

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 48782/75	(10) A1
	(21) 31238/76	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 28 Nov 1976	

**PATENTE DE INVENCION**

(34) PRIORIDADES: (41) NUMEROS 48782/75 31238/76 35735/76	(42) FECHA 27 de noviembre de 1.975 27 de julio de 1.976 27 de agosto de 1.976	(33) PAID Inglaterra " "
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO POLIMERICO CLORADO		
(71) SOLICITANTE (S) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P 3JF, Inglaterra.		
(72) INVENTOR (ES) JOHN CHRISTOPHER PADGET.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.		

POOR  
QUALITY

Esta invención se relaciona con la producción de polímeros clorados.

El término "polímero" tal y como aquí se utiliza, incluye copolímeros.

5 Un proceso normalmente empleado para la cloración de polímeros alifáticos (por ejemplo caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno/propileno) comprende introducir cloro gaseoso en una solución del polímero en un disolvente orgánico resistente al  
10 cloro, a una temperatura elevada (por ejemplo a una temperatura del orden de 60 a 120°C).

Los disolventes resistentes al cloro normalmente empleados en este proceso, son hidrocarburos clorados incluyendo no solo aquellos disolventes que son inertes hacia el cloro  
15 sino también otros disolventes que pueden reaccionar en cierto grado con cloro bajo las condiciones empleadas pero que, en dicha reacción, se convierten a disolventes clorados que son sustancialmente inertes hacia el cloro.

Ejemplos de tales disolventes incluyen tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, tetracloroetano y mezclas de los mismos.  
20

El polímero clorado producido puede aislarse convenientemente en forma sólida por tratamiento de la mezcla de reacción con vapor de agua o agua caliente, destilando con  
25 ello la mayor parte del disolvente orgánico utilizado en la reacción de cloración.

Los polímeros clorados sólidos así obtenidos se pueden secar por medios convencionales pero, incluso después de la etapa de secado, retiene frecuentemente una proporción  
30 aceptable del disolvente orgánico en el producto (por ejemplo

hasta 10 partes en peso de disolvente orgánico por 100 partes en peso del polímero clorado). El disolvente orgánico residual es difícil de separar por secado o destilación directa, pero sin embargo los vapores del disolvente orgánico retenidos en el producto pueden desprenderse, en algunas circunstancias, durante el ulterior empleo del polímero clorado, por ejemplo durante la formulación o empleo de una pintura que contiene dicho polímero clorado. Tal desprendimiento del disolvente orgánico es en general indeseable, a la vista de la toxicidad de los disolventes normalmente utilizados en el proceso de cloración.

Ya se ha propuesto (OLS alemana 2 359 461) reducir la proporción de disolvente orgánico en el producto final añadiendo, a la solución de cloración, antes de la destilación con vapor de agua, de 2 a 14 % en peso (basado en el polímero clorado) de un plastificante convencional y/o una resina de laca.

La presencia de proporciones apreciables de tales aditivos puede ser sin embargo indeseable o inaceptable, en particular en las formulaciones y aplicaciones comerciales de los polímeros clorados.

Según la presente invención, se proporciona un proceso para preparar un producto de polímero clorado, en donde una solución, producida por cloración de un polímero alifático en un disolvente resistente al cloro, se trata con vapor de agua o agua caliente, separando con ello un producto polimérico clorado en forma sólida, efectuándose el tratamiento con vapor de agua o agua caliente en presencia de una proporción menor en peso (basado en el peso total de polímeros clorados en la solución) de un polímero clorado adicional preparado por separado que tiene una temperatura de transición de segundo orden de por lo menos 20°C por debajo de aquella del producto polimérico clorado que

se obtendría en ausencia del mismo y que es compatible con el citado producto en las proporciones utilizadas.

5 El proceso de esta invención conduce a un polímero clorado sólido que tiene una proporción menor de disolvente residual que el producto correspondiente que se obtendría en ausencia del polímero clorado adicional.

