



PATENTE DE INVENCION

CASO 17-F

209360

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO DE TRIFLUORCLOROETILENO".

SOLICITANTES: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en: AKRON, Ohio (Estados Unidos de América).

Este invento se refiere a copolímeros nuevos que contienen principalmente trifluorcloroetileno, junto con cantidades pequeñas de cloruro de vinilo.

5. Con anterioridad se han preparado homopolímeros sencillos de trifluorcloroetileno que han tenido algún éxito comercial limitado, debido a su extremada resistencia térmica y química. Sin embargo, las propiedades de aplicación de estas resinas dejan mucho que desear, ya que estos cuerpos son de moldeo relativamente difícil, y solubles solamente en disolventes calientes. Desde luego puede espa-
- 10.



- rarse que la copolimerización de otros compuestos con el trifluorcloroetileno mejore las características de moldeo y la solubilidad de los polímeros, por lo menos en cuanto a la proporción de la cantidad de comonomero usado. Sin embargo, el empleo de comonomeros ha de esperarse también que reduzca en alto grado la resistencia térmica y química del polímero base de trifluorcloroetileno, dado que las cadenas polímeras se encontrarían sujetas a la debilidad de los segmentos más lábiles de las mismas. Por otra parte, ha de anticiparse que una cantidad desproporcionada del comonomero sería necesaria para conseguir cualquier mejora notable en las propiedades de fabricación de los polímeros, con lo cual se reducirían indebidamente las resistencias química y térmica. Análogamente, el trifluorcloroetileno es altamente selectivo en sus condiciones de polimerización y solamente se ha comprobado la eficiencia de copolimerización con él de relativamente pocos compuestos vinílicos.

- Consiguientemente, un objeto de este invento es proporcionar nuevas resinas partiendo del trifluorcloroetileno.

Otro objeto es proporcionar resinas tales que puedan fabricarse con relativa facilidad.

- Otro objeto es proporcionar resinas tales que sean solubles a la temperatura ambiente, por lo menos en algunos disolventes fácilmente asequibles.

- Otro objeto es proporcionar una resina dotada de las propiedades antes indicadas, combinadas con la resistencia térmica y química del homopolímero base de trifluorcloroetileno.

19 MAY.



Un nuevo objeto consiste en proporcionar copolímeros de trifluorcloroetileno con cloruro vinílico.

RESUMEN DEL INVENTO.

- De acuerdo con este invento, se consiguen los objetos anteriores y otros, en copolímeros de trifluorcloroetileno y cloruro vinílico que contengan de 75 a 95% de trifluorcloroetileno, y el resto de cloruro vinílico, con respecto al peso del copolímero. Estos copolímeros se ablandan y fluyen con facilidad a temperaturas elevadas y, por tanto, se adaptan admirablemente a todas las técnicas de moldeo. Las resinas son además solubles en ketona, y en disolventes estéricos y alifáticos clorados, para proporcionar soluciones susceptibles de usarse para revestimientos y para la obtención de películas de dichas resinas. A pesar de la presencia del cloruro de vinilo, los copolímeros conservan prácticamente sin alterar la resistencia característica al calor y a los productos químicos inorgánicos, de que goza el homopolímero base de trifluorcloroetileno. Los copolímeros se preparan sometiendo una mezcla de los monómeros que contenga de 75 a 95% en peso del trifluorcloroetileno a las condiciones de polimerización "libre de radicales". Con preferencia, dado que el cloruro de vinilo parece ser el comonomero que más rápidamente se polimeriza, este cuerpo se introduce primitivamente en la masa de polimerización en una proporción algo inferior a la deseada en el producto final, añadiéndose cantidades adicionales de cloruro de vinilo durante el período de reacción, a medida que dicho cuerpo va desapareciendo de la masa.

