

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

10

21

22

466,900

NUMERO	466900
FECHA DE PRESENTACION	11.FEB.1978

A1

PATENTE DE INVENCION

A1 466.900 781001 C08F 8/22

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77/01599	16-2-77	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA CLORAR POLIMEROS DE ETILENO"

71 SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.V. (2880 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.C. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Löwhardt Adolf Albert SCHOEN, Pieter Jan VAN ASPEREN, Wilhelmus Gerardus Marie BRULS y Wilhelmus Antonius Marie DEBETS.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.994)

La invención se refiere a un procedimiento para la cloración de polietileno de alta densidad. Se entenderá que el término "polietileno de alta densidad" significa los polímeros de etileno obtenidos por polimerización del etileno, si se requiere con cantidades menores de otro 1-alqueno, en presencia de los denominados catalizadores de coordinación. Los catalizadores de esta clase son generalmente conocidos y se componen de al menos un compuesto de un metal de transición de los grupos 4 a 6 u 8 del Sistema Periódico. Estos son, en particular, los denominados catalizadores Ziegler, basados por regla general en un compuesto de

5

10

titanio, y adicionalmente un compuesto organometálico de un metal de los grupos 1 a 3 inclusive del Sistema Periódico, más particularmente un compuesto de organo-aluminio, o catalizadores basados en un óxido de un metal de transición, especialmente óxido de cromo u óxido de molibdeno sobre un soporte inorgánico y, opcionalmente, un compuesto organometálico de un metal de los grupos 1 a 3 inclusive del Sistema Periódico. El polietileno preparado de acuerdo con los procedimientos de polimerización de esta clase se denomina polietileno de alta densidad para distinguirlo del polietileno de baja densidad, que se obtiene por polimerización de etileno a presiones muy altas con agentes formadores de radicales tales como peróxidos, peroxicarbonatos y análogos. La densidad de los polietilenos de alta densidad es al menos 0,930 y puede ascender hasta 0,970.

Dentro del alcance de esta invención se entiende que el término "polímeros de etileno" significa tanto homopolímeros de etileno como copolímeros que contienen como máximo 5% en moles de un 1-alqueno incluido por polimerización, usualmente propileno o butileno-1. La halogenación de las poliolefinas y, en particular, la cloración del polietileno, se conoce ya desde hace largo tiempo por lo que respecta al polietileno de baja densidad. La cloración del polietileno se describe en la Memoria Descriptiva de la Patente de los EE.UU. 2.183.556, fechada en diciembre de 1939.

5 El polietileno clorado llegó a ser comercialmente asequible al comienzo de los años cuarenta. Sin embargo, era un producto costoso cuya preparación resultaba difícil. Las propiedades físicas no eran particularmente satisfactorias.

10 Poco tiempo después del desarrollo de procedimientos para polimerización de etileno con los denominados catalizadores de coordinación, se reavivó el interés por el polietileno clorado, en este caso preparado a partir de polietileno de alta densidad. Después de ello, los métodos de cloración tanto para el polietileno de baja como para el de alta densidad se desarrollaron ulteriormente.

15 Los procedimientos de cloración conocidos ahora pueden diferenciarse en tres tipos; a saber, cloración del polietileno en solución, en suspensión o en masa.

20 La cloración del polietileno en solución se conoce, por ejemplo, por las Memorias Descriptivas de las Patentes de EE.UU. 2.398.803; 2.748.105; 2.920.064 y 3.060.164. La cloración del polietileno en una suspensión acuosa se conoce, por ejemplo, por la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. 2.592.763. Por la Memoria Descriptiva de Patente de EE.UU. 2.890.213 se conoce la cloración del polietileno en lecho fluidizado, y por la Memoria Descriptiva de Patente Británica 834.905 la del polietileno que fluye libremente, en ambos casos en ausencia de un agente de suspensión

25

o disolvente líquido, esto es, la cloración en masa.

Los polietilenos clorados que pueden obtenerse por los diferentes métodos de cloración muestran diferencias en sus propiedades, lo que sucede también si se parte del mismo polietileno y se clora hasta el mismo contenido de cloro. Esto parece estar relacionado principalmente con la distribución más o menos estadística del cloro en el polietileno clorado, como se explica en la Memoria Descriptiva de Patente Francesa 1.316.044 y las Memorias Descriptivas de Patentes Británicas 843.209 y 950.374. Los cloropolietilenos con una distribución no estadística de los átomos de cloro poseen una temperatura de transición vítrea mucho más alta que la que tiene el cloropolietileno que tenga una distribución estadística de cloro, y son mucho más rígidos, duros y quebradizos.

Cierto número de desventajas van unidas a cada uno de los tres métodos mencionados, a saber, cloración en solución, en suspensión y en masa.

La cloración en solución es costosa. La solubilidad del polietileno en disolventes orgánicos que sean inertes frente al cloro es relativamente pequeña, por lo que se necesitan grandes cantidades de disolvente. Por regla general, se utilizan para este fin hidrocarburos polihalo-genados, que tienen un precio elevado. El polietileno clorado tiene que dejarse exento de disolvente. La separación

de las últimas trazas es difícil. La separación es engorrosa y cara.