10 La solución tratada será normalmente el producto directo de la cloración de uno o más polímeros alifáticos en el disolvente resistente al cloro. De este modo, y según otro aspecto de esta invención, se proporciona un proceso para la preparación de un polímero clorado, que comprende las etapas de:

(i) clorar uno o más polímeros alifáticos en un disolvente resistente al cloro, a temperatura elevada; y

15 (ii) tratar la solución así obtenida con vapor de agua o agua caliente para separar con ello un polímero clorado en forma sólida, efectuándose dicho tratamiento en la forma antes definida en el párrafo anterior.

20 El polímero clorado adicional puede añadirse antes o durante el tratamiento con vapor de agua o agua caliente (más convenientemente antes de dicho tratamiento).

25 Los polímeros que pueden utilizarse como materiales de partida en el proceso de cloración, incluyen aquellos polímeros hidrocarbonados alifáticos mencionados anteriormente en relación con el proceso conocido, por ejemplo caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y mezclas de los mismos.

30 Otros polímeros que pueden ser utilizados como materiales de partida en el proceso de cloración, incluyen poli(halohidrocarburos), por ejemplo poli(cloropreno) y poli(cloruro de vinilo) y polímeros alifáticos parcialmente clorados.

El término "polímero alifático" incluye polímeros que contiene unidades derivadas de uno o más monómeros alifáticos conteniendo también unidades derivadas de un compuesto aromático, por ejemplo (i) los polímeros o copolímeros de butadieno e isopreno que contienen tolueno en forma condensada, como se describe en la Patente británica No. 1.082.478 y (ii) telómeros derivados de un dieno conjugado o vinilideno-sustituídos como taxógeno y de un compuesto aromático (por ejemplo tolueno) como telógeno, como se describe en la Patente británica No. 1.288.057.

Disolventes orgánicos resistentes al cloro, adecuados, condiciones apropiadas y técnicas para la cloración, así como técnicas adecuadas para la separación de los polímeros clorados sólidos por precipitación con vapor de agua o agua caliente, pueden ser cualquiera de los conocidos en la técnica.

El polímero clorado adicional puede derivarse por cloración, por ejemplo, de un polímero hidrocarbonado, por ejemplo caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno/propileno y mezclas de los mismos, o por cloración de un poli(halohidrocarburo), por ejemplo poli(cloropreno). El polímero clorado adicional puede derivarse también por cloración de un polímero que contiene unidades que son clorables y unidades que no lo son, bajo las condiciones de cloración utilizadas. Un polímero adecuado de este tipo consiste en un copolímero que contiene unidades derivadas del estireno o un derivado copolimerizable del mismo, por ejemplo  $\alpha$ -metilestireno, y unidades derivadas de una diolefina conjugada, por ejemplo butadieno o isopreno. Los copolímeros preferidos de este tipo son un copolímero de estireno-butadieno y un copolímero de  $\alpha$ -metilestireno/butadieno.

En general, cuanto menor sea la temperatura de

transición de segundo orden del polímero clorado adicional, menor será la proporción del polímero clorado adicional que se necesita para producir una reducción determinada en la cantidad de disolvente residual en el polímero clorado sólido. De este modo, cuando la diferencia en la temperatura de transición de segundo orden de los polímeros respectivos es solo ligeramente superior a la diferencia mínima requerida de al menos 20°C, entonces se requerirá una proporción relativamente grande del polímero clorado adicional al objeto de producir una reducción sustancial en la cantidad de disolvente residual en el producto polimérico clorado sólido.

Con el fin de que la proporción del polímero clorado adicional no sea demasiado grande, es preferible que la temperatura de transición de segundo orden del polímero clorado adicional se encuentre en al menos 50°C por debajo del producto polimérico clorado que se obtendría en ausencia del primero.