70. PROCESO DE COPOLIMERIZACION.

- El trifluorcloroetileno puede copolimerizarse con el cloruro de vinilo, de acuerdo con cualquiera de los procedimientos corrientes en la técnica de polimerización "de radicales libres" tales como la polimerización por emulsión, la polimerización por suspensión, la polimerización en solución y la polimerización másica. Se prefiere la polimerización por emulsión ya que esta técnica presenta los problemas menos complicados en cuanto a la recuperación y a la purificación del producto. La polimerización por emulsión se lleva a cabo emulsionando una parte de los monómeros en de 1 a 4 partes de agua, aproximadamente, con ayuda de un agente emulsionador que contenga grupos hidrocarburoados de 8 a 22 átomos de carbono enlazados a grupos polares solubilizantes, tales como sulfato de metal alcalino, grupos sulfonato, fosfato y fosfonato, y grupos hidroxilados, tales como grupos sulfatados parcialmente glicéridos. Entre los emulsionadores adecuados figuran los jabones grasos corrientes, tales como el oleato sódico, el estearato potásico, y las sales sódicas de los ácidos rosínicos (colofónicos), los alcohol sulfatos y sulfonatos de sodio, que contengan de 8 a 22 átomos de carbono; los sulfonatos sódicos de compuestos aromáticos y aromáticos alcoholados que contengan de 8 a 22 átomos de carbono; las sales sódicas de los esteres sulfosuccínicos y las sales sódicas de esteres de otros ácidos dicarboxílicos sulfonados y no saturados, tales como los ácidos aconítico, cítrico, itacónico, etc., siendo un producto comercial típico el di(2-etil-hexil) sulfosuccinato sódico; los glicéridos grasos parcialmente sulfatados; y los esteres y éteres grasos de los sacáridos
- 75.
- 80.
- 85.
- 90.
- 95.
- 100.



y disacáridos hidrogenados, tales como el estearato de haxitán y similares.

105. A la mezcla de reacción se le suministra un catalizador de liberación adecuado, de radicales libres, soluble en agua, pudiendo citarse como ejemplos del mismo el peróxido de hidrógeno, los persulfatos y perboratos de potasio, sodio o amonio, el peróxido de acstilo, los ácidos peracético y perbenzoico y similares. La mezcla de reacción puede contener también un sistema acelerador, tal como un
110. sistema redox que comprenda un metal versivalente y un agente reductor. Dado que los monómeros son gaseosos a temperaturas normales de polimerización, la reacción ha de realizarse bajo presión. En preparaciones en pequeña escala, para encerrar los cuerpos que reaccionan pueden usarse
115. bombonas de acero inoxidable o de otro metal no corrosivo. La agitación puede obtenerse sacudiendo la bombona entera. Las preparaciones en gran escala se realizan más convenientemente en autoclaves dotados de agitadores rotativos internos y de envolturas o serpentines adecuados para la calefacción y la refrigeración, para regular la temperatura
120. de la carga. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas del orden de 15 a 85°C. y corrientemente, se habrá desarrollado en grado económico dentro de 18 a 120 horas aproximadamente. Al terminar la reacción, los monómeros
125. que no hayan reaccionado pueden extraerse por insuflación dejando en el recipiente la mezcla de reacción de polimerización que, corrientemente, se encontrará en forma de un latex o mucílago extremadamente estable que puede usarse como tal para el revestimiento, el endurecimiento, etc., o
130. puede coagularse para obtener la resina copolímero en forma

19 MAY



pulverizada.

- La copolimerización puede realizarse también suspendiendo en agua los comonomeros mezclados en ausencia de agentes emulsionadores suficientes para formar una emulsión estable; o disolviendo los comonomeros en un disolvente inerte apropiado, o, sencillamente, mezclando los comonomeros. En todos estos últimos casos, la polimerización se provoca añadiendo un catalizador adecuado de radicales libres, con preferencia soluble en medios orgánicos, tal como el peróxido de benzilo, el peróxido de acetilo, el hidroperóxido de t-butilo, y similares. En el caso de polimerizaciones realizadas en solución, los disolventes preferidos serán los que sean relativamente inertes con respecto a los radicales libres, tales como los hidrocarburos fluorados, o fluoroclorados, del orden del diclorodifluoro metano; 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano; 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, y 2,3-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-buteno. Se comprenderá que las polimerizaciones anteriores han de realizarse a temperaturas del orden de 15 a 85°C. bajo una presión suficiente para conservar los monómeros en la fase líquida.

PROPIEDADES Y USOS DE LOS COPOLIMEROS.

