cloración y finalmente de condensación del producto resultante con uno o varios fenoles en presencia de un reactivo básico.

20. Según una característica particular del procedi-

30.

403584



miento, se conducen las operaciones sucesivas de sulfocloración, de cloración y de condensación sin aislar los productos intermedios formados.

5. En un modo de realización preferido se conducen las operaciones en discontinuo sucesivamente en un solo y mismo aparato.

En un modo interesante de conducir el procedimiento, se opera en continuo.

10. Según un modo particular se utiliza una fracción de parafinas comprendida entre  $C_{10}$  y  $C_{18}$  de cadena recta, y se somete en primer lugar a una sulfocloración bajo irradiación a temperaturas comprendidas entre 10 y 90°C, por introducción de la cantidad suficiente de una corriente de gas  $Cl_2 + SO_2$  en una relación molar  $Cl_2/SO_2$  comprendida entre 1 y 5, preferentemente entre 1,1 y 1,8, y a continuación a una cloración bajo irradiación a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C y finalmente a una condensación con uno o varios fenoles en presencia de un compuesto básico, en una proporción comprendida entre 1 y 1,5 moles de compuesto básico por mol de fenol a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C.

25. Según otro aspecto de realización del procedimiento de la invención, se utiliza una fracción de parafinas comprendida entre  $C_{10}$  y  $C_{18}$ , de cadena recta, y se somete en primer lugar a la sulfocloración en presencia de catalizadores generadores de radicales libres a temperaturas comprendidas entre 10 y 90°C, por introducción de una cantidad suficiente de una corriente de gas  $Cl_2 + SO_2$  en una relación  $Cl_2/SO_2$  comprendida entre 1 y 5, y a continuación a una
- 30.

403584



5. cloración en presencia de peróxidos a una temperatura comprendida entre 30 y 100°C y finalmente a una condensación con uno o varios fenoles en presencia de un compuesto básico a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C, estando comprendida la proporción de compuesto básico entre 1,0 y 1,5 moles por cada mol de compuesto fenólico.

10. Cuando se utilizan peróxidos como catalizadores, la cantidad de peróxido está comprendida entre 0,005 y 1 % en peso, calculada sobre el peso de parafina utilizada, preferentemente se introduce el o los peróxidos, en varias fracciones.

15. Según una variante del procedimiento se efectúa una de las operaciones, sulfocloración o cloración, bajo irradiación y la otra con utilización de peróxidos, en particular en una operación continua en un aparato tubular.

20. Como materia prima en el procedimiento se emplean parafinas principalmente de cadena recta con una cadena que comprende 10 a 18 átomos de carbono tales como las que se obtienen a partir de las fracciones de petróleo correspondientes, por extracción por medio de tamices moleculares o de complejos de la urea.

- Los catalizadores comprenden los generadores de radicales libres tales como peróxidos, compuestos azoicos...

25. Los peróxidos utilizables se eligen de entre los compuestos de este tipo que presentan una duración de semi-vida compatible, por una parte, con la duración de la operación y, por otra parte, con la temperatura a la cual se opera, tales como peróxido de acetilo - ciclohexil-sulfónilo ("ACSP"), peróxido de lauroilo. Entre los deri-
- 30.

403584



vados azoicos utilizables se cita el azobis-isobutironitrilo.

5. Para la reacción de condensación, se pueden elegir los fenoles del grupo de los monofenoles y fenoles con sustituyentes halogenados, alquilos, alcoxi, arilos, carboxilatos, tales como fenol, clorofenoles, cresoles, xilenoles, butilfenol.

Por irradiación es preciso entender de utilización de luz visible, de radiaciones U.V,  $\gamma$ , X.

10. La instalación para la realización de la invención es una instalación clásica, que comprende:
- Los depósitos para el  $\text{SO}_2$ , el  $\text{Cl}_2$ , el amoniaco, el fenol, los medidores de caudal y las tubuladuras necesarias correspondientes,
  - 15. - según el caso, lámparas de U.V. o medios de introducción de peróxidos,
  - el recipiente de reacción, matraz de vidrio en el laboratorio o grignard para una operación industrial,
  - sistema de evacuación de gas con sistema de depuración
  - 20. de gas tal como columna de lavado,
  - medios de vaciado del recipiente de reacción.