La temperatura de transición de segundo orden del polímero clorado adicional, además de encontrarse en al menos 20°C por debajo del producto polimérico clorado que se obtendría en ausencia del mismo, es preferiblemente inferior a 0°C; en especial es preferible que la temperatura de transición de segundo orden se encuentre por debajo de -10°C, por ejemplo -30°C o menos.

El límite inferior del contenido en cloro del polímero clorado adicional, se determinará normalmente en la práctica por el requerimiento de compatibilidad entre el polímero clorado adicional y el polímero clorado que se obtendría en ausencia del primero. El límite superior del contenido en cloro del polímero clorado adicional, se determinará por el efecto del contenido en cloro sobre la temperatura de transición de segundo orden del polímero.

La proporción del polímero clorado adicional es con preferencia de al menos una parte (por ejemplo 5 a 20 partes) en peso por 100 partes en peso de los otros polímeros clorados del sistema. Sin embargo, se pueden utilizar proporciones mayores especialmente cuando solamente existe una pequeña diferencia entre la temperatura de transición de segundo orden de los polímeros clorados implicados; de este modo, en algunos casos se puede utilizar proporciones de 50 partes o más del polímero clorado adicional por 100 partes de los otros polímeros clorados del sistema. El límite superior se puede establecer en la práctica por factores tales como compatibilidad entre los polímeros clorados implicados y proporción de polímero clorado adicional que resulta aceptable para la formulación o aplicación comercial particular en la cual se ha de utilizar el producto polimérico clorado sólido.

El contenido mínimo en cloro requerido en el polímero clorado adicional, con el fin de conseguir la compatibilidad, dependerá (a) de los otros productos clorados del sistema, (b) de la composición química y peso molecular del polímero clorado adicional y (c) de la proporción del polímero clorado adicional utilizado. En general, al objeto de conseguir la compatibilidad, el contenido en cloro del polímero clorado adicional es con preferencia superior al 20 % en peso pero, en algunos casos, el contenido mínimo en cloro puede ser, por ejemplo, de 30 % en peso e incluso mayor.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso a menos que se especifique lo contrario.

Las temperaturas de transición de segundo orden fueron medidas utilizando calorimetría diferencial.

EJEMPLO 1

Se prepara una solución de 89,5 partes de cis-1,4-poliisopreno degradado en 1.000 partes de tetracloruro de carbono. Se pasa cloro gaseoso por esta solución a 68°C hasta que el contenido en cloro del polímero es del 66 % en peso. El exceso de cloro se elimina de la solución mediante purga con nitrógeno.

Se toma una porción de esta solución, conteniendo 100 partes de poliisopreno clorado en 380 partes de tetracloruro de carbono, y se añaden 10 partes de polibutadieno clorado, seguido por agitación a 68°C durante 1 hora, para efectuar la disolución del polibutadieno clorado. (el butadieno clorado que fuera compatible con el poliisopreno clorado en estas proporciones, contendría 28 % en peso de cloro y tendría una temperatura de transición de segundo orden de -30°C; se había preparado por cloración de polibutadieno con un peso molecular promedio en número de 800 y conteniendo 47 % de trans-1,4, 15 % de cis-1,4 y 38 % de insaturación vinílica).

El producto polimérico clorado se precipita entonces por inyección de la solución en agua caliente (95°C) y el polímero precipitado se seca a 70°C durante 48 horas en un horno que proporciona un flujo de aire. El contenido en tetracloruro de carbono del producto seco es de 1,5 % en peso.

Con fines comparativos, se sigue el mismo procedimiento excepto que no se efectúa la adición del polibutadieno clorado. El contenido en tetracloruro de carbono del poliisopreno clorado seco es de 6,9 % en peso. La temperatura de transición de segundo orden del poliisopreno clorado es de 130°C. (Esta temperatura se midió utilizando una muestra del poliisopreno clorado conteniendo poco o nada de tetracloruro de

de carbono, y que había sido preparado por precipitación con metanol, lavado con metanol y secado).