- En comparación con los homopolímeros sencillos de trifluorcloroetileno, los copolímeros a que este invento se refiere se caracterizan por las ventajas simultáneas de:

- (a) Una solubilidad mejorada en proporciones desproporcionadas, y una fusibilidad de las mismas condiciones, con el empleo de cantidades relativamente pequeñas del comonomero subsidiario, cloruro de vinilo, y



(b) Una disminución enormemente pequeña de la resistencia al calor y a los productos químicos inorgánicos, en relación con las cantidades de cloruro de vinilo incorporadas a los copolímeros.

165. Así, la inclusión de 5 a 25% de cloruro vinílico solamente, convierte a los copolímeros de este invento en solubles a la temperatura ambiente en varios disolventes fácilmente asequibles, tales como la ciclohexanona, el tolueno, el acetato de butilo y el dicloruro de etileno,
170. mientras que el homopolímero base de trifluorocloroetileno no es soluble, a la temperatura ambiente, en ningún disolvente conocido. Los copolímeros de este invento funden a temperaturas ligeramente inferiores al punto de fusión del politrifluorocloroetileno y, lo que es especialmente ventajoso, dan lugar a materiales fundidos mucho más fluidos que los de politrifluorocloroetileno, y que aceptan con mayor facilidad y completamente la deformación de las operaciones de moldeo. Como complemento, en cuanto a la resistencia
175. térmica y química, queda muy poco afectada por la inclusión del cloruro de vinilo, a pesar de la conocida inestabilidad de los polímeros de éste, y de la suposición normal de que la estabilidad de los copolímeros se limitaría a la estabilidad de los enlaces más lábiles de las cadenas polímeras de los mismos, o sea de los enlaces de los residuos de cloruro de vinilo. Los copolímeros a que este invento se refiere, pueden moldearse, calandrarse o expulsarse a temperaturas comprendidas entre 150 y 250°C., para la obtención
180. de distintos artículos, tales como tuberías, y accesorios resistentes a los productos químicos y al calor; hojas o
185. planchas destinadas al embalaje o envoltura, delantales
- 190.



- resistentes a los productos químicos; revestimientos para equipo químico y telas, empaquetaduras, etc.; vasijas para laboratorios químicos y otros utensilios tales como cubos, cucharas, cazos, embudos, frascos, etc. y aparatos para utilizarse en medios corrosivos, tales como hélices de impulsión, tabiques de división, etc. Las resinas además, son solubles en el 20% o más de los disolventes antes citados, y las soluciones pueden emplearse para la obtención de películas que se secan y desprenden de la superficie de preparación, para usarse como películas autosustentadoras. Las soluciones pueden también revestir superficies metálicas o materiales textiles y secarse para formar capas resistentes a los productos químicos y al calor. Estas capas se adhieren perfectamente a la mayoría de las superficies sobre las cuales se secan y se separan fácilmente de cualesquiera materiales que pudieran ponerse en contacto con ellas después de secarse. Así, las tarteras revestidas con los copolímeros de este invento, se separan fácil y limpiamente de cualesquiera mezclas que puedan someterse a tratamiento en ellas.
- Teniendo presente la discusión general anterior, figuran a continuación ejemplos específicos y detallados de la aplicación práctica de este invento. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes son ponderales.
- EJEMPLO 1.
- |  |            |
|--|------------|
| Trifluorcloroetileno   | 179 partes |
| Cloruro vinílico, carga inicial  | 10 "       |
| Aumentos cada 24 horas   | 8 "        |
|  | 6 "        |
|  | 4 "        |
|  | 2 "        |
| Agua   | 300 "      |
| Persulfato potásico  | 0,4 "      |
| Lauril-sulfato sódico  | 2,0 "      |
| Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) | 1,0 "      |



- Los componentes anteriores, con excepción de las adiciones de cloruro vinílico, se introdujeron en un recipiente de presión y se agitaron a 50°C. durante 120 horas. Las adiciones de cloruro vinílico se realizaron sucesivamente introduciéndolas cada 24 horas, después de empezar la reacción. Al terminar el período de reacción se expulsaron por ventilación los monómeros no polimerizados, dejando un latex o mucílago altamente estable el 85% de las partículas del cual tenían diámetros del orden de 40 a 80 milimicrones. El latex se coaguló por adición de metanol y ácido clorhídrico y la resina precipitada se separó por filtración, se lavó con agua en el filtro y se secó, obteniéndose 168 partes de resina, correspondientes a una conversión del 84% de los monómeros. A 25°C., la resina pulverulenta resultante era soluble en la proporción del 20%, en ciclohexanona y cloroformo, siendo insoluble en metanol, etanol o acetona. De la resina se obtuvo por presión a 180°C., una placa clara y solo ligeramente frágil, y que tenía un punto de distorsión térmica de 49°C., bajo una tensión de 4,62 kg./cm<sup>2</sup>, una dureza Shore (escala D) de 74 y un módulo Young (en flexión) de 17.220 kgs./cm<sup>2</sup>. La resina acusó una plasticidad (medida prensando una muestra de 0,5 g. de la resina en una prensa de placa, con una carga total de 908 kgs. durante 1 minuto a la temperatura de medida, y expresada en superficie de la placa resultante) de 1.210 cm<sup>2</sup> a 160°C.; 1.860 cm<sup>2</sup> a 190°C. y 2.317 cm<sup>2</sup> a 220°C. Las planchas de la resina resultaron completamente resistentes a los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico concentrados, al hidróxido amónico concentrado y a una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico. La resina resultó
- 230.
- 235.
- 240.
- 245.
- 250.
- 255.

19 MAY.



útil, entre otras aplicaciones, para tuberías y accesorios para el manejo de productos químicos, etc.

EJEMPLO 2.

|      |                      |            |
|------|----------------------|------------|
| 260. | Trifluoreloroetileno | 180 partes |
|      | Cloruro de vinilo    | 20 "       |
|      | Agua                 | 300 "      |
|      | Estearato sódico     | 3 "        |
|      | Persulfato potásico  | 1,0 "      |
|      | Bicarbonato sódico   | 2 "        |

265. Los componentes anteriores se introdujeron en un recipiente de presión y se agitaron durante 72 horas al final de las cuales los monómeros no reaccionados se extrajeron por insuflación, quedando un latex extremadamente estable que no podría separarse por enfriamiento ni por adición de metanol, y que se coaguló por adición de ácido clorhídrico, separándose la resina precipitada, por filtración, lavándose en el filtro con agua y secándose. Se obtuvieron 50 partes, o sea, el 25% del rendimiento teórico. El producto se disolvió en ciclohexanona para formar una
270. solución al 20% que se moldeó sobre una plancha de cristal, hasta un espesor de 0,127 mm. se secó a 50°C., se enfrió y separó en forma de una película clara de 0,0254 mm. de espesor. La misma solución se esparció por cepillado sobre acero, aluminio y acero galvanizado, y se obtuvieron capas muy adherentes después del secado. Sobre el bronce, las
275. capas se adhirieron algo peor. Los revestimiento de los utensilios de cocina destinados al horno acusaron excelentes características de separación; por ejemplo, una tartera de aluminio revestida con la solución y secada para obtener
280. una capa de 0,0508 mm. de espesor, se separó fácil y completamente de un bizcocho en ella preparado. Las placas del material anterior, moldeadas a 160°C. y luego calentadas
- 285.



en la atmósfera a 175°C. durante 150 horas, amarillearon ligeramente, pero no perdieron sus propiedades físicas.

290. La resina de la placa así calentada no alteró, en plasticidad, los valores primitivos que figuran a continuación.

Las propiedades de la resina figuran en las Tablas siguientes:

TABLA 1.

| 295. Soluble en      | Insoluble en                              |
|----------------------|---|
| Dicloruro de etileno | Formamida                                 |
| Tolueno              | Carbitol                                  |
| Acetato de butilo    | Neptano                                   |
| 300. Ciclohexanona   | Acidos inorgánicos y álcalis concentrados |

TABLA 2.

|   | <u>Temperatura °C.</u> |            |            |            |
|---|------------------------|------------|------------|------------|
|   | <u>160</u>             | <u>200</u> | <u>240</u> | <u>280</u> |
| 305. Plasticidad (cm <sup>2</sup> , determinada como en el Ejemplo 1) | 2.110                  | 3.120      | 4.140      | 6.410      |

Una placa moldeada de la resina a 160°C., acusó una dureza Shore (escala D) de 71 y un índice de refracción de 1.471. Muestras de la placa expuestas durante 40 días a 25°C. a hidróxido amónico acuoso concentrado y a ácido nítrico fumante, adquirieron respectivamente los colores tostado y blanco; en ninguno de los casos sin embargo, quedaron afectadas apreciablemente las propiedades químicas.

310.

EJEMPLO 3.

|      |                                |            |
|------|--------------------------------|------------|
| 315. | Agua                           | 100 partes |
|      | Trifluorcloroetileno           | 42,5 "     |
|      | Cloruro de vinilo              | 7,5 "      |
|      | Perdicarbonato de diisopropilo | 0,1 "      |
|      | Bicarbonato sódico             | 0,2 "      |
|      | Gelatina                       | 0,3 "      |

320.

Los componentes anteriores se introdujeron en un recipiente de acero inoxidable que a continuación se cerró y agitó en un baño de agua a 40°C., durante 112 horas,



325. al final de las cuales se extrajeron por ventilación los monómeros no reaccionados. El polímero granular resultante, se separó, por filtración, de la pasta que permaneció en el recipiente, se lavó con agua y se secó. El producto resinoso ascendió a 46 partes (92% del rendimiento total). Una placa obtenida de esta resina, por presión a 180°C. era flexible aunque algo quebradiza.

330.

EJEMPLO 4.

|                      |                               |
|----------------------|-------------------------------|
| Trifluorcloroetileno | 90-100 partes (según Tabla 3) |
| Cloruro de vinilo    | 0-10 " " " 3                  |
| Peróxido de acetilo  | 1 "                           |

335.

Se realizaron una serie de operaciones de polimerización, cargando el trifluorcloroetileno y el cloruro de vinilo (si se usaba) en relaciones variables entre 100:0 y 90:10, como se indica para cada operación en la Tabla 3. En cada ensayo, el trifluorcloroetileno y el cloruro de vinilo, en las proporciones indicadas para el ensayo, en la Tabla 3,

340.

junto con el peróxido de acetilo, se cargaron en una bombona de acero inoxidable que se cerró y agitó a 50°C. durante 70 horas, al final de las cuales se retiraron por ventilación los monómeros no reaccionados que dejaron el polímero o copolímero, según el caso. En la Tabla 3 siguiente figuran

345.

las proporciones de los monómeros introducidos, y las cantidades de producto obtenido. Se observará que la copolimerización de este invento aumenta en alto grado la velocidad de la reacción y el rendimiento en producto obtenido.

T A B L A 3.

350.

| Monómero cargado<br>(partes) |                        | Partes de producto<br>obtenido |
|------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| CF <sub>2</sub> = CFCl       | CH <sub>2</sub> = CHCl |                                |
| 100                          | 0                      | 8                              |
| 95                           | 5                      | 22                             |
| 90                           | 10                     | 38                             |

355.

E J E M P L O 5.

|      |                                 |            |
|------|---------------------------------|------------|
|      | Trifluorcloroetileno            | 500 partes |
|      | Cloruro vinílico. Carga inicial | 40 "       |
|      | Aumentos                        | 10 "       |
|      |                                 | 10 "       |
|      |                                 | 10 "       |
| 360. | Agua                            | 500 "      |
|      | Persulfato amónico              | 1,0 "      |
|      | Estearato sódico                | 0,5 "      |

- Los componentes anteriores, con excepción de las adiciones de cloruro vinílico, se introdujeron en un recipiente de reacción de acero inoxidable, que se cerró a continuación herméticamente. La temperatura se graduó a 40°C. y se empezó la agitación. Al terminar cada uno de los períodos de 24 horas después de empezar el procedimiento, se añadió una nueva porción de cloruro vinílico. Al terminar las 96 horas a partir del principio de la reacción, se extrajeron por ventilación los monómeros no reaccionados, quedando un latex altamente estable de un pH de 5,0. El latex se coaguló reduciendo el pH a 3,0 por adición de ácido clorhídrico. La resina precipitada, que ascendió a 230 partes, se separó por filtración, se lavó con agua sobre el filtro, y se secó. Una placa obtenida por presión de la resina a 180°C. acusó las propiedades siguientes:

T A B L A 4 .

|      |   |  |
|------|---|--|
| 380. | Resistencia a la tensión                            | 336 kg./cm <sup>2</sup>  |
|      | Elongación a la rotura                              | 62%  |
|      | Resistencia al choque, Izod, ranurado               | 0,8 pies/libra/pulgada   |
|      | Dureza Shore (escala R)                             | 92   |
|      | Absorción de agua                                   | 0,04% en 24 horas a 25°C.  |
|      | Temperatura de agrietamiento en frío                | -19°C.   |
| 385. | Resistencia dieléctrica                             | 858 voltios por milésima de pulgada en una película de 25 milésimas. |
|      | Factor de potencia a 10 megaciclos a 1000 ciclos    | 0,74   |
|      | Constante dieléctrica a 10 megaciclos a 1000 ciclos | 0,98   |
|      | Resistividad a la corriente eléctrica               | 2,55   |
|      | Permeabilidad para el oxígeno                       | 2,68   |
| 390. |   | 5x10 <sup>-14</sup> ohmios/centímetro                                |
|      |   | 1x10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> /segundo                          |
|      |   | cm <sup>2</sup> . $\frac{1}{\text{bar}}$                             |

19 MAY.



La resina se mezcló con 20% de cada uno de los plastificadores indicados en la Tabla 5 y la plasticidad se determinó a 160°C. como se describe en el Ejemplo 1.

T A B L A 5.

| 395. | Plastificador usado   | Plasticidad a 160°C. | Propiedades de la placa Derrame. Flexibilidad |           |
|------|---|----------------------|---|-----------|
|      | "Arochlor 125 <sup>4</sup> " (&)  | 3.100                | nada  | muy buena |
|      | Baker P-4 (x)   | 4.160                | nada  | muy buena |
|      | Santiciser M-17 (q)   | 4.240                | moderado                                      | muy buena |
| 400. | ( & ) Difetil clorado, fabricado por Monsanto Chemical Co.                    |                      |   |           |
|      | ( x ) Ricinoleato de metilo acetilado, fabricado por Baker Castor Oil Co.     |                      |   |           |
|      | ( q ) Di(3,5,5-trimetilhexil) diglicolato fabricado por Monsanto Chemical Co. |                      |   |           |

405.

EJEMPLO 6.

PREPARACION EN GRAN ESCALA.

|      |                                    |      |        |
|------|------------------------------------|------|--------|
|      | Agua desionizada                   | 270  | libras |
|      | Trifluorocloroetileno              | 81   | "      |
|      | Cloruro de vinilo. Carga inicial   | 10   | "      |
|      | Adiciones                          | 2,25 | "      |
|      |                                    | 2,25 | "      |
|      |                                    | 2,25 | "      |
|      |                                    | 2,25 | "      |
|      |                                    | 2,25 | "      |
| 410. | Persulfato potásico                | 0,36 | "      |
|      | Bicarbonato sódico                 | 0,45 | "      |
|      | Estearato sódico (exento de sales) | 0,54 | "      |

En este caso se utilizó un recipiente de reacción de acero inoxidable de 227 litros de capacidad provisto de un agitador rotativo y con envoltura para la calefacción y la refrigeración. Se introdujo el agua en el recipiente y se elevó al punto de ebullición para expulsar todo el oxígeno disuelto y se enfrió a 24°C. mientras se hacía burbujear nitrógeno a través del líquido. A continuación se introdujeron el persulfato potásico, el bicarbonato sódico y el estearato de sodio en el recipiente, y se disolvieron en el agua, con agitación. A continuación se cerró herméticamente

415.

420.

19 MAY.



425. el recipiente y se introdujeron el trifluorcloroetileno y la porción inicial de cloruro de vinilo, obligándolos a penetrar por medio de la presión y se empezó la agitación que no se interrumpió durante toda la reacción de polimerización siguiente. La temperatura se ajustó a 35°C. y se conservó en estas condiciones durante toda la reacción, con lo cual se obtuvo una presión manométrica de, aproximadamente, de 12,25 kg/cm<sup>2</sup>;
430. a intervalos se retiraron muestras de la mezcla de reacción, se determinó el contenido de sólidos y se calculó el porcentaje de conversión de los monómeros. Después de cada 10% de aumento en la conversión, se obligaba a penetrar en el recipiente una de las adiciones
435. de cloruro de vinilo. La operación se interrumpió al llegar al 60% de conversión, y el exceso de monómeros se retiró para la recuperación.

440. Se extrajo del reactor el latex resultante y se comprobó que su contenido total de sólidos era de 9,2%. El latex se diluyó con 113,5 litros de agua desionizada, y se coaguló por adición de 300 g. de cloruro cálcico disueltos en 31,78 litros de agua. El coagulo se separó por filtración, se amasó nuevamente con 227 litros de agua volvió a separarse por filtración y se secó a 55,5°C. durante 18
445. horas. Este material, combinado con algo de material granular y de la masa que se separó mecánicamente del recipiente de polimerización, ascendió a 254,24 kilos de producto. A continuación se indican las propiedades del mismo.

Resistencia química.

450. Excelente para los productos químicos, incluso ácidos y álcalis concentrados.

19 MAY. 1934

Reactivo.Efecto después de 240 a 25°C.

|      |  |                         |
|------|--|-------------------------|
|      | Amoníaco, concentrado y diluido                        | ninguno                 |
|      | Agua regia   | decoloración muy ligera |
| 455. | Acido clorosulfónico                                   | decoloración ligera     |
|      | Acido crómico en 70% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ninguno                 |
|      | Acido clorhídrico concentrado y diluido                | ninguno                 |
|      | Acido nítrico concentrado y diluido                    | ninguno                 |
|      | Acido nítrico fumante                                  | ninguno                 |
| 460. | Hidróxido sódico al 20%                                | ninguno                 |
|      | Acido sulfúrico concentrado y diluido                  | ninguno                 |

Solubilidad.

|      |  |
|------|--|
|      | Soluble en disolventes orgánicos escogidos, tales como esterés, ketonas, hidrocarburos aromáticos y halogenados, de elevado punto de ebullición. |
| 465. |  |

Reactivo.Efecto después de 240 horas a 25°C.

|      |                         |                      |
|------|-------------------------|----------------------|
|      | Acido acético glacial   | Parcialmente soluble |
|      | Acetona                 | Parcialmente soluble |
| 470. | Anilina                 | Ninguno              |
|      | Acetato de butilo       | Parcialmente soluble |
|      | Carbitol                | Ninguno              |
|      | Tetracloruro de carbono | Soluble              |
|      | Cloroformo              | Soluble              |
|      | Ciclohexanona           | Soluble              |
|      | Dioxano                 | Soluble              |
|      | Acetato de etilo        | Parcialmente soluble |
|      | Alcohol etílico 95%     | Ninguno              |
|      | Dicloruro de etileno    | Soluble              |
| 480. | Eter etílico            | Parcialmente soluble |
|      | Formamida               | Ninguno              |
|      | Heptano                 | Se ablanda           |
|      | Oxido de mesitilo       | Soluble              |
|      | Metanol                 | Ninguno              |
|      | Metil-etil ketona       | Parcialmente soluble |
|      | Tetrahidro furano       | Soluble              |
|      | Tolueno                 | Parcialmente soluble |

|      |   |
|------|---|
|      | Los empleos clásicos comprenden los revestimientos resistentes para metal, madera, tejidos o papel, empaquetaduras impregnadas o estructuras laminadas. |
| 490. |   |

19 MAY

Propiedades varias.

|      |                                      |  |
|------|--------------------------------------|--|
|      | Densidad                             | 1,79   |
|      | Índice de refracción                 | 1,49   |
|      | Estabilidad a la luz                 | Sin cambio a las 428 horas (lámpara General Electric S-1)  |
|      | Estabilidad al calor                 | Ligeramente amarillo después de 200 horas a 175°C.   |
| 500. | Envejecimiento al exterior           | Excelente  |
|      | Envejecimiento al interior           | Excelente  |
|      | Temperatura de agrietamiento en frío | -21°C.   |
|      | Punto de deformación térmica         | 47°C. sometido a un esfuerzo de 4,62 kg./cm <sup>2</sup>   |
|      | Absorción de agua                    | 0,04% (24 horas a R.T.)  |
|      | Inflamabilidad                       | Nulo   |
|      | Viscosidad de la solución            | 5,46 poise para una solución al 20% en ciclohexanona   |
| 510. | Estabilizadores                      | Generalmente no se precisan  |
|      | Plastificadores                      | Cuerpos aromáticos clorados, ricinoleato de metilo acetilado, di(3,5,5-trimetilhexil) diglicolato, fosfato trioxílico. |
|      | Permeabilidad para el oxígeno        | Aproximadamente la misma que el caucho butilo.   |

Propiedades mecánicas.

|      |                               |   |
|------|-------------------------------|---|
|      | Resistencia a la tensión      | 343 kg./cm <sup>2</sup>   |
|      | Elongación                    | 57%   |
| 520. | Módulo de flexión             | 14.000 kg./cm <sup>2</sup> a R.T.   |
|      | Resistencia al choque, Izod   | 0,9 pies/libras   |
|      | Dureza Rockwell               | R.73  |
|      | Dureza Shore                  | D.73  |
|      | Límite de duración al doblado | 184 flexiones en un calibre de 0'4064 mm. de un comprobador Mit de la resistencia al doblado. |

Propiedades relativas al tratamiento.

|      |                                      |                                       |
|------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 530. | Factor másico                        | 0,75 a 0,80                           |
|      | Condiciones de moldeo por inyección  | 200 a 225°C., 700 kg./cm <sup>2</sup> |
|      | Condiciones de moldeo por compresión | 170 a 190°C. 140 kg./cm <sup>2</sup>  |
|      | Contracción de moldeo                | 0,0254 mm./mm. de espesor             |

Propiedades eléctricas.

|      |                         |                          |
|------|-------------------------|--------------------------|
|      | <u>Audiofrecuencia.</u> | 3.000 ciclos por segundo |
|      | Constante dieléctrica   | 2,5                      |
|      | Factor de pérdida       | 0,01                     |
|      | Factor de potencia      | 0,4                      |
| 540. | <u>Radiofrecuencia.</u> | 10 megaciclos            |
|      | Constante dieléctrica   | 2,4                      |
|      | Factor de pérdida       | 0,01                     |
|      | Factor de potencia      | 0,6                      |

19 MAY



545. Resistividad a la corriente continua  $5 \times 10^{14}$  ohmios/cm.  
Resistencia dieléctrica 860 voltios/milésima de pulgada.

550. De la discusión general anterior y de los ejemplos específicos detallados, se deduce que este invento proporciona una serie de resinas dotadas de propiedades deseadas de fabricación, de fusibilidad y de solubilidad, combinadas con un grado elevado de resistencia, al calor y al ataque químico. Las resinas se sintetizan partiendo del trifluorcloroetileno y del cloruro vinílico, fácilmente asequibles, por medio de técnicas relativamente sencillas y con una proporción de producción razonable, en relación con el equipo empleado.
- 555.

- N O T A -

560. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO DE TRIFLUORCLOROETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 565.

- 1º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno, caracterizado porque el copolímero, en peso, está constituido por de 75% a 95% de trifluorcloroetileno.
570. 2º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno, caracterizado por comprender el copolimerizar una mezcla constituida por de 75% a



575. 95% de trifluorcloroetileno, y de 5% a 25% de cloruro de vinilo, con respecto al peso combinado del trifluorcloroetileno, y del cloruro de vinilo citados.
- 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque la copolimerización se realiza en una emulsión acuosa, en presencia de un catalizador generador de radicales libres.
580. 4º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque una parte del cloruro de vinilo se retiene al principio de la copolimerización, y se añade durante una fase ulterior de la misma.
585. 5º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno, caracterizado por una solución, en ciclohexanona, de un copolímero que, en peso, contiene de 75% a 95% de trifluorcloroetileno, siendo el resto cloruro de vinilo.
590. 6º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno, caracterizado por un copolímero, tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos.
595. 7º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno, caracterizado por un copolímero de trifluorcloroetileno, prácticamente tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos.
600. 8º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno, caracterizado por una solución de un copolímero de trifluorcloroetileno, prácticamente, tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos 1 y 2.

209360

- 20 -

19 M



9º - Procedimiento para la obtención de un copolímero de trifluorcloroetileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 MAY. 1950

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

P.F. de J. GOMEZ ACEBO y MODESTO