5 A una temperatura relativamente baja, la cloración del polietileno en suspensión no transcurre estadísticamente. Se obtiene una clase de copolímeros en bloque con segmentos clorados y no clorados en la molécula, a no ser que se continúe la cloración durante un tiempo muy largo hasta que sobrevengan altos contenidos de cloro. Los copolímeros en bloque de esta clase son duros y quebradizos. Usualmente se desea obtener un cloropolietileno blando y flexible cuya cristalinidad asciende a menos de 2%, es decir, que el cloropolietileno debe ser amorfo o virtualmente amorfo. Para ciertas aplicaciones se requiere un cloropolietileno más resistente, sin que éste sea duro o quebradizo. En tales casos, sin embargo, la cristalinidad es superior al 2%, pero no ascenderá a más de aproximadamente 10% en la mayoría de los casos. En la Memoria Descriptiva de Patente Francesa 1.316.044, ya mencionada, se describe un procedimiento en dos etapas para obtener una cloración más estadística.

10

15

20

La segunda etapa debe llevarse a cabo a una temperatura bastante alta, a saber, superior al punto de fusión cristalino del polietileno. Por punto de fusión cristalino se entiende la temperatura a la que desaparece la cristalinidad, como se deduce por ejemplo por la desaparición de

25

la doble refracción, o de las líneas de difracción de rayos X características. Preferiblemente, la desaparición de la cristalinidad se determina por calorimetría de exploración diferencial. En general, el polietileno de alta densidad tiene un punto de fusión cristalino comprendido entre 107° y 120°C.

La cloración en suspensión a temperaturas elevadas lleva consigo la desventaja de que, a tales temperaturas elevadas -incluso bajo presión- el cloro se disuelve sólo en una proporción muy pequeña en el agente de suspensión, generalmente agua. Debido a esto, la cloración transcurre muy lentamente y se requieren períodos de cloración muy largos. El tratamiento por centrifugación y secado es costoso. El subproducto cloruro de hidrógeno puede recuperarse difícilmente, o no puede recuperarse.

En la Memoria Descriptiva de Patente Británica 843.209 se exponen también las diferencias entre poliolefinas cloradas con una distribución de cloro estadística y no estadística. Las formas intermedias entre aquéllas se denominan polímeros híbridos. Contrariamente al procedimiento de acuerdo con la Memoria Descriptiva de Patente Francesa 1.315.044, éstas se preparan de acuerdo con la Memoria Descriptiva de Patente Británica 843.209 llevando a cabo la cloración parcialmente en suspensión y parcialmente en solución. Un tal procedimiento es muy engorroso.

El polietileno clorado en suspensión tiene que separarse de la suspensión y subsiguientemente debe disolverse, a continuación de lo cual puede llevarse a cabo la segunda etapa.

5 La cloración en masa, como se describe por ejemplo en la Memoria Descriptiva de Patente de EE.UU. 2.890.213 arriba mencionada y en la Memoria Descriptiva de Patente Británica 834.905, puede llevarse a cabo a temperaturas bastante altas, transcurriendo la cloración rápidamente.

10 Sin embargo, una desventaja de este método es que la cloración transcurre con excesiva rapidez durante la fase inicial. La cloración es una reacción exotérmica. En el caso de la cloración de polietileno finamente dividido sin disolvente o agente de suspensión se produce muy fácilmente

15 un sobrecalentamiento local, como resultado del cual la velocidad de reacción aumenta en aquellos lugares y, por tanto, aumenta también el desprendimiento de calor, con lo que se producen fusión y formación de grumos, así como descomposición e incluso combustión. Esto va unido a una alteración del color extremadamente indeseable.

20

 Cuando se realiza la cloración en masa, es difícil evitar que las partículas del polímero de etileno se sinteticen entre sí en cierto grado para formar aglomerados que no pueden clorarse homogéneamente y que el polímero de

25 etileno llegue a sufrir alteraciones de color debido a los

puntos calientes. Estos fenómenos pueden combatirse realizando la cloración a temperaturas bajas, pero la velocidad de reacción será baja entonces, mientras que tiene lugar una cloración no estadística, como resultado de lo cual se obtienen polímeros de etileno duros y quebradizos.

Las cloraciones efectuadas parcialmente a temperaturas inferiores al punto de fusión cristalino y parcialmente por encima del punto de fusión cristalino no son sólo conocidas por la Memoria Descriptiva de Patente Francesa 1.316.044 ya mencionada y por dicha Memoria Descriptiva de Patente Británica 834.209, sino también, por ejemplo, por las Memorias Descriptivas de las Patentes de EE.UU. 2.398.803 y 2.920.064; la DAS 1.420.451, la Memoria Descriptiva de Patente Británica 1.073.504 y la Memoria Descriptiva de Patente Británica 1.036.360.

Los procedimientos propuestos hasta ahora para cloración en masa, esto es, en ausencia de disolventes y/o agentes de suspensión, demuestran no dar resultados satisfactorios, ni siquiera si se llevan a cabo en una primera etapa por debajo del punto de fusión cristalino y en una segunda etapa por encima del punto de fusión cristalino.