EJEMPLO 2

5 Se prepara una solución disolviendo 89,5 partes de cis-1,4-poliisopreno degradado en 1.000 partes de tetracloruro de carbono. Se pasa cloro gaseoso por esta solución a 68°C hasta que el contenido en cloro del polímero es de 66 %. El exceso de cloro se elimina de la solución mediante purga de la solución con nitrógeno.

10 Una porción de la solución preparada como antes se ha descrito, conteniendo 100 partes de poliisopreno clorado en 380 partes de tetracloruro de carbono, se mezcla con una solución de 95 partes de un copolímero clorado de butadieno/ $\alpha$ -metilestireno en 380 partes de tetracloruro de carbono. Las soluciones se mezclan totalmente por agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. (El copolímero clorado de butadieno/ $\alpha$ -metilestireno, que era compatible con el poliisopreno clorado en estas proporciones y tenía una temperatura de transición de segundo orden de 93°C, había sido preparado por cloración de un copolímero de butadieno/ $\alpha$ -metilestireno que tenía un peso molecular promedio en número de 2.370 y contenía 90 % de butadieno y 10 % de  $\alpha$ -metilestireno. El copolímero clorado tenía un contenido en cloro del 56 %).

25 Los polímeros clorados de estas soluciones mezcladas se precipitan entonces por inyección de las soluciones mezcladas en agua caliente (95°C) y el polímero precipitado se seca por calentamiento a 93°C durante 24 horas en un horno a través del cual fluye aire. El contenido en tetracloruro de carbono de los polímeros secos es de 1,2 %.

30 Con fines comparativos, se sigue el procedimien

to antes descrito excepto que se omite el copolímero clorado de butadieno/ $\alpha$ -metilestireno. El contenido en tetracloruro de carbono del poliisopreno clorado seco resultante es de 7 %.

La temperatura de transición de segundo orden del poliisopreno clorado, es de 130°C, medida en la forma descrita en el ejemplo 1. Los ejemplos 3 a 5 muestran la relación entre el contenido en cloro y la compatibilidad en el caso de ciertos polibutadienos clorados, cuando se utilizan como "segundo polímero clorado" incorporado con un poliisopreno clorado.

La compatibilidad (en estos ejemplos y en los ejemplos anteriores) se evalúa disolviendo la mezcla de polímeros clorados en un disolvente (consistente en 4 partes de "Solvesso 100" y 1 parte de white spirits), tras lo cual la mezcla es colada, en solución, sobre una placa de cristal y se deja que el disolvente se evapore. La separación de fase se evalúa por inspección visual de la película así formada; una película turbia o brumosa indica la incompatibilidad mientras que la obtención de una película transparente y clara indica la compatibilidad existente entre los polímeros clorados.

### EJEMPLO 3

Se prepara una solución disolviendo 89,5 partes de cis-1,4-poliisopreno degradado en 100 partes de tetracloruro de carbono. Se pasa cloro gaseoso por esta solución a 68°C hasta que el contenido en cloro del polímero es de 66 %. El exceso de cloro se elimina de la solución purgando esta última con nitrógeno.

Una porción de la solución preparada como antes se ha descrito y que contiene 100 partes de poliisopreno clorado en 380 partes de tetracloruro de carbono, se mezcla con una solución de 10 partes de un polibutadieno clorado en 380 partes de tetracloruro de carbono. Las soluciones se mezclan totalmente

por agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. (El polibutadieno clorado, que tenía una temperatura de transición de segundo orden de  $-40^{\circ}\text{C}$ , medida por calorimetría diferencial, había sido preparado por cloración de un polibutadieno que tenía un peso molecular promedio en número de 800 y contenía 47 % de trans-1,4, 14 % de cis-1,4 y 30 % de insaturación vinílica. El polibutadieno clorado tenía un contenido en cloro de 23,7 %).

