

2431

Int. Cl.: C08F // C09D

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 421-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS ALIFATICOS
CLORADOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Los polímeros alifáticos clorados, por ejemplo, los
productos de cloración de caucho natural, poliisopreno,
polietileno y polipropileno son aglutinantes, por ejem-
plo, para pinturas, adhesivos y tintas de estampación.

5 Estos se obtienen, en la mayoría de los casos, por clo-

ración de los polímeros correspondientes con cloro gaseoso, en hidrocarburos clorados como disolventes, por ejemplo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, cloroformo, tetracloroetano, según métodos conocidos.

5 Las pinturas, adhesivos y tintas de estampación obtenidas de estos polímeros clorados, además de pigmentos y en caso dado disolventes, contienen, por regla general, plastificantes y/o ulteriores aglutinantes que a continuación se denominan "resinas de laca".

10 Los polímeros clorados se obtienen, a escala industrial, disolviendo el polímero libre de cloro en un disolvente resistente al cloro, a temperaturas de 60 a 120°C, introduciendo cloro gaseoso hasta alcanzar el grado de cloración deseado, y después aislando el polímero clorado de la solución de reacción. El polímero clorado se puede precipitar, por ejemplo, con un líquido orgánico (son adecuados, por ejemplo los alcoholes alifáticos, tales como metanol y los hidrocarburos alifáticos líquidos con puntos de ebullición de hasta unos 250°C, tales como bencina, white spirit), donde no es soluble pero que se mezcla con el disolvente resistente al cloro. Como aquí se han de elaborar grandes cantidades, de una mezcla disolvente, se evita en todo lo posible la aplicación de un agente precipitante orgánico. En la mayoría de los casos se da preferencia a un aislamiento de los polímeros clorados de la solución de reacción mediante destilación con vapor de agua.

15

20

25

Los polímeros clorados, que contienen aún agua o disolventes, así obtenidos, se secan a continuación en la forma usual.

30 El polímero clorado sólido, así obtenido, contiene

aún considerables cantidades de disolvente estable al cloro, en la mayoría de los casos tetracloruro de carbono, tricloroetileno o tetracloroetano, es decir, sustancias muy tóxicas y fácilmente volátiles.

5 La cantidad de disolvente incluido se encuentra en promedio en un 6 - 10 % en peso.

10 Por vía destilativa, o por secado, estos restos de disolvente no se pueden eliminar. Para ello se ha de emplear un proceso especial, esto es, agregar a los polímeros clorados sólidos, antes o después del secado, un disolvente adecuado, por ejemplo, tolueno, metanol o metiletilcetona y, a continuación, volver a destilar de nuevo. Este proceso adicional exige aparatos costosos y precisa de mucha energía.

15 El cometido de la invención es indicar un procedimiento que, sin un gasto especial en aparatos o energía, suministre polímeros clorados con contenidos muy reducidos en disolventes clorados. El reducir el contenido en disolventes clorados en los polímeros resulta, en último lugar, también imprescindible por razones de contaminación del ambiente. Los restos de disolventes tóxicos se vuelven a liberar en la ulterior elaboración, tal como al volver a disolver los polímeros o al secar lentamente una pintura, por regla general en forma de vapores. Esto es indeseable por razones higiénicas. También por razones industriales es necesario reducir la cantidad de estos disolventes en los polímeros, pues sus vapores son muy corrosivos para muchas sustancias. Para la mayoría de las aplicaciones es suficiente si el contenido en disolvente residual se reduce

20

25

30 aproximadamente a la mitad.

La solución de este cometido se basa en el conocimiento de que una adición de los plastificantes y/o resinas de laca, de todas maneras necesario, a la solución de los polímeros clorados en los disolventes resistentes al cloro, antes de su elaboración a materia sólida por destilación de vapor de agua, reduce considerablemente el contenido en disolventes de los polímeros clorados sólidos, y esto aproximadamente en un 0,1 a 3 % en peso.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de polímeros alifáticos clorados por cloración de polímeros, correspondientemente libres de cloro, con cloro gaseoso en hidrocarburos clorados como disolvente y aislamiento de los polímeros alifáticos clorados de la solución de cloración mediante destilación con vapor de agua, que se caracteriza porque a la solución de cloración, antes de la destilación con vapor de agua, se agrega un 2 - 14 % de un plastificante y/o de una resina de laca usual.

Polímeros alifáticos, que se pueden someter a este procedimiento, son especialmente los cauchos diénicos, tales como caucho natural, poliisopreno, polibutadienos y polímeros de α -olefinas, tales como polietileno, polipropileno y los copolímeros de etileno-propileno.