Se ha observado que con la cloración en masa se obtiene un cloropolietileno que es demasiado duro y demasiado quebradizo, o cloropolietileno con color alterado. Para combatir la alteración del color, la cloración tiene

que llevarse a cabo a temperaturas bajas. En tal caso, pueden combatirse tanto como sea posible la aparición de puntos calientes y las alteraciones del color concomitantes. Las temperaturas a las que tiene que llevarse a cabo entonces la cloración, por ejemplo, 60° a 70°C, están considerablemente por debajo del punto de fusión cristalino. Después que ha tenido lugar la cloración hasta un cierto contenido de cloro, la temperatura puede aumentarse hasta por encima del punto de fusión cristalino del polietileno, y puede continuarse la cloración sin que se produzcan puntos calientes ni las consiguientes alteraciones en el color. Si se quieren evitar dichas alteraciones del color, se encuentra que la cloración tiene que llevarse a cabo a temperaturas inferiores al punto de fusión cristalino del polietileno durante un tiempo tan largo que la cantidad de cloro polietileno duro y quebradizo llega a ser tan grande que la cantidad de polietileno que se somete a la cloración por encima del punto de fusión cristalino es insuficiente para que pueda obtenerse un producto final que tenga propiedades satisfactorias. Si se intenta acortar la cloración por debajo del punto de fusión cristalino, se producen de nuevo alteraciones en el color y sinterización si la temperatura se eleva por encima del punto de fusión cristalino, de tal modo que, además, se forman partículas de mayor tamaño, las cuales no pueden clorarse homogéneamente.

Para eliminar las objeciones de la cloración en masa, se ha propuesto también mezclar el polímero de etileno con sales inorgánicas, las cuales tienen que separarse después nuevamente después de la cloración. La separación por lavado y la recuperación, o respectivamente la descarga de dichas sales es costosa y hace que este procedimiento resulte económicamente no atractivo.

Se ha encontrado ahora que la cloración del polietileno en masa, es decir en ausencia de disolventes y/o agentes de suspensión por la acción de cloro sobre un polímero de etileno sólido finamente dividido, puede llevarse a cabo, evitándose las desventajas arriba mencionadas, por -y esto caracteriza la invención- cloración, de una manera conocida per se, de un polímero de etileno, en el que puede haberse copolimerizado como máximo 5% en moles de uno o más 1-alquenos con 3-8 átomos de carbono, particularmente propileno y/o butileno-1, que tiene una densidad de 0,930-0,970, un índice de fusión de como máximo 5, una distribución de tamaños de partícula de 50 a 2000 micras, o comprendida entre éstos, una porosidad de como máximo 0,15 cm³/g, un área superficial BET de como máximo 1 m²/g, y un contenido de parafina de como máximo 1% en peso.

Con objeto de conseguir una distribución de cloro más o menos estadística, la cloración tendrá que llevarse a cabo, al menos en parte, por encima del punto de fusión

cristalino del polímero de etileno. Para evitar la aglomeración y alteración del color es necesario clorar primero parcialmente por debajo del punto de fusión cristalino. Después que ha tenido lugar una cloración suficiente por debajo del punto de fusión cristalino, se continúa la cloración por encima del punto de fusión cristalino del polietileno. Esto puede realizarse también de tal manera que la cloración se comience a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada y que la temperatura se eleve gradualmente hasta por encima del punto de fusión cristalino. Por experimentación se puede establecer fácilmente para cada polímero de etileno a clorar a qué velocidad de elevación de temperatura se obtiene un producto clorado que tiene las propiedades óptimas. Si la temperatura se eleva demasiado lentamente, el cloropolietileno obtenido será demasiado duro y demasiado quebradizo. En el caso de que la temperatura se eleve con excesiva rapidez, se producirán sinterización y/o alteración del color. Asimismo, si la cloración se lleva a cabo a dos temperaturas definidas y, después de la primera etapa, se eleva rápidamente la temperatura hasta la temperatura de cloración de la segunda etapa, el período de cloración requerido en la primera etapa puede determinarse fácilmente mediante experimentos. El período de cloración en la primera etapa o el contenido de cloro a alcanzar en la primera etapa de

cloración no pueden indicarse en general, ya que este período o, respectivamente, este contenido de cloro, depende de cierto número de factores, particularmente de la temperatura de cloración en la primera etapa, el área superficial BET, el tamaño de partícula, y el contenido de parafina del polímero de etileno, la presión de cloro, etcétera. No obstante, aquí se aplica lo mismo que en el caso de una elevación uniforme de la temperatura. La cloración por debajo del punto de fusión cristalino tiene que continuarse durante tanto tiempo, o respectivamente hasta alcanzar un contenido de cloro tal que no se produzca sinterización y/o alteración alguna del color durante la cloración siguiente.

Se entenderá que el término "contenido de parafina" significa en esta memoria la fracción del polietileno que es soluble en hexano hirviente. El contenido de parafina se determina por extracción del polietileno en un aparato de extracción, por ejemplo un Soxhlet, con hexano a ebullición.

El índice de fusión se determina de acuerdo con ASTM D-1238, condición E, y es el número de gramos de polietileno extruidos, en 10 minutos y en condiciones típicas a través de un capilar típico.

La distribución de tamaños de partícula se determina por análisis de tamizado. Las partículas son más pe-

queñas que 50 micras en proporción menor que 1% en peso y
mayores que 2000 micras en proporción menor que 1% en pe-
so. Con preferencia, la distribución de tamaños de partícu-
la está completamente dentro de los límites de 50 y 2000
5 micras. Una distribución estrecha, por ejemplo 90% o más
dentro de un intervalo de 500 micras o inferiores, se pre-
fiere a una distribución ancha, por ejemplo una que cubra
prácticamente todo el intervalo de 50-2000 micras. La dis-
tribución de tamaños de partícula está comprendida, prefe-
10 riblemente, entre 50 y 700 micras. Estudios con referencias
bibliográficas acerca de tamaños de partícula y distribu-
ciones de tamaños de partícula se presentan en la "Enzyklo-
pädie der technischen Chemie" (Enciclopedia de Química In-
dustrial), de Ullmann, 3ª edición, Volumen II/1, págs.
15 747 y siguientes, y en la "Encyclopedia of Chemical Tech-
nology" (Enciclopedia de Tecnología Química), de Kirk-Othmer,
2ª edición, volumen 18, págs. 310-324.

La porosidad se determina de acuerdo con el méto-
do de penetración de mercurio. En Helv. Chim. Acta 42,
20 2103 (1959), Guyer, Böhlen y Guyer dan una descripción de
aparatos para medir la porosidad de acuerdo con este méto-
do. Para una explicación general de la teoría de este mé-
todo se hace referencia a L.A. de Wit y J.J.F. Scholten,
Journal of Catalysis 36, 36-47 (1975).

25 La denominada área superficial BET se determina

de acuerdo con el método descrito en J. Am. Soc. 60 (1938) 309 por Brunauer, Emmet y Teller.

5 Se encontró que por lo que se refiere a los polímeros de etileno definidos arriba se refiere, podrían eliminarse las desventajas indicadas hasta aquí relacionadas con la cloración de los polímeros de etileno en masa. Se supone que, aunque esto no debe considerarse como afirmación con carácter ligante, el contenido de parafina es al menos corresponsable de la aparición de la sinterización. Unicamente si el contenido de parafina asciende a como máximo 1% en peso parece ser realmente que tales fenómenos de sinterización indeseables no se presentan o lo hacen sólo en un grado ligero.

10 Se presume también que, aunque esto no debe considerarse tampoco como afirmación con carácter ligante, la baja porosidad y la pequeña área superficial BET son de importancia porque en el caso de una pequeña área superficial la reacción de cloración, que permanece limitada a dicha pequeña área superficial, puede avanzar menos que en el caso de la cloración de la misma cantidad en peso de polímero de etileno que tenga una gran área superficial. Se presume también que las moléculas de polietileno que constituyen el área superficial BET llegan a clorarse intensamente y que las moléculas del polímero altamente cloradas tienen una temperatura de transición vítrea elevada,

como resultado de lo cual se introducen propiedades indeseables en mayor o menor grado en proporción a la cantidad de polímero de etileno altamente clorado.

5 La cloración de una pequeña área superficial BET a temperaturas inferiores al punto de fusión cristalino en la primera fase hace que se formen sólo cantidades relativamente pequeñas de polímero de etileno altamente clorado. Además, la capa que puede formarse de esta manera puede ser todavía bastante delgada cuando se cambia a condiciones de 10 cloración por encima del punto de fusión cristalino. Esto es probablemente resultado del bajo contenido de parafina. Con contenidos mayores de parafina, dicha parafina, que funde ya a 40-70°C, atacará y/o disolverá fácilmente una película delgada de cloropolietileno y causará así que las 15 partículas del polímero de etileno se aglomeren y/o lleguen a sufrir alteraciones de color porque en tal caso se hace posible un desarrollo excesivamente rápido de la cloración.

20 Las cloraciones de acuerdo con la invención se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 15° y 160°C y a presiones parciales de cloro de 0,1 a 10 atmósferas absolutas. En la primera etapa, esto es, por debajo del punto de fusión cristalino, la cloración tiene lugar a temperaturas de 25-105°, preferiblemente de 75-100°C. 25 En la segunda etapa, esto es, por encima del punto de fu-

sión cristalino, la cloración tiene lugar a temperaturas de 110-150°C, preferiblemente de 135-150°C. El cloro puede diluirse con gases inertes, como nitrógeno, cloruro de hidrógeno, vapor de agua, gases raros, etc.

5 De acuerdo con el presente procedimiento, se puede preparar cloropolietileno con contenidos de cloro diferentes, generalmente de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 10% en peso a 50%. Más particularmente, se prepara cloropolietileno con 30 a 48% en peso de cloro.