Los polímeros clorados de las soluciones mezcladas son entonces precipitados mediante inyección de las soluciones mezcladas en agua caliente ( $95^{\circ}\text{C}$ ), tras lo cual el polímero precipitado se seca por calentamiento a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas en un horno a través del cual circula aire. El contenido en tetracloruro de carbono de los polímeros clorados secos es de 2,9 % y los polímeros clorados resultan compatibles en las proporciones utilizadas.

Con fines comparativos, se sigue el procedimiento anterior excepto que no se efectúa la adición de polibutadieno clorado antes del tratamiento con agua caliente. El contenido en tetracloruro de carbono del poliisopreno clorado es de 6,9 %. El poliisopreno clorado tiene una temperatura de transición de segundo orden de  $130^{\circ}\text{C}$ , medida por calorimetría diferencial sobre una muestra del poliisopreno clorado que contiene poco o nada de tetracloruro de carbono residual, y que había sido preparado por adición de una porción de la solución anterior a metanol y aislamiento, lavado (con metanol) y secado del poliisopreno clorado precipitado.

De nuevo, y con fines comparativos, se sigue el mismo procedimiento excepto que el polibutadieno clorado tenía un contenido en cloro de 19,5 % y una temperatura de transición de segundo orden de  $-49^{\circ}\text{C}$ .

El contenido en tetracloruro de carbono de los polímeros clorados secos es de 2,8 %, pero la mezcla es incompatible.

EJEMPLO 4

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 3 excepto que el polibutadieno clorado utilizado como polímero clorado adicional, ha sido preparado por cloración de un polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de 970 (conteniendo aproximadamente 51 % de trans-1,4, 19 % de cis-1,4 y 30 % de insaturación vinílica) y en adición el secado se efectúa a 93°C durante 24 horas.

15 Se lleva a cabo una serie de experimentos variando el contenido en cloro del polibutadieno clorado (utilizando en cada caso 10 g del polibutadieno clorado) y se encuentra que el contenido mínimo en cloro requerido en el polibutadieno clorado al objeto de conseguir la compatibilidad en las proporciones utilizadas, es del 31 % (temperatura de transición de segundo orden - 20°C), en cuyo caso el contenido en tetracloruro de carbono de los polímeros clorados secos es de 0,7 %.

EJEMPLO 5

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 3 excepto que el polibutadieno clorado, usado como polímero clorado adicional, ha sido preparado por cloración de un polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de 1.260) conteniendo aproximadamente 37 % de trans-1,4, 15 % de cis-1,4 y 48% de insaturación vinílica), efectuándose además el secado a 93°C durante 24 horas.

30 Se lleva a cabo una serie de experimentos variando el contenido en cloro del polibutadieno clorado (utili-

zando en cada caso 10 g del polibutadieno clorado (encontrándose que el contenido mínimo en cloro necesario en el polibutadieno clorado al objeto de conseguir la compatibilidad en las proporciones usadas, es del 39 % (temperatura de transición de segundo orden 0°C), en cuyo caso el contenido en tetracloruro de carbono de los polímeros clorados secos es de 1,5 %.

#### EJEMPLO 6

Se prepara una solución de 89,5 partes de caucho natural degradado en 1.000 partes de tetracloruro de carbono. Se pasa cloro gaseoso por esta solución a 68°C hasta que el contenido en cloro del caucho clorado es de 66,5 %.

Se toma una porción de esta solución, conteniendo 100 partes de caucho clorado en 380 partes de tetracloruro de carbono, y se añaden 10 partes de polibutadieno clorado, seguido por agitación para llevar a cabo la disolución del polibutadieno clorado. (El polibutadieno clorado, que era compatible con el caucho clorado en las proporciones usadas, contenía 31 % de cloro y tenía una temperatura de transición de segundo orden de -25°C, ha sido preparado por cloración de polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de 920 y contiene 57 % de trans-1,4, 18 % de cis-1,4 y 25 % de insaturación vinílica).