Como plastificantes entran en consideración todos los plastificantes adecuados para los termoplásticos. Clases de plastificantes adecuados y representantes específicos son, por ejemplo, los hidrocarburos clorados de bajo peso molecular, tales como clorodifenilo, terfenilo clorado y las cloroparafinas, preferentemente con 12 - 20 átomos de carbono y un contenido en cloro de un 40 - 70 %, éteres,

tal como difeniléter, poliviniléteres, tal como polivinil-
etiléter, ésteres de ácido fosfórico, tales como fosfato
de tributilo, fosfato de feniloctilo, ésteres de ácidos
dicarboxílicos, tales como adipato de di-n-butilo, adipato
5 de di-n-octilo, ftalato de dibutilo, ftalato de di-isono-
nilo, oxicarboxilatos tales como citrato de tributilo, és-
teres de ácido sulfónico así como mezclas de alquil (C₁₀-
C₁₈)sulfonato de fenilo, cetonas tal como acetofenona, ace-
tales, tal como fenoxietilformal, nitrohidrocarburos, tal
10 como o-nitrodifenilo, resinas epóxi, tal como el producto
de reacción de bisfenol A con 2 moles de epiclorhidrina,
hidrocarburos aromáticos, tal como bencilnaftaleno, polio-
les, preferentemente con pesos moleculares de unos 500 a
unos 2.500, por ejemplo, poliésteres, conteniendo grupos
15 hidroxilo, de ácido adípico y butandiol o poliésteres, por
ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol.

Como resinas de laca son adecuadas, en principio, to-
dos los polímeros endurecibles térmicamente al aire o por
catalizadores. Son especialmente adecuadas las resinas al-
20 quídicas, por ejemplo, los productos de reacción de ácidos
grasos insaturados de cadena larga, ácido benzoico, trime-
tilolpropano y anhídrido ftálico; las resinas de uretanfor-
maldehído, tales como los productos de condensación de bu-
tiluretano y formaldehído; las resinas de melamina-formal-
25 dehído; las resinas de urea-formaldehído; los polímeros y
copolímeros de alquil-(met)-acrilatos tales como polietil-
acrilato, polibutilacrilato; los copolímeros de vinil-iso-
butiléteres; los copolímeros de etilacrilato o butilacri-
lato con acetato de vinilo; las resinas de xileno-formalde-
30 hído; las resinas de aldehído y cetona; las resinas de si-

licona, por ejemplo, las resinas de los elementos $C_6H_5SiO_3$,
/2(CH₃)₂SiO, C₆H₅(CH₃)SiO; derivados de celulosa, por ejem-
plo, ésteres mixtos de celulosa con ácido acético y ácido
butírico que contienen reducidas cantidades de grupos hi-
droxilo; y resinas de hidrocarburo, por ejemplo, los pro-
ductos de destilación sólidos de la destilación de petró-
leo y alquitrán con puntos de fusión de 60 - 140°C.

Es posible agregar solo plastificantes, ó solo resi-
nas de laca, ó una combinación de un plastificante y una
resina de laca. La única condición es la compatibilidad
de los aditivos entre sí y con los polímeros clorados. La
cantidad total de los aditivos es, por lo genral, de 2 -
14, preferentemente 5 - 10 % en peso, referido al polímero
clorado. El procedimiento se realiza por lo general como
sigue:

Ejemplos

A) Obtención de los polímeros clorados

1. 1,4-cis-poliisopreno clorado

Se disuelve 1,4-cis-poliisopreno a 70°C, con ayuda
de azoisobutiro dinitrilo, en tetracloruro de carbono. En
esta solución se introduce, a 50 - 60°C, gas cloro hasta
que el polímero tenga un contenido en cloro de un 64 - 70%,
preferentemente 66 - 67%. Por hervor se libera la solu-
ción de los gases disueltos.

2. Caucho natural clorado

Se disuelve caucho natural de la calidad "First Latex
Crepe", bajo adición de hidrazida de ácido bencenosulfóni-

co, en tetracloruro de carbono, a 80°C. En esta solución se introduce, a 50 - 60°C, tanto gas cloro hasta que el polímero tenga un contenido en cloro de un 64 - 70%, preferentemente 65 - 66 %. Por hervor se libera la solución de los gases disueltos.

5

3. Polietileno clorado

Se disuelve polietileno con un peso molecular de unos 3.000 en tetracloruro de carbono a la temperatura de ebullición y mediante introducción de gas cloro, a 65°C, se clora hasta obtener un contenido en cloro en el polímero de un 63 - 70 %, preferentemente 64,5 - 65,5 %. Por hervor se libera la solución de los gases disueltos.

10

4. Polipropileno clorado

En una suspensión de propileno isotáctico con una viscosidad específica reducida de η_{red} de 5 dl/g (método de medición: $c = 0,1$ en decalina a 135°C) en tetracloruro de carbono, se introduce, a 70°C, gas cloro hasta que el polímero se haya disuelto y tenga un contenido en cloro de un 62 - 66 %, preferentemente 64 - 65%. La solución se desgasifica por hervor.

15

20

B) Elaboración

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Una solución de 100 g de 1,4-cis-poliisopreno clorado (66 % de contenido en cloro y una viscosidad de 20 cP, en solución al 20 % en tolueno a 20°C en el viscosímetro de H \ddot{u} pler) en 650 g de tetracloruro de carbono, obtenido según el ejemplo A 1), se ajusta sin ulteriores aditivos

25

30

5 con solución de sosa acuosa al 5 % a un pH de 11. La emulsi_ón formada se introduce y agita en el transcurso de 2 ho-
ras en agua de 90°C. Mediante calentamiento adicional se
expulsa una mezcla de disolvente/vapor de agua. El 1,4-
cis-poliisopreno clorado precipitado se separa por filtra-
ción y se seca a 80°C en el armario secador en vacío.

