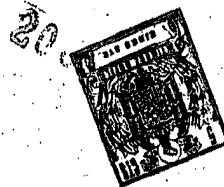


PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P. 14-836.

26 8424



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de composiciones de moldeo"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES,
Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones de moldeo y, en especial, a composiciones de moldeo que contengan politetrafluoroetileno.

5. El polvo de moldeo de politetrafluoroetileno, se convierte corrientemente en artículos moldeados, aplicando



26 8424

- presión al mismo en un molde, comunmente a la temperatura ambiente, para obtener una preforma, y calentando luego ésta a una temperatura de 327°C como mínimo para sinterizar o aglomerar el polímero. Cuando las preformas se
- 5: sinterizan sin retirarlas de sus moldes, los artículos moldeados resultantes, frecuentemente muestran una proporción indeseablemente elevada de manchas negras. Pueden presentar también un color general blancuzco.
- 10: Un objeto de este invento es proporcionar una composición de moldeo a base de poliestrafluoroetileno, susceptible de fabricarse por cualquiera de las técnicas normales utilizadas con el politetrafluoroetileno en artículos moldeados, en las que se reduce y llega a eliminarse la formación de manchas negras. Otro objeto es obtener una
- 15: composición que proporcione artículos moldeados de un color general reducido.
- 20: Así pues, se proporciona una composición de moldeo que contiene polvo de politetrafluoroetileno, mezclado con de 2 a 200 partes por millón, en peso, de dicho polvo, de un compuesto que desprende oxígeno al calentarse a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C.
- 25: Este invento comprende también la producción de artículos moldeados de dicha composición de moldeo, y los artículos moldeados así obtenidos. Los artículos moldeados obtenidos de dicha composición, están practicamente libres de manchas negras aún cuando las preformas se hayan sinterizado en sus moldes. Los artículos moldeados se obtienen muy comunmente de partículas no-sinterizadas de
- 30: politetrafluoroetileno, por compresión en frío, seguida

26 8424



por el caldeo del cuerpo comprimido por encima de la temperatura de sinterización del polímero, y este invento se dirige especialmente a las composiciones de moldeo antes descritas en las que el polvo de politetrafluoroestileno se halla presente en estado no-sinterizado.

5.

Se prefiere que el compuesto termolábil se halle presente, en la composición de moldeo de este invento, en una cantidad inferior a 100 partes por millón de partes en peso del polvo, dado que las cantidades superiores

10.

pueden afectar adversamente las propiedades eléctricas de las piezas moldeadas. Sin embargo, las cantidades superiores a 100 partes por millón pueden emplearse cuando las piezas moldeadas resultantes han de utilizarse en aplicaciones en las que las propiedades eléctricas carecen de

15.

importancia. Normalmente, deben hallarse presentes, por lo menos, 10 partes por millón de partes en peso del polvo, con objeto de obtener un beneficio apreciable de este invento.

20.

El compuesto termolábil puede incorporarse en el polímero de cualquier modo conveniente. Con preferencia, se incorpora durante la desintegración de las partículas de polímero relativamente gruesas, que se obtienen por el método de polimerización granular. De acuerdo con este método, las partículas de polímero obtenidas como resultado

25.

directo de la reacción de polimerización, se agitan en una solución del compuesto termolábil en agua, que con preferencia contiene un agente de superficie activa para las partículas de polímero se mojen por el medio líquido, o en una mezcla de agua y de un líquido orgánico miscible

30.

con ella, por ejemplo un alcohol alifático o una cetona



8424

- inferiores, por medio de un agitador dotado de una serie de láminas cortantes, y las partículas desintegradas se liberan después de disolvente a una temperatura inferior a la de descomposición del compuesto termolábil. Este,
5. se incorpora así a las partículas de polímero. Este método tiene la ventaja de no precisar etapa adicional de tratamiento, comparado con el procedimiento normal para preparar composiciones de moldeo a base de politetrafluoroetileno.
10. Otro método consiste en poner en contacto partículas de polímero -que se hayan desintegrado en agua, de acuerdo con la práctica normal, y eliminar luego el agua prácticamente por completo-, con una solución de un compuesto termolábil en un líquido que moja el polímero,
15. y eliminando luego el disolvente a una temperatura inferior a la descomposición del compuesto termolábil. Los líquidos de mojado adecuados para el politetrafluoroetileno, comprenden los alcoholes alifáticos inferiores, tal como el metanol o el etanol y las ketonas, por ejemplo la
20. acetona. En lugar de estos pueden usarse las mezclas de líquidos de mojadura miscibles en agua, con pequeñas cantidades de ésta, por ejemplo hasta el 33% de la misma en volumen. Como variante, el agua puede contener un agente de superficie activa, con objeto de mojar las
25. partículas de polímero:
- Al preparar composiciones de acuerdo con este invento, que contengan partículas de polímero sinterizadas, se prefiere poner las partículas sinterizadas en contacto, con preferencia en condiciones de agitación, con una
30. solución del compuesto termolábil en un líquido que moja

26 8424



el polímero, u eliminar luego prácticamente por completo el disolvente a una temperatura inferior a la de descomposición de dicho compuesto.

- Los ejemplos de agentes adecuados de superficie activa susceptibles de usarse al aplicar cualquiera de los métodos antes descritos para el tratamiento de los artículos de polímero, son los ácidos polifluoro-alcanoicos solubles en agua, y sus sales solubles en agua, por ejemplo sales de metal alcalino o amonio, tales como
5. dodecafluoroheptanoato de sodio, hexadecafluoronanoato de potasio o pentadecafluoro-octanoato de amonio. Como variante, pueden usarse policondensados de fenol alquílico/óxido de etileno, tales como glicolpolietilénico/eter mono-p-octil fenílico, o sales solubles en agua de esteres
10. de ácido sulfúrico o alcoholes grasos, tales como sulfato laurílico. La cantidad usada de agente de superficie activa, no es taxativa, pero en general debe ser tal que en el polímero de secado no se retengan mas de unas 25 partes pónderales por millón.
15. Los compuestos especialmente adecuados, termolábiles, susceptibles de usarse en este invento son las sales de amonio, metal alcalino y alcalino térreo, de ácidos oxihalógenos, que se descomponen con desprendimiento de oxígeno a temperaturas del orden de 100 a 400°C.
20. La presencia de estas sales no solo dá por resultado la eliminación práctica de las machas oscuras en los moldeos sinterizados obtenidos de composiciones polímeras que las contengan, sino que además los objetos moldeados tienen una apariencia total blanca, o sea estan practicamente
25. libres de color general o de fondo. Los nitratos sódico y
- 30.



potásico, tienen también esta ventajosa propiedad. En general se prefiere que las moléculas de compuesto termolábil no contengan átomos de azufre ya que éste puede afectar el color total de los objetos moldeados sinterizados.

5.

Se prefiere que el compuesto termolábil utilizado no experimente una proporción apreciable de descomposición, a temperaturas inferiores a 160°C, dado que constituye práctica común el secar el polímero desintegrado en

10.

húmedo, a temperaturas de hasta 150°C. aproximadamente, para facilidad y rapidez de la operación comercial. Se comprenderá que cuando el compuesto termolábil se añade al agua en la que las partículas de polímero se desintegran, y el agua se elimina luego por calefacción, dicho

15.

compuesto no se hallará presente en la composición de moldeo desecada, si se descompone a una temperatura inferior a la de secado, y no se logrará el objeto de este invento. Por esta razón, el peróxido de hidrógeno que se descompone a temperaturas inferiores a 100°C., es

20.

inadecuado para usarse en este invento. En el otro extremo del límite, el perclorato potásico es demasiado estable al calor para usarse en las composiciones de este invento, para el moldeo. Los compuestos específicos

25.

susceptibles de empleo en este invento son el clorato potásico, el clorato lítico el clorato de estroncio, el perclorato de magnesio, el bromato potásico, el periodato sólido, y el periodato amónico, o sea, sales que se descomponen con desprendimiento de oxígeno, a 100-400°C.,

30.

y que se eligen de la clase general preferida de sales útiles para este invento, susceptibles de ionizarse para



formar un anión y un catión elegidos de los siguientes: clorato, perclorato, bromato, perbromato, iodato y periodato (aniones); y litio, sódio, potasio, calcio, bario, estroncio y magnesio (cationes).

5. Las composiciones de moldeo preparadas de acuerdo con cualquiera de los métodos antes descritos, pueden convertirse en artículos moldeados, por las técnicas corrientes de fabricación de politetrafluoroetileno. Pueden comprimirse en un molde, normalmente a la
10. temperatura ambiente, para formar una preforma, y ésta sinterizarse, antes o después de separarse del molde, por caldeo a una temperatura superior a 327°C, normalmente entre 360 y 400°C. Los artículos moldeados de este modo
15. obtenidos, pueden utilizarse en cualquiera de las aplicaciones conocidas, para el politetrafluoroetileno, por ejemplo como diafragmas, empaquetaduras y alambres y cintas aislantes. Cuando las composiciones de acuerdo con este invento contienen partículas de polímero sinterizadas, se utilizan normalmente para labores de
20. extrusión, por ejemplo impulsando las composiciones pulverizadas por medio de un émbolo o pistón, a través de una matriz alargada, calentada a una temperatura superior a la de sinterización del polímero.

25. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1.

30. Se disolvieron 9 g. de perclorato de magnesio en 500 ml. de agua y 5 ml. de la solución resultante, se agregaron a 45 ml. de alcohol etílico. Mientras tanto se colocó una partida de politetrafluoroetileno granular,



desintegrado en agua y secado durante 6 horas a 150°C, en un horno de aire circulante, sobre una bandeja para formar una capa de 12,5 mm. de espesor, de 1.862 g. de peso.

5. La solución de perclorato de magnesio, se distribuyó uniformemente sobre la superficie de la capa de polímero, y la bandeja y su contenido se dejó durante 90 minutos en un horno de aire en circulación a 130°C.
10. El polvo se comprimió a continuación en un molde con una cavidad anular, a la temperatura ambiente sometido a una presión de 1,575 kg/mm², y la preforma se sinterizó en su molde, a 380°C, durante 4 horas.
La preforma sinterizada se enfrió bajo presión para obtener un tubo 88.9 mm. de diámetro exterior, 50,8 mm. de diámetro interior y 50,8 mm. de longitud, No pudieron descubrirse negras manchas ni en la superficie del tubo ni al cortarlo en dos mitades, exponiendo así superficies nuevas. El tubo tenía un aspecto blanco en general. Era acusadamente superior al tubo preparado con un proceso idéntico, partiendo de politetrafluoroetileno granular que no contenía perclorato de magnesio, y que presentaba un aspecto blancuzco indeseable, con numerosas manchas negras. De los tubos preparados partiendo de polímero tratado y sin tratar, se preparó tira de 0,2 mm., que se sometió a los ensayos de resistencia a la tensión, de elongación y de ruptura eléctrica, Se obtuvieron los siguientes resultados, (los resultados que figuran entre paréntesis se refieren a cintas obtenidas partiendo de polímeros sin tratar.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

26 8424⁹ - 2 3424



- Resistencia a la tensión de la cinta en la dirección del corte: 4180 p.s.i. (4640 p.s.i.)
- Elongación a la rotura de la cinta en la dirección del corte: 310% (240%)
5. Resistencia a la tensión de la cinta perpendicularmente a la dirección del corte: 3040 p.s.i. (3230 p.s.i.)
- Elongación a la rotura de la cinta perpendicularmente a la dirección del corte: 180% (220%)
10. Nº de averías/100" cuadradas a 100 voltios/milésima: 12 (9)

Ejemplos 2 a 10.

- En los experimentos siguientes, las partículas gruesas de politetrafluoroetileno obtenidas por un proceso de polimerización granular, se desintegraron en agua que contenía los aditivos especificados en la tabla siguiente. En cada uno de los casos, se añadieron 908 g. de polímero filtrado y no desecado del autoclave de polimerización,
15. a diez veces su peso de agua desmineralizada (que contenía las cantidades indicadas de aditivo) en un recipiente cilíndrico a través de cuya parte superior pasaba un agitador rotativo en el que seis paletas de acero, de bordes cortantes horizontales, se prolongaban en direcciones radicales. El agitador funcionó a 1.600 r.p.m. durante 10 minutos, y al final de este tiempo, se eliminó la masa de agua de las partículas de polímero, dejándolas durante 10 minutos en una bandeja de desagüe (En una serie de experimentos separados se comprobó, por análisis gravimétrico que aproximadamente el 15% en peso del
- 20.
- 25.
- 30.

26 842 4



Polímero húmedo, después del tratamiento anterior, estaba constituido por una solución acuosa de sal metálica, y las cifras indicadas en la columna de la derecha exterior en la tabla, se obtuvieron sobre esta base. Las verdaderas cantidades de sal depositadas sobre el polímero se midieron en todos los casos y se comprobó que concordaban con los valores calculados con una diferencia de $\pm 5\%$. El polímero húmedo de la bandeja de desagüe, se secó a continuación durante 6 horas a 150°C . en un horno de aire circulante.

Ejemplo	Sal metálica.	Agente de superficie activa.	Peso de aditivo en gramos.	Partes por millón calculadas, de sal metálica en el peso de polímero seco.
II	KClO_3	---	2.5	50
III	KClO_3	Pentadecafluorooctanoato de amonio	2.5 0.5	50
IV	KClO_3	Glicol polietilénico/éter mono-p-octil fenílico &	2.5 0.5	50
V	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Glicol polietilénico/éter mono-p-octil felínico &	1.7 0.5	33
VI	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	---	2.5	50
VII	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	---	5.0	100
VIII	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	---	7.5	150
IX	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Penta-decafluorooctanoato de amonio	5.0 0,5	100
X	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Penta-decafluorooctanoato de amonio	2.5 0.5	50

& - Añadido en forma de solución acuosa al 33,33%



- Utilizando la técnica descrita brevemente en el ejemplo 1, se obtuvo cinta para moldeos, preparada de cada una de las partidas de composición de polímero seco, y se midieron las cifras de resistencia a la tensión que
5. llegaron de 288,4 kg/cm² a 314,3 kg/cm² / (en la dirección perpendicular a la de corte. En ningún caso pudo descubrirse ninguna mancha negra en la superficie del artículo moldeado o en las nuevas superficies expuestas cortándolo por la mitad.
10. Ejemplo 11.
- Este ejemplo aclara la adición de agente oxidante al polímero sinterizado. Las partículas gruesas de polímero obtenido por polimerización granular de tetrafluoroetileno, se filtraron y luego se desintegraron
15. durante su suspensión en agua desmineralizada, contenida en el desintegrador cilíndrico usado en los ejemplos anteriores. Las partículas desintegradas se secaron a 150°C. durante 6 horas, en un horno de aire en circulación. Las partículas desecadas se colocaron en una capa
20. delgada sobre una bandeja de acero inoxidable y se calentaron, durante 3 horas, a 380°C. La masa resultante, en forma de torta, se desintegró a continuación en un molino Christie Norris, y se agitaron 454 g. de las
25. partículas molidas, en 25 ml. de una solución preparada disolviendo 1 g. de perclorato magnésico y 0,05 g. de pentadecafluorooctanoato de amonio en 1.000 ml. de agua. La masa resultante se trasladó a una bandeja de acero inoxidable y se secó durante 6 horas a 150°C en un horno de circulación de aire. Las partículas desecadas se
30. expulsaron en forma de una varilla de 7,8 mm. de diámetro,

288424



5. impulsándolas por medio de un piston o émbolo a través de una matriz alargada, calentada a 380-440°C. La varilla, despues de enfriarse a la temperatura ambiente, estaba completamente libre de contaminación de manchas negras, y tenía un aspecto total blanco, mientras que la varilla obtenida de un polímero sin tratar era muy inferior en estos dos aspectos. La varilla de polímero tratado tenía una resistencia a la tensión de 98,7 kg/cm² en el sentido de dirección de la máquina.

10.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 22 de junio de 1960 nº 21850 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES DE MOLDEO"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

- 19.- Procedimiento de obtención de composiciones de moldeo, caracterizado por comprender el agitar partículas de politetrafluoroetileno granular en una solución del compuesto de partida en agua, por medio de un agitador dotado de una serie de hojas cortantes, y el eliminar a continuación el disolvente a una

30.

288424



temperatura inferior a la de descomposición de dicho compuesto.

5. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución contiene un agente de superficie activa.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de superficie activa es un ácido polifluoro-alcanoico soluble en agua, o una sal soluble en agua, del mismo.

10. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de superficie activa es un policondensado de fenolalquilico/óxido de etileno.

15. 5ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de una composición de moldeo y por comprender el poner en contacto el producto obtenido por la desintegración de partículas de politetrafluoroetileno, con una solución del compuesto en un líquido que moja el polímero, y el eliminar luego el disolvente a una temperatura inferior a la de descomposición del compuesto.

20. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho líquido comprende un alcohol alifático o ketona inferiores.

25. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho líquido comprende agua que contiene un agente de superficie activa.

30. 8ª.- Procedimiento caracterizado por permitir la preparación de una composición de moldeo que contenga politetrafluoroetileno en polvo, mezclado con 2 a 200 partes por millón, en peso, del polvo mencionado, de un

26 8424

compuesto que desprende oxígeno al calentarse a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C.

5. 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el compuesto se presenta en una cantidad de 10 partes por millón, como mínimo, en peso del polvo mencionado.
10. 10ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª o 9ª, caracterizado porque el compuesto se halla presente en una cantidad inferior a 100 partes por millón en peso, del polvo citado.
15. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 10ª, caracterizado porque el polvo de politetrafluoroetileno no está sinterizado.
15. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 11ª, caracterizado porque el compuesto se elige de la clase constituida por sales de amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo, de ácidos oxihalógenos.
20. 13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 12ª, caracterizado porque dicho compuesto es el perclorato de magnesio.
25. 14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 13ª, caracterizado porque dicho compuesto es el clorato potásico.
25. 15ª.- Procedimiento de obtención de composiciones de moldeo, tal y como queda ~~sub~~ substancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

JUN. 1961

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED. J. GOMEZ ACEBO Y MODER
S.A.