El producto polimérico clorado se precipita entonces por inyección de la solución en agua caliente (95°C) y el producto precipitado se seca a 85°C durante 24 horas. El contenido en tetracloruro de carbono del producto seco es de 0,4 % en peso.

Con fines comparativos, se sigue el mismo procedimiento excepto que no se efectúa adición alguna del polibutadieno clorado. El contenido en tetracloruro de carbono del pro-

ducto seco es de 4,6 % en peso. La temperatura de transición de segundo orden del caucho clorado es de 136°C (medida utilizando una muestra preparada por precipitación con metanol).

EJEMPLO 7

5 Se prepara una solución de 89,5 partes de polibutadieno en 1.000 partes de tetracloruro de carbono. El polibutadieno contiene 41 % de trans-1,4, 38 % de cis-1,4 y 21 % de insaturación vinílica. Se pasa cloro gaseoso por esta solución a 68°C hasta que el contenido en cloro del polibutadieno clorado es de 65 %.

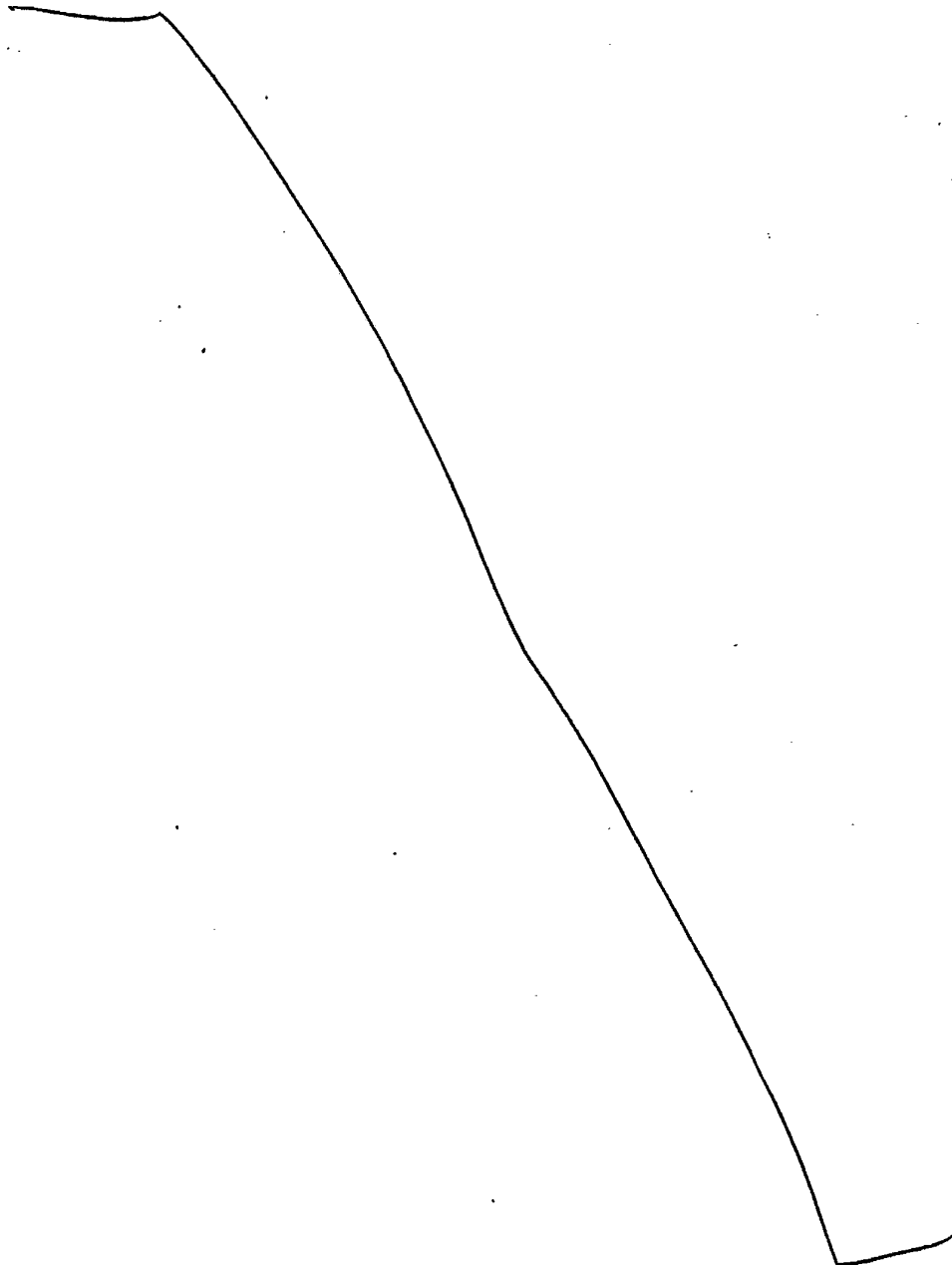
10 Se toma una porción de esta solución, conteniendo 100 partes del polibutadieno clorado en 380 partes de tetracloruro de carbono, y se añaden 10 partes de un polibutadieno clorado preparado por separado conteniendo 31 % de cloro (el mismo polibutadieno clorado que el descrito en el ejemplo 6). Los dos polibutadienos clorados son compatibles con las proporciones utilizadas.