El producto seco contiene 8,9 % en peso de tetraclo-
ruro de carbono.

10 Ejemplo 2

15 Una solución de 100 g de 1,4-cis-poliisopreno clora-
do (66 % de contenido en cloro; viscosidad 42 cP) en 650 g
de tetracloruro de carbono, obtenido según el ejemplo A 1,
se mezcla con 7 g de una mezcla de alquil (C₁₀-C₁₈)-sulfo-
nato de fenilo (= 7 % en peso, referido al poliisopreno
clorado), y con solución de sosa al 5 % se ajusta a un pH
de 11. La emulsión obtenida se sigue tratando como en el
ejemplo 1. Se obtiene un producto con un contenido de un
3,4 % en peso de tetracloruro de carbono.

20 Ejemplo 3

25 Una solución de 100 g de 1,4-cis-poliisopreno clora-
do (66 % de contenido en cloro; viscosidad 30 cP) en 650 g
de tetracloruro de carbono, obtenido según el ejemplo A 1,
se mezcla con 14 g de una mezcla de alquil(C₁₀-C₁₈)sulfo-
nato de fenilo (= 14 % en peso referido al poliisopreno clo-
rado) y con solución de sosa al 5 % se ajusta a un pH de
11. La emulsión obtenida se trata ulteriormente como en
el ejemplo 1. Se obtiene un producto con un contenido de
30 0,8 % en peso de tetracloruro de carbono.

Ejemplo 4

Una solución de 100 g de caucho natural clorado (con-
tenido en cloro 67 %; viscosidad 50 cP) en 650 g de tetra-
cloruro de carbono, obtenido según el ejemplo A 2, se mez-
cla con 7 g de alquil(C₁₀-C₁₈)sulfonato de fenilo (= 7% en
peso referido al caucho clorado) y con solución de sosa al
5 % se ajusta a un pH de 11. La emulsión obtenida se si-
gue tratando como en el ejemplo 1. Se obtiene un produc-
to con un contenido de 3,1 % en peso de tetracloruro de car-
bono.

Ejemplo 5

Una solución de 100 g de polietileno clorado (con-
tenido en cloro 69 %; viscosidad 11 cP) en 900 g de tetra-
cloruro de carbono, obtenido según el ejemplo A 3), se mez-
cla con 10 g de alquil (C₁₀-C₁₈)sulfonato de fenilo (= 10%
en peso referido al polietileno clorado) y con solución de
sosa al 5 % se ajusta a un pH 11. El ulterior tratamiento
se efectúa como bajo el ejemplo 1. Se obtiene un producto
con un contenido de 0,2 % en peso de tetracloruro de carbo-
no.

Ejemplo 6

Una solución de 100 g de polipropileno clorado (con-
tenido en cloro 64 %; viscosidad 37 cP) en 600 g de tetra-
cloruro de carbono, obtenido según el ejemplo A 4, se mez-
cla con 10 g de alquil(C₁₀-C₁₈)sulfonato de fenilo (= 10 %
en peso, referido al polipropileno clorado) y con solución
de sosa al 5 % se ajusta a un pH de 11. El ulterior trata-
miento se efectúa como bajo el ejemplo 1. Se obtiene un

5 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros alifáticos clorados, mediante cloración de los polímeros correspondientes, libres de cloro, con cloro gaseoso, en hidrocarburos clorados como disolvente, y aislamiento de los polímeros alifáticos clorados de la solución de cloración mediante destilación con vapor de agua; caracterizado porque a la solución de cloración, antes de la destilación con vapor de agua, se agrega un 2 - 14 % en peso de un plastificante y/o de una resina de laca usual.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero libre de cloro es caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, polietileno, polipropileno o un copolímero de etileno-propileno.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el plastificante o la resina de laca se agrega en una cantidad de un 5 a 10 % en peso, calculado sobre el polímero clorado.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el plastificante se elige entre éteres de hidrocarburos clorados de bajo peso molecular, poliviniléteres, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos hidroxycarboxílicos, ésteres de ácido sulfónico, cetonas, acetales, nitro-hidrocarburos, resinas epoxi, hidrocarburos aromáticos, polioles o poliéteres.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la resina de laca es una resina alquídica, una resina de uretano-, xileno-, melamina- y urea-formaldehído, un polímero o copolímero de un acrilato o metacrilato alquílico, un copolímero de vinilisobutil-

30

éter, un copolímero de acrilato de alquilo o acrilato de butiló con acetato de vinilo, aldehido y resina cetónica, resina de silicona, derivados de celulosa o resina hidrocarbonada.

5 6.- Procedimiento para la obtención de polímeros alifáticos clorados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 NOV 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GONZÁLEZ ACEVEDO Y NUÑEZ
p. Firmador L. García Fernández