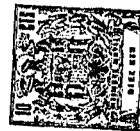
En consecuencia, el aparato no se describirá en detalle.

25. A continuación se dan un ejemplo de realización del procedimiento según la invención. Salvo indicación en contra, las partes y porcentajes se entienden en peso.

EJEMPLO 1

30. En el recipiente de reacción del aparato indicado anteriormente se disponen 200 g de parafinas en

403584



- $C_{10}-C_{13}$  de cadena recta obtenidas por separación mediante tamiz molecular. Se purga con nitrógeno y se calienta a  $40^{\circ}C$ . Se hace pasar una corriente de cloro ( $Cl_2$ ) y de gas sulfuroso ( $SO_2$ ) que corresponde a 2,56 milimoles/mn
5. de  $Cl_2$ , 1,64 milimoles/mn de  $SO_2$ . Se enciende la lámpara de rayos ultra-violetas, se ponen en servicio las columnas de lavado y se continúa el borboteo, durante 6 horas. Sobre el producto obtenido, se determina el cloro labil (es decir enlazado en los agrupamientos  $SO_2Cl$  y fácilmente hidrolizable en medio alcalino) es decir 210 miliatomogramo por cada 100 g. Se determina por otra parte el peso de producto obtenido es decir 267,8 g, lo que hace resaltar grados de transformación del  $SO_2$  y del cloro respectivamente del 95 % y de aproximadamente 100 %.
- 10.
15. Sin extraer el producto del recipiente de reacción se hace pasar una corriente de cloro a razón de 32 milimoles/mn. Se opera esta cloración a  $70^{\circ}C$  bajo irradiación por rayos ultra-violetas durante 90 mn. Se arrastra el ácido clorhídrico formado por medio de una corriente
20. de nitrógeno a  $70^{\circ}C$ . Se obtienen así 367,8 g de un producto con un contenido en cloro del 36,9 %, lo que corresponde a un grado de transformación del cloro del 100 % en el transcurso de esta segunda etapa.
25. En el recipiente de reacción que contiene el producto resultante de la segunda etapa (cloración de la parafina sulfoclorada). Se introducen 44,5 g de fenol (exceso del 5 %) y se calienta agitando a  $40^{\circ}C$ . Cuando el fenol está disuelto, se refrigera a  $8^{\circ}C$  y se hace pasar amoniaco a razón de 5,4 milimoles/mn al mismo tiempo que
30. se mantiene la temperatura a  $8^{\circ}C$  durante 70 mn.

403584

- 7 -



Se diluye el producto en un volumen igual de éter y se lava 3 veces con una solución de sosa al 5 % y a continuación con agua hasta pH 7. Se seca sobre sulfato sódico, se evapora el éter, se obtienen así 400 g de producto (referenciado CPS 1, en los ejemplos de aplicación siguientes) que contienen 29 % de cloro y 4,5 % de azufre. El grado de transformación del fenol es del 95 %.

5.

EJEMPLO 2

El modo operatorio y las cantidades utilizadas son las del ejemplo 1, salvo que se reemplaza la parafina C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> por una fracción C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub> y que se utiliza el ACSP como fuente de radicales libres a razón de 0,03 % con relación a la parafina. El grado de transformación del SO<sub>2</sub> es ligeramente mejorado y pasa al 96,5 %; la sucesión de operaciones se efectúa de manera idéntica.

10.

15.

El producto final está referenciado a continuación "CPS2".

EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 1 salvo que se reemplaza el fenol por 58,2 g de O-cresol. Tras reacción se obtienen 413 g de plastificante. El producto final se designa a continuación por "CPS3".

20.

A continuación se dan los resultados de medidas hechas para estimar las propiedades de los productos como plastificantes.

25.

Las medidas se han efectuado sobre una resina policloruro de vinilo PVC, vendida por la solicitante bajo la marca registrada LUCOVYL GS 1200. Es un PVC fabricado por polimerización en suspensión. El producto presenta las características siguientes:

30.



Aspecto: Pequeñas perlas individuales  
 Granulometría: No hay rechazos en el tamiz 80  
 70 a 90 % de rechazos en el tamiz 150  
 Masa volúmica aparente: 0,46 a 0,50  
 5. K-wert: 67-68  
 Índice de viscosidad: 120  
 pH del extracto acuoso: 7

EJEMPLO 4

10. Medida de la Compatibilidad con el PVC (policloruro de vinilo).

Será cifrada por el parámetro de FLORY-HUGGINS que se determina según el método descrito en el artículo de C.E. ANAGNOSTOPOULOS, A.Y. CORAN y H.R. GAMRATH, Modern Plastics 43 (2), 141 - (octubre 1965).

15.

| Plastificante | Temperatura de gelificación °C | Parametro de FLORY-HUGGINS<br>X |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------|
| CPS 1         | 117°C                          | 0,24                            |
| 20. CPS 2     | 126°C                          | 0,21                            |
| CPS 3         | 118°C                          | 0,23                            |

25.

Estos resultados muestran que los productos, según la invención referenciados CPS, deben clasificarse en la categoría de las plastificantes primarios. (Se recuerda que un plastificante no es compatible si su parámetro X es superior a 0,35 - 0,45).

EJEMPLO 5

Medida de la Volatilidad

30.

Se determina la pérdida a 180°C y la volatilidad

403584



se representa por la cantidad, expresada en %, de plastificante desaparecido. Para el ensayo se expone un cristizador de 5 cm de diámetro que contiene 5 g de plastificante en una estufa ventilada durante 30 minutos. Medida en estas condiciones, la volatilidad del CPS 1 es del 3 % y la del CPS 2 de 0,5 %.

5.

EJEMPLO 6

Medida de la Eficacia

La eficacia es la cantidad de plastificante a añadir a 100 g de resina para obtener un policloruro de vinilo (PVC) plastificado, que presente un módulo aparente de rigidez en torsión de 42 Kg/cm<sup>2</sup>.

10.

La eficacia se ha determinado sobre las curvas de CLASH y BERG.

15.

Estas medidas se han efectuado sobre composiciones plastificadas con los productos de los ejemplos 1 a 3, a saber "CPS 1", "CPS 2", "CPS 3" y con el fosfato tricresilico (TCP) y el plastificante "IGN" (vendido por la Société MELLE BEZONS) (fosfato tris-cloretilico). Los resultados están consignados en la tabla siguiente.

20.

| Plastificante | Eficacia en g |
|---------------|---------------|
| CPS 1         | 53            |
| CPS 2         | 60            |
| CPS 3         | 55            |
| TCP           | 54            |
| IGN           | 76            |

25.

403584



EJEMPLO 7

Medida de la Estabilidad Térmica:

5. Se exponen hojas de PVC plastificado, estabilizado, en una estufa a 180°C y se anota, el tiempo al cabo del cual se observa el ennegrecimiento, estimándose este último a ojo.

Las estimaciones se han hecho sobre hojas preparadas a partir de composiciones plastificadas con eficacia. De estos ensayos resulta que:

10. - CPS 1, CPS 2, y CPS 3 poseen estabilidades térmicas idénticas,

- la estabilidad térmica de los productos de la invención es comparable a la del fosfato tricresílico,

15. - para mejorar la estabilidad, los estabilizantes a base de estaño o de Ba/Cd son más eficaces que los plastificantes a base de Pb.

EJEMPLO 8

Propiedades térmicas:

20. A continuación se han reflejado los valores de las propiedades térmicas traducidas por los puntos característicos de las curvas CLASH y BERG bien conocidas.

25. Estos son los puntos  $T_F$ ,  $T_4$  y  $T_E$  que corresponden a valores del módulo aparente de rigidez en torsión de 3150, 233 y 42 Kg/cm<sup>2</sup> respectivamente. Las medidas se han efectuado sobre composiciones plastificadas con eficacia.

Los resultados están reflejados en la tabla siguiente:

403584



5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

| Plastificante | Punto T <sub>F</sub><br>3150 kg/cm <sup>2</sup><br>(°C) | Punto T <sub>4</sub><br>233 kg/cm <sup>2</sup><br>(°C) | Punto T <sub>E</sub><br>42 kg/cm <sup>2</sup><br>(°C) |
|---------------|---|--|---|
| CPS 1         | - 10,6  | 11,6   | 25,2  |
| CPS 2         | - 11,5  | 11,5   | 25  |
| CPS 3         | - 15  | 8  | 25  |
| TCP           | 1   | 14   | 23,5  |
| IGN           | 36  | 50   | 60  |

Los plastificantes CPS de la invención tienen por tanto una excelente comportamiento en frío con relación a los plastificantes ignifugos clásicos.

EJEMPLO 9

15.  
  
  
  
  
  
  
  
  
20.

Propiedades mecánicas:

Sobre probetas fabricadas a partir de composiciones plastificadas con eficacia, los valores medidos son el "módulo al 100 %" (fuerza ejercida para obtener un alargamiento del 100 %) y el alargamiento a la rotura.

Los resultados de los ensayos están reflejados en la tabla siguiente:

25.  
  
  
  
  
  
  
  
  
30.

| Plastificante | Módulo a 100 %<br>en kg/cm <sup>2</sup> | Alargamiento a<br>la rotura en<br>% |
|---------------|---|-------------------------------------|
| CPS 1         | 110                                     | 435                                 |
| CPS 2         | 103                                     | 508                                 |
| CPS 3         | 105                                     | 483                                 |
| TCP           | 110                                     | 428                                 |
| DOP           | 118                                     | 355                                 |

403584



Las propiedades mecánicas aportadas por los plastificantes según la invención son prácticamente superiores a las dadas por el TCP o el DOP.

EJEMPLO 10

5. Propiedades ignífugas:

Estas propiedades se han determinado por el método de J.L. ISAACS, J. FIRE FLAMMABILITY 1, Janv. 1970 p. 36. El índice de oxígeno es el porcentaje de oxígeno en una mezcla oxígeno + nitrógeno necesario para mantener en equilibrio las condiciones de combustión. Con una mezcla PVC-plastificante con eficacia (52-55 de plastificante), se han obtenido los valores reflejados en la tabla siguiente:

| 15. | Plastificante       | Indice de oxígeno |
|-----|---------------------|-------------------|
|     | CPS 1               | 34                |
|     | CPS 2               | 34                |
|     | CPS 3               | 33                |
|     | TCP                 | 27                |
| 20. | DOP                 | 20                |
|     | PVC no plastificado | 45                |

25. Se vé que los plastificantes CPS de la invención son superiores al fosfato tricresílico, frecuentemente preconizado como que posee propiedades interesantes desde este punto de vista.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

403584



- hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 10 de Junio de 1.971, bajo el número 71.21052; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
5. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTIFICANTES PRIMARIOS, IGNIFUGUS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la obtención de plastificantes primarios, ignifugos, para materias plásticas, caracterizado porque se somete, una fracción de parafinas comprendida entre  $C_{10}$  y  $C_{18}$ , prácticamente en su totalidad de cadena recta, sucesivamente a las operaciones de sulfocloración y a continuación de cloración y finalmente de condensación del producto resultante con uno o varios compuestos fenólicos en presencia de un reactivo básico.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se conducen las operaciones sucesivas de sulfocloración, de cloración y de condensación sin aislar los productos intermedios formados.
20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se conducen las operaciones en discontinuo sucesivamente en un solo y único aparato.
25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones
- 30.

*mte*

403584



anteriores, caracterizado porque se conducen las operaciones en continuo.-

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sulfocloración se lleva a cabo por medio de una mezcla cloro + anhídrido sulfuroso en una relación molar comprendida entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 1,8.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera bajo irradiación tanto para la sulfocloración como para la cloración.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las operaciones de sulfocloración y cloración se efectúan en presencia de catalizadores generadores de radicales libres.

15. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera para una de las dos operaciones, sulfocloración o cloración, bajo irradiación y, para la otra, con utilización de compuestos generadores de radicales libres.

20. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de peróxido utilizado está comprendida entre 0,005 y 1 % calculada sobre el peso de parafinas utilizadas.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se introduce el catalizador peróxido en varias fracciones.

11.- Procedimiento para la obtención de plastificantes primarios, ignifugos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

mte

403584



Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 JUN. 1972

RHONE-PROGIL.-

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

p p Firmador J. Suarez Diaz

*Jesús Suarez*

*mCe*