15 El producto se precipita con agua caliente y se seca utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 6. El contenido en tetracloruro de carbono del producto seco es de 0,2 % en peso.

20 Con fines comparativos, se sigue el mismo procedimiento excepto que no se efectúa adición alguna del polibutadieno clorado preparado por separado. El contenido en tetracloruro de carbono del producto seco es de 1,75 % en peso; la temperatura de transición de segundo orden es de 143°C (medida usando una muestra preparada por precipitación con metanol).

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar un producto  
polimérico clorado en donde una solución obtenida por cloración  
de un polímero alifático en un disolvente resistente al cloro,  
5 se trata con vapor de agua o agua caliente, separándose con ello  
un producto polimérico clorado en forma sólida; caracterizado  
porque el tratamiento con vapor de agua o agua caliente se efec-  
túa en presencia de una proporción en peso menor (basado en el  
peso total de polímeros clorados en la solución) de un polímero  
10 clorado adicional, preparado por separado, que tiene una tempe-  
ratura de transición de segundo orden de al menos 20°C por debajo  
de la temperatura de transición de segundo orden del producto  
polimérico clorado que se obtendría en ausencia de dicho polí-  
mero clorado adicional, y que es compatible con el citado pro-  
ducto en las proporciones utilizadas.  
15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el polímero clorado adicional tiene una tem-  
peratura de transición de segundo orden de al menos 50°C por  
debajo del producto polimérico clorado que se obtendría en au-  
sencia de dicho polímero clorado adicional.  
20

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,  
caracterizado porque el polímero clorado adicional tiene una tem-  
peratura de transición de segundo orden inferior a 0°C.

4.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción del  
25 polímero clorado adicional es de al menos una parte en peso por  
100 partes en peso de los otros polímeros clorados de la solu-  
ción.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-  
30 racterizado porque la proporción del polímero clorado adicional

MC

es de 5 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de los otros polímeros clorados de la solución.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido en cloro del polímero clorado adicional es superior al 20 % en peso.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el contenido en cloro del polímero clorado adicional es de al menos 30 % en peso.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución tratada comprende uno o más polímeros clorados preparados por cloración de un polímero hidrocarbonado alifático.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero hidrocarbonado alifático es caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, polipropileno, polietileno o un copolímero de etileno/propileno.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero clorado adicional se prepara por cloración de un polímero hidrocarbonado alifático.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero clorado adicional se prepara por cloración de polibutadieno.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero clorado adicional se prepara por cloración de un copolímero que contiene unidades que son clorables y unidades que no lo son bajo las condiciones de cloración usadas.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12,

ME

