



283542

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS CON GRAN CONTENIDO DE FLUOR", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo Guido Donagani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos productos poliméricos que contienen flúor y un procedimiento para prepararlos. Más concretamente, este invento se refiere a copolímeros elastoméricos y termoplásticos de fluoruro de vinilideno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno.

5.

Los polímeros y copolímeros con gran contenido de flúor constituyen una clase de productos particularmente apreciada en diversos campos, por sus características excepcionales de estabilidad química y física. Los representantes más conocidos de esta clase son, por ejemplo,

10.



283542

19 DIC.

- los polímeros de tetrafluoroetileno y de cloro-trifluoroetileno, así como los copolímeros de tetrafluoroetileno/hexafluorepropileno. Estos polímeros termoplásticos, dotados de muy buenas propiedades de estabilidad térmica y de inercia frente a los productos químicos más agresivos,
5. presentan por otra parte temperaturas de fusión muy elevadas; por lo tanto, para moldearlos se necesitan técnicas de elaboración particulares, con uso de temperaturas muy altas, superiores incluso a 300°C, que pueden causar fenómenos indeseables de alteración y degeneración de dichos polímeros. Además, la insolubilidad de estos
10. polímeros perhalogenados en los disolventes orgánicos usuales, a temperatura ordinaria, vuelve muy difícil su uso para fines de revestimiento y de impregnación.
15. Estos polímeros fluorados conocidos son, además, resinas cristalinas duras y no manifiestan ninguna de las propiedades físicas que se atribuyen corrientemente a los elástomeros.
20. Era, por lo tanto, particularmente sensible la necesidad de disponer, no solo de productos poliméricos termoplásticos con gran contenido de flúor y buenas características de elaborabilidad y solubilidad, sino también de productos poliméricos muy fluorados, con las propiedades de los elástomeros y que, por consiguiente, junto a las
25. características físicas de un elastómero mostrasen también la característica de la estabilidad química y física de los polímeros fluorados.
30. En los últimos años se han descrito diversos productos poliméricos que contienen flúor y presentan propiedades elastoméricas.

283542



- La mayoría de ellos se derivan de la copolimerización de varios monómeros vinílicos, que contienen o no flúor, con diolefinas conjugadas, tales como el butadieno, el isopreno, etc., en la que uno o más átomos de hidrógeno han sido substituidos por un número equivalente de átomos de flúor. Sin embargo, estos polímeros, tales como los homo- y co-polímeros de las diolefinas fluoradas, carecen de buenas propiedades de resistencia química y térmica, a causa probablemente del gran número de insaturaciones que presentan en las macromoléculas.
- Desde este punto de vista, los elastómeros obtenidos por copolimerización de fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno, descritos, por ejemplo, en "Rubber Age", vol. 76, pág. 543-550, 1955, se consideran los más interesantes.
- Estos elastómeros tienen buena resistencia química, pero una estabilidad térmica limitada prácticamente a las temperaturas inferiores a 200°C.
- Mejor estabilidad térmica muestran, por el contrario, los copolímeros de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno descritos, por ejemplo, en "Ind. Eng. Chem.", vol. 49, páginas 1687-1690, 1957. Después de tratamientos de vulcanización apropiados, estos productos manifiestan buenas propiedades elastoméricas y las conservan aún después de calentamiento prolongado a temperaturas superiores a los 200°C.
- Existía, por lo tanto, la creencia de que únicamente por copolimerización de fluoruro de vinilideno con otra olefina en la que todos los átomos de hidrógeno hubieran sido reemplazados por átomos de halógeno era posible obtener

2835429 DIC. 1968



productos poliméricos que tuvieran, no solo propiedades elastoméricas satisfactorias, sino también las propiedades deseadas de inercia química y de estabilidad térmica.

5. Los productos macromoleculares así obtenibles tienen, por otra parte, una composición química tal que el tratamiento consecutivo de curado, para la formación de la reticulación transversal, resulta particularmente difícil.

10. Para este proceso de curado eran necesarios tratamientos a temperