

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 882.450

Plastifiants.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 29 mai 1942, à 16<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.Délivré le 1<sup>er</sup> mars 1943. — Publié le 2 juin 1943.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 2 avril 1941. — Déclaration du déposant.)

La Demanderesse a trouvé que les produits de chloruration d'hydrocarbures aliphatiques ou cyclo-aliphatiques, saturés ou non saturés, à chaîne droite ou peu ramifiée et qui comportent au moins 8 atomes de carbone sont utilisables avec avantage comme plastifiants pour les substances naturelles et synthétiques à degré de polymérisation élevé.

On peut obtenir les produits faisant l'objet de la présente invention par chloruration des hydrocarbures définis ci-dessus. Comme matières premières on choisira principalement au point de vue industriel des mélanges, tels que ceux d'hydrocarbures aliphatiques peu ramifiés et d'origine naturelle, par exemple des mélanges tirés de pétroles pansylvaniens ou roumains, ainsi que leurs produits de raffinage ou d'hydrogénation. De plus on peut utiliser comme matières premières les hydrocarbures qui s'obtiennent lors de l'hydrogénation du charbon. Conviennent en particulier les mélanges d'hydrocarbures qui se forment lors de l'hydrogénation des oxydes du carbone, à la pression ordinaire ou à une pression plus élevée et, avant tout, les fractions qui distillent à une température comprise entre 200° et 350°, la paraffine brute et les paraffines dures.

On peut effectuer la chloruration à la température ordinaire ou à une température plus élevée, le cas échéant, dans des solvants résistant au chlore. Dans certains cas il y a avantage à utiliser des catalyseurs. Dans d'autres cas il peut convenir d'opérer par le procédé de la photo-chloruration. Le traitement ultérieur des produits de chloruration s'effectue de la manière usuelle par exemple en éliminant l'excès d'acide chlorhydrique, de préférence sous une pression réduite, et en opérant ensuite un traitement par des alcalis aqueux, par exemple par une solution de carbonate de sodium ou d'hydroxyde de sodium.

Suivant le degré de chloruration, les produits de chloruration s'échelonnent depuis des huiles fluides jusqu'à des huiles très visqueuses. Si l'on chlore par exemple la fraction d'hydrocarbure citée ci-dessus et qui distille entre 200 et 350° (fraction préparée par hydrogénation d'oxyde de carbone et ayant une densité de 0,79) jusqu'à une teneur en chlore de 30 à 40 %, la densité s'élève à 1,0-1,1. On obtient un liquide huileux d'une viscosité  $\eta = 50-200$  centipoises à 20°. Si la chloruration est poussée jusqu'à l'obtention d'une teneur en chlore de 60 % il se forme une huile très visqueuse dont la densité est de 1,4 60

Prix du fascicule : 13 francs.

et la viscosité  $\eta = 500$  centipoises à 80°.

Il y a avantage à ajouter au produit de chloruration des quantités minimales de dérivés d'oxyde d'éthylène peu volatils et solubles dans ce produit; ces dérivés servent de stabilisateurs. Comme stabilisateurs on citera, à titre d'exemple, les oxydes de phénoxypropène et de butyle-phénoxypropène.

Les hydrocarbures chlorés qu'on vient de décrire constituent des adjuvants précieux dans l'industrie des laques, des matières plastiques et des adhésifs. Ils se distinguent par leur volatilité particulièrement faible, leur bonne résistance à la lumière et leur stabilité; ils présentent une vaste compatibilité avec les liants, avec d'autres émoullissants et avec les résines naturelles et artificielles. A l'encontre des polymères vinyliques, tels que le polystyrène, l'acétate de polyvinyle et le chlorure de polyvinyle, les produits de chloruration préparés à partir de caoutchouc naturel ou synthétique, ainsi que les éthers cellulés, la compatibilité quantitative croît au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en chlore des hydrocarbures chlorés. C'est ainsi que les hydrocarbures chlorés renfermant environ 60 % de chlore accusent à l'égard des liants précités une tolérance quantitative qui dépasse de beaucoup l'étendue requise en pratique.

L'incorporation des plastifiants s'effectue de la manière usuelle. On peut, par exemple, incorporer les produits de chloruration à des dispersions aqueuses d'acétate de polyvinyle de la façon suivante: on dilue un peu les produits de chloruration avec de l'alcool ou du méthanol et on les incorpore ensuite aux dispersions à l'aide d'un agitateur à grande vitesse. Outre les produits de chloruration on peut utiliser simultanément d'autres plastifiants usuels, tels que des éthers-sels de l'acide phtalique, etc. Les dispersions plastifiées d'acétate de polyvinyle conviennent particulièrement bien à la préparation de cuir artificiel (à partir de cuir déchiqueté et de résines synthétiques) parce qu'elles augmentent la résistance à l'eau des produits finis lorsqu'elles possèdent une teneur élevée en produits de chloruration.

Les pellicules et les matières plastiques

préparées à l'aide des hydrocarbures chlorés qu'on vient de décrire possèdent des propriétés mécaniques excellentes, une très grande résistance au froid et, pour partie, ce qui intéresse l'industrie des laques, une aptitude excellente à adhérer à leur support.

*Exemple 1.* — On obtient un enduit ou vernis en mélangeant les constituants suivants:

15 parties en poids de nitrocellulose contenant 35 % de butanol servant d'humectant;	65
4 parties en poids de résine de colophane et d'acide maléique;	
2 parties en poids de phosphate tricrésylique;	
6 parties en poids d'hydrocarbure chloré contenant 40 % de chlore;	70
13 parties en poids d'acétate de méthyle;	
15 parties en poids d'acétate d'éthyle;	
15 parties en poids d'acétate de butyle;	75
5 parties en poids de butanol et	
25 parties en poids de toluène.	

On peut préparer l'hydrocarbure chloré de la manière suivante: on prend un mélange d'hydrocarbures qui bout entre 240 et 360° et qu'on obtient lors de l'hydrogénation catalytique des oxydes du carbone à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. On chlorure ce mélange et pendant cette opération la température s'élève à 90-100°. On continue à chlorer à cette température jusqu'à ce qu'on atteigne une densité de 1,07 (60°). On agite le produit de réaction avec une solution de carbonate de sodium pendant 3 heures à 70-80° et ensuite on le lave à l'eau jusqu'à ce qu'il soit neutre. Après séchage du produit de réaction, on obtient une huile légèrement jaune ayant une densité de 1,1 (20°), une viscosité d'environ 120 centipoises et une teneur en chlore de 40 %. Afin d'améliorer la stabilité du chlore on peut additionner le produit de 0,4 % d'oxyde de phénoxypropène.

D'une manière similaire on peut préparer les laques suivantes:

*Exemple 2.* — Vernis pour câbles:  
12 parties en poids d'acéto-butyraté de cellulose;

- 12 parties en poids d'hydrocarbure chloré contenant 62 % de chlore et préparable suivant l'exemple 1;
- 3 parties en poids de phosphate de tributyle;
- 3 parties en poids de phosphate d'éthyle chloré et
- 70 parties en poids d'un mélange d'acétate de méthyle, d'acétate d'éthyle et de méthanol dans la proportion de 2:1:1.

*Exemple 3.* — Vernis ou enduit résistant aux produits chimiques :

- 20 parties en poids de caoutchouc chloré;
- 10 parties en poids d'hydrocarbure chloré contenant 66 % de chlore et préparé suivant l'exemple 1;
- 70 parties en poids de toluène et de xylène dans la proportion de 1:1 et
- 15 parties en poids de blanc de titane extra T ou de rouge d'oxyde de fer 140 F.

*Exemple 4.* — Laque couvrante :

- 15 parties en poids d'un produit de copolymérisation préparé à partir d'environ 70 parties en poids de chlorure de vinyle et d'environ 30 parties en poids d'éther vinylisobutyllic;
- 10 parties en poids de résine de cyclohexanone;
- 5 parties en poids d'hydrocarbure chloré contenant 66 % de chlore et préparable suivant l'exemple 1;
- 70 parties en poids de xylène et d'acétate d'éthyle dans la proportion de 1:1 et
- 15 parties en poids de blanc de titane extra T ou de rouge d'oxyde de fer 140 F.

*Exemple 5.* — Laque couvrante d'une bonne résistance à la lumière et d'une très bonne adhérence :

- 15 parties en poids de nitrocellulose contenant 25 % de butanol comme humectant;
- 5 parties en poids de résine d'alkyde;
- 8 parties en poids d'hydrocarbure chloré contenant 66 % de chlore et préparable suivant l'exemple 1;
- 2 parties en poids de phtalate de dibutyle;

- 5 parties en poids de butanol;
- 10 parties en poids d'alcool;
- 10 parties en poids d'acétate d'éthyle;
- 15 parties en poids d'acétate de butyle;
- 5 parties en poids d'acétate de méthyleglycol;
- 20 parties en poids de xylène et
- 15 parties en poids de blanc de titane 60 extra T ou de rouge d'oxyde de fer 140 F.

*Exemple 6.* — On dissout 100 parties en poids d'acétate de polyvinyle ayant un coefficient K de 50 dans un mélange par parties égales d'acétate d'éthyle et d'alcool de manière à obtenir une solution à environ 50 %. On ajoute à cette solution 55 parties d'un produit de chloruration ayant une teneur en chlore d'environ 60 % et préparable suivant l'exemple 1. Le produit convient en particulier au collage du cuir sur cuir, du cuir sur bois, du tissu sur cuir et métaux, etc.

*Exemple 7.* — On mélange 100 parties d'une dispersion aqueuse à 50 % d'acétate de polyvinyle avec 18 parties d'un produit de chloruration contenant 60 % de chlore et 10 parties d'un produit de chloruration contenant 40 % de chlore (on obtient ces deux produits de la façon indiquée dans l'exemple 1) en dissolvant les produits de chloruration dans un tiers de leur poids d'alcool et en incorporant la solution à la dispersion à l'aide d'un turbo-mélangeur.

Au séchage, la dispersion plastifiée fournit des pellicules très adhésives, molles et dilatables qui, après une exposition à l'eau pendant 24 heures, accusent une augmentation de poids de 6.7 %.

RÉSUMÉ :

1° L'utilisation de produits de chloruration d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques, saturés ou non saturés, à chaîne droite ou peu ramifiée et qui comportent au moins 8 atomes de carbone, en particulier de produits de chloruration des hydrocarbures qui se forment lors de l'hydrogénation du charbon ou des oxydes de carbone, comme plastifiants pour les produits à degré de polymérisation élevé, cette utilisation ayant lieu, le cas échéant, en

[882.450]

— 4 —

même temps que celle de dérivés d'oxyde  
d'éthylène à action stabilisante et solubles  
dans les produits de chloruration.

2° Les produits à degré de polymérisa-  
tion élevé contenant comme plastifiants les  
corps spécifiés sous 1°.

5

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMANGAUD juriste).