10 Las diferencias en propiedades entre el cloropolietileno con una distribución de cloro estadística y con una distribución de cloro no estadística son conocidas y se han mencionado arriba. Una propiedad física perfectamente determinable, que está correlacionada con estas diferencias
15 de propiedades, es la denominada temperatura de transición de segundo orden o temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición de segundo orden puede determinarse representando gráficamente, por ejemplo, la rigidez en función de la temperatura. Al alcanzarse la temperatura de transición de segundo orden, la rigidez disminuye
20 bruscamente hasta valores muy pequeños o hasta cero. Sin embargo, se retiene la resistencia a la tracción, es decir que no se alcanza el punto de fusión, o temperatura para la cual la resistencia a la tracción se anula. La flexibilidad de los cloropolietilenos es mayor a medida que la
25

temperatura de transición vítrea es más baja.

5 Para la preparación del cloropolietileno se requiere partir de polímeros de etileno que tengan un peso molecular elevado a fin de conseguir una gran tenacidad y otras propiedades valiosas. Por consiguiente, el índice de fusión debería ascender a como máximo 5, preferiblemente a 1,0 como máximo.

10 Varios de los tipos comercialmente asequibles de polietileno de alta densidad en polvo tienen un contenido de parafina mayor que 1% en peso.

15 Por una elección adecuada del catalizador, se puede preparar un polietileno que tenga un contenido de parafina de como máximo 1% en peso. Muchos productos comerciales tienen una porosidad baja, aunque el contenido de parafina no asciende invariablemente a 1% en peso como máximo en tal caso. Si es necesario, el contenido de parafina puede reducirse por extracción con un disolvente hidrocarburado, tal como hexano, heptano, o gasolina de intervalo de ebullición bajo. Económicamente, es más ventajoso partir de un polietileno que tenga una porosidad baja y un contenido de parafina pequeño. Como se deduce de los ejemplos, tipos de esta clase son comercialmente asequibles.

20 La porosidad asciende a $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ como máximo y, preferiblemente, es menor que $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que

el área superficial BET, que puede ascender a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ como máximo, asciende preferiblemente a $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ como mínimo.

5 La cloración se puede llevar a cabo en un lecho fluidizado, un lecho móvil, un reactor horizontal con agitador, un tambor rotativo u otros dispositivos conocidos como tales para la reacción entre gases y sólidos. Con objeto de obtener un producto clorado homogéneamente, el polvo de polímero de etileno tiene que mezclarse continuamente para asegurar un suministro uniforme de cloro y una
10 descarga uniforme de cloruro de hidrógeno. Si se requiere, la cloración puede llevarse a cabo en presencia de iniciadores formadores de radicales y/o de radiación, pero esto no es necesario generalmente. La radiación de formación de radicales, en general, es ligera, teniendo una longitud de
15 onda de $3000\text{--}4500 \text{ \AA}$. Iniciadores adecuados formadores de radicales son: peróxidos e hidroperóxidos, por ejemplo peróxido de benzoílo, peroxidicarbonato de diisopropilo, hidroperóxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de lauroílo, y análogos, así como compuestos azoicos, en particular los que tienen un grupo nitrilo en un átomo de
20 carbono que está en posición alfa respecto a un átomo de nitrógeno azoico, como dimetil y dietil α, α' -azodiisobutironitrilo y α, α' -azobis(α, γ -dimetilvaleronitrilo). Asimismo, otros iniciadores conocidos como tales pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención.
25

El calor de reacción puede eliminarse de diferentes maneras conocidas como tales, por ejemplo por medio de corrientes de gas, enfriamiento por las paredes o mediante elementos de enfriamiento instalados en el reactor, llevándose entonces a cabo la cloración en condiciones prácticamente secas. El calor de reacción puede eliminarse también, con ventajas particulares, por evaporación de agua, de cloro líquido, o de otros líquidos inertes pulverizados o atomizados en el reactor. Preferiblemente, se utiliza como medio de enfriamiento agua, la cual se puede añadir al comienzo en una cantidad que es como máximo igual al polvo de polietileno.

De importancia particular son los polietilenos clorados que tienen un contenido de cloro de 25-50% en peso y una cristalinidad menor que 2%. Los polietilenos clorados de esta clase han encontrado ya una diversidad de aplicaciones valiosas. Se combinan bien con la mayoría de los plásticos y pueden mezclarse ventajosamente con, por ejemplo, PVC, polietileno, ABS, cauchos EPDM, poliestireno, SAN, a fin de mejorar la resistencia al impacto, la flexibilidad y la susceptibilidad de transformación, para impartir a los plásticos propiedades de resistencia a la llama, o para exaltar éstas, mejorar la resistencia a los aceites, etc. Aquéllos son particularmente adecuados para mejorar la resistencia al impacto del policloruro de vinilo, para

uso como película, revestimiento de cables y perfiles flexibles.

La invención se ilustra además por los ejemplos siguientes, sin estar, no obstante, limitada por ellos.

5 Ejemplos 1 a 6 inclusive

10 | 200 g de polvo de polietileno seco se transfirieron a un reactor de vidrio Pyrex dispuesto horizontalmente (capacidad 4 litros, diámetro interior 13 cm, espesor de pared 3 mm), provisto de tabiques de separación con 28 rebordes interiores de aproximadamente 1/2 cm de profundidad, una entrada y salida de gases, y un termopar (de cromo-alúmel con guarda protectora de vidrio).

15 A través de un aparato Eurotherm, se conectó el termopar a 4 lámparas de calentamiento infrarrojo de 250 vatios (de marca Philips) dispuestas en el exterior del reactor, y a un registrador automático (de marca Servogor) en el que podía registrarse la temperatura existente en el reactor. Por medio de una cinta motriz, el reactor se hizo girar en la atmósfera libre (temperatura aproximada, 22°C) con ayuda de un motor, a una velocidad constante de 40 rpm (revoluciones por minuto). El contenido del reactor se liberó de oxígeno haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco y puro de 100 litros/hora a través del reactor durante 30 minutos.

25 A continuación se reemplazó la corriente de ni-

trógeno por una corriente de cloro gaseoso seco de 100
litros/hora, mientras que el sistema de calentamiento se
puso en marcha simultáneamente. Con paso continuo de la
corriente de cloro y rotación a 40 rpm, el contenido del
5 reactor se calentó en 10 minutos desde aproximadamente 22°C
hasta 125°C, después de lo cual la temperatura se mantuvo
a 125 ± 2°C durante aproximadamente 10 minutos más por me-
dio del sistema de calentamiento controlado automáticamen-
te y, en caso necesario, con enfriamiento adicional de la
10 pared del reactor con aire a presión aproximadamente a
20°C.

Los gases salientes del reactor se absorben en
una solución al 30% en peso de hidróxido de sodio en agua.
El cloro no convertido y el cloruro de hidrógeno formado
15 durante la cloración se fijaron en dicha solución.

Después de este período de reacción a 125°C, se
desconectó el sistema de calentamiento y la corriente de
cloro se reemplazó por una corriente de nitrógeno de 100
litros/hora, la cual se hizo pasar a través del reactor
20 durante 1 hora para separar el ácido clorhídrico y el cloro
no convertido del polímero. La masa de polímero clorado se
separó luego cuantitativamente del reactor, se pesó (peso
G) y se tamizó a continuación a través de un tamiz que te-
nía una abertura de malla de 1000 micras. Finalmente, se
25 determinó el peso de la cantidad de polímero que no podía

pasar a través de las aberturas del tamiz (peso g). A partir de estos datos se calculó el porcentaje de sinterización: % de sinterización = $\frac{g}{G} \times 100\%$.

5 Los tipos de polietileno siguientes se cloraron de esta manera.

10 Polietileno A: Un polietileno de alta densidad, que no está asequible comercialmente, que tiene un índice de fusión de 0,02 g/10 min; una distribución de tamaños de partícula de 100-600 micras; una porosidad de 0,085 cm³/g; un área superficial BET de 0,5 m²/g, y un punto de fusión cristalino de 110°C. El contenido de parafina, que se determinó por extracción durante 48 horas del polvo de polietileno con n-hexano en un aparato de extracción ascendía a 3% en peso. La densidad era 0,9468 g/cm³.

15 Polietileno B: Hostalen GM 7745 P, un polvo de polietileno de Hoechst, que tiene un índice de fusión de 0,11 g/10 min; una distribución de tamaños de partícula de 100-600 micras; una porosidad de 0,04 cm³/g; un área superficial BET menor o igual que 0,1 m²/g, y un punto de fusión cristalino de 107°C. El contenido de parafina es 2,8% en peso.

20 Polietileno C: Hostalen GF 7660 P, también un polvo de polietileno de Hoechst, que tiene un índice de fusión de 0,35 g/10 min; una distribución de tamaños de partícula de 100-600 micras; una porosidad de 0,02 cm³/g;

un área superficial BET menor o igual que $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, y un punto de fusión cristalino de aproximadamente 108°C ; el contenido de parafina es $1,0\%$ en peso.

5 Polietileno D: Como el polietileno B, con la salvedad de que el contenido de parafina había disminuido a $0,8\%$ en peso por extracción con h-hexano.

Polietileno E: Como el polietileno C, con la salvedad de que el contenido de parafina se había reducido a 0% por extracción con h-hexano.

10 Polietileno F: Un polvo de polietileno obtenido por trituración de pastillas de Stamydan-9800 (un polietileno DSM) que tiene un índice de fusión de $0,30 \text{ g}/10 \text{ min}$; una distribución de tamaños de partícula de $175\text{-}250$ micras; una porosidad de $0,038 \text{ cm}^3/\text{g}$; un área superficial BET menor o igual que $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, y un contenido de parafina menor o igual que $0,1\%$ en peso. El punto de fusión cristalino era 112°C , y la densidad ascendía a $0,958 \text{ g}/\text{cm}^3$. Los resultados de la cloración, en particular del producto tamizado a través de un tamiz de 1000 micras, se presentan en la tabla I.

15

20

25

Tabla I

Ejemplo de PE	Código de PE	Contenido de parafina en el PE antes de la cloración, % peso	% de sinterización después de la cloración	Descripción de la masa de polímero sinterizado	Descripción del polvo de polímero no sinterizado
1	A	3,0	Aproximadamente 100	Masa coagulada con partes carbonizadas	-
2	B	2,8	Aproximadamente 100	Masa coagulada con partes carbonizadas	-
3	C	1,0	Aproximadamente 3	Unos pocos grupos pequeños con núcleos pequeños	Polvo blanco que fluye libremente y que tiene una distribución de tamaños de partícula de 100-600 micras y un contenido de cloro de 12,8%.
4	D	0,8	0	No se produjo sinterización	Polvo blanco, que fluye libremente, que tiene una distribución de tamaños de partícula de 100-600 micras y un contenido de cloro de 14,5%.
5	E	0	0	No se produjo sinterización	Polvo blanco que fluye libremente y que tiene una distribución de tamaños de partícula de 100-600 micras y un contenido de cloro de 14,1%.

Tabla I (cont.)

Ejemplo	Código de PE	Contenido de parafina en el PE antes de la cloración, % peso	% de sinterización después de la cloración	Descripción de la masa de polímero sinterizado	Descripción del polvo de polímero no sinterizado
6	F	< 0,1	0	No se produjo sinterización	Polvo blanco que fluye libremente, que tiene una distribución de tamaños de partícula de 175-250 micras y un contenido de cloro de 15,1% en peso.

Estos resultados demuestran que los polvos de polietileno de alta densidad con un área superficial externa baja pueden clorarse en masa sin problemas de sinterización o, con escasos problemas de esta índole únicamente, incluso a temperaturas superiores al punto de fusión cristalino, con tal que el contenido de parafina de los polvos de PE ascienda a $\leq 1\%$ en peso. Para contenidos de parafina más altos, se presentan problemas de sinterización graves.

10 Ejemplos comparativos 7 a 14 inclusive

De un modo similar al de los ejemplos 1 a 6, se sometió a cloración un polvo de polietileno, que tenía un índice de fusión de 0,30 dg/min, una distribución de tamaños de partícula de más de 90% comprendido entre 50 y 300 micras, es decir con menos de 5% menor que 50 micras o, respectivamente, mayor que 300 micras, una porosidad de 0,243 cm³/g, un área superficial BET de 2,1 m²/g, un punto de fusión cristalino de 110°C, un contenido de parafina menor que 0,1% en peso, y una densidad de 0,958 g/cm³, con la salvedad de que la temperatura se elevó lentamente desde 25 a 100°C.

Se estableció mediante experimentos el régimen de calentamiento para el cual exactamente no se producían fenómenos de alteración del color y/o de aglomeración.

25 Cuando se alcanzó la temperatura de 100°C, se alcanzó al

mismo tiempo un contenido de cloro de aproximadamente 17% en peso. El contenido se hizo más alto para regímenes de calentamiento más bajos. A continuación, la temperatura se elevó a 125°C en 3 a 4 minutos, y la cloración se llevó a cabo hasta diversos contenidos finales de cloro. Se determinaron el contenido de cloro y la flexibilidad del polietileno clorado. La determinación de la flexibilidad se realizó homogeneizando el polvo de cloropolietileno con 1% en peso de Irgastab T9^{m)} sobre un rodillo de plástico, después de lo cual se prepararon pequeñas varillas de ensayo. Estas varillas de ensayo se sometieron al ensayo de torsión de Clash y Berg. Se determinó la temperatura a la cual se encontró un módulo de torsión de 700 kg/cm² para la varilla de ensayo (el denominado valor G-700). Este valor G-700 es una buena medida de la flexibilidad del cloropolietileno. Para valores G-700 inferiores a 0°C puede asignarse la calificación "flexibilidad excelente". Los valores G-700 superiores a +10°C tienen que considerarse como de flexibilidad insuficiente.

Al mismo tiempo, se determinó la efectividad del cloropolietileno como agente para mejorar la resistencia al impacto del PVC. A este fin, 15 partes en peso de cloropolietileno, 85 partes en peso de Varlan 6600 (un tipo de PVC que tiene un valor K de 66, comercializado por DSM), y 1 parte en peso de Irgastab T9 se homogeneizaron sobre

m) Irgastab T9 es comercializado por Ciga-Geigy y está constituido principalmente por maleinato de dibutilestaño.

un rodillo. A partir de las hojas laminadas se prepararon pequeñas planchas de ensayo, cuya resistencia al impacto (valor de Izod) se determinó a 20°C y a 0°C. Los resultados de las determinaciones se presentan en la Tabla II:

5

Tabla II

Ejemplo	Contenido de cloro en el cloropolietileno (% en peso de Cl)	G-700 (°C)	Izod (kg/cm ²)	
			a 20°C	a 0°C
7	23,3	+19	5,4	3,3
10 8	24,9	+24	4,2	3,1
9	28,3	+22	5,2	3,7
10 10	30,6	+29	4,6	3,4
11	33,1	+38	5,0	2,9
12	40,4	+33	4,8	3,6
15 13	41,0	+34	5,9	3,8
14	41,9	+16	9,7	4,1

20

Esto demuestra que la cloración en masa del polvo de polietileno de alta densidad que tiene un gran área superficial externa conduce a un cloropolietileno que tiene una flexibilidad insuficiente y una efectividad baja como agente para mejorar la resistencia al impacto del PVC.

25

Ejemplos 15 a 23 inclusive

5 De un modo similar al descrito en los ejemplos 1 a 6 se sometieron a cloración polvo de polietileno A, o respectivamente polvo de polietileno F, liberados de para fina, hasta alcanzar diversos contenidos finales de cloro. El reactor y su contenido, sin embargo, se calentaron en 15 minutos desde 22°C a 140°C y, adicionalmente, tuvo lugar la cloración a 140°C ± 2°C hasta los distintos contenidos de cloro.

10 En ninguna de las cloraciones se experimentaron problemas de sinterización (porcentaje de sinterización, cero). Los productos finales obtenidos eran polvos blancos que fluían libremente. De una manera similar a la descrita en los ejemplos 7 a 14 inclusive, se determinaron el contenido de cloro; la flexibilidad, expresada como el valor G-700, y la efectividad como agente para mejorar la resistencia al impacto del PVC (expresada como el valor de Izod a 20°C, o respectivamente a 0°C. Los resultados se presentan en la tabla III.

20

25

TABLA III

Ejemplo	Polvo de PE	Contenido de cloro en el cloropolietileno (% en peso de Cl)	G-700 (°C)	Izod (kg/cm ²)		
				a 20°C	a 0°C	
5						
15	A, exento de parafina	32,4	0	22	12,0	
10	16	A, exento de parafina	37,1	-7	> 120	19,0
	17	A, exento de parafina	39,2	-2	> 120	16,0
15	18	A, exento de parafina	42,1	-2	> 120	17,0
	19	F	31,9	-7,5	81	10
	20	F	32,7	-2,5	85	11
	21	F	36,2	-12	94	10
20	22	F	36,9	-6	92	8
	23	F	39,7	-5,5	91	8

25 Estos resultados demuestran que la cloración en masa de polvos de polietileno de baja presión que tiene un área superficial externa pequeña conduce a productos con una flexibilidad excelente y a una excelente efectividad como agentes para mejorar la resistencia al impacto del PVC.

REIVINDICACIONES

- 5 1ª.- Un procedimiento para clorar polímeros de etileno en el que se hace que el cloro, en ausencia de di solventes y/o agentes de suspensión, actúe sobre un polí mero de etileno sólido finamente dividido, caracterizándose este procedimiento por el hecho de que un polímero de etileno, en el que puede haberse copolimerizado como
- 10 máximo 5% en moles de uno o más 1-alquenos con 3-8 átomos de carbono, en particular propileno y/o butileno-1, que tiene una densidad de 0,930-0,970, un índice de fusión de 5 como máximo, una distribución de tamaños de partícula

de 50 a 2000 micras, o comprendida entre éstas, una porosidad de como máximo 0,15 cm²/g, un área superficial BET de 1 m²/g como máximo, y un contenido de parafina de 1% en peso como máximo, se somete a cloración de una manera conocida per se.

5

2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que en una primera etapa la cloración se lleva a cabo por debajo del punto de fusión cristalino y en una segunda etapa por encima del punto de fusión cristalino del polietileno.

10

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a-2^a, caracterizado por el hecho de que la cloración se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15 y 160°C.

15

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado por el hecho de que la cloración se lleva a cabo a una presión de cloro de 0,1-10 kg/cm².

20

5^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2^a-4^a, caracterizado por el hecho de que en la primera etapa la cloración se efectúa a temperaturas de 25-105°C.

25

6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5^a, caracterizado por el hecho de que en la primera etapa la cloración se efectúa a 75-100°C.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2^a-6^a, caracterizado por el hecho de que en la segunda etapa la cloración se efectúa a 110^o-150^oC.

5 8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7^a, caracterizado por el hecho de que en la segunda etapa la cloración se lleva a cabo a 135-150^oC.

10 9^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a-8^a, caracterizado por el hecho de que se somete a cloración un polietileno que tiene un índice de fusión de 1,0 como máximo.

10^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a-9^a, caracterizado por el hecho de que se somete a cloración un polietileno que tiene una porosidad de 0,10 cm³/g como máximo.

15 11^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a-10^a, caracterizado por el hecho de que se somete a cloración un polietileno que tiene un área superficial BET de 0,1 m²/g como mínimo.

20 12^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a -11^a, caracterizado por el hecho de que el polietileno se mezcla continuamente.

25 13^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a - 12^a, caracterizado por el hecho de que agua, cloro líquido, u otros líquidos inertes se pulverizan o atomizan en el reactor en el cual se lleva a cabo la

cloración.

5 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-12ª, caracterizado por el hecho de que se somete a cloración polietileno mezclado con una cantidad en peso de agua idéntica, como máximo.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª-14ª, caracterizado por el hecho de que se prepara un cloropolietileno con 5-70% en peso de cloro.

10 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, caracterizado por el hecho de que se prepara un cloropolietileno con 25-50% en peso de cloro.

17ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA CLORAR POLIMEROS DE ETILENO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11.FEB.1978

Alberto de Eizaburu
P. A. Por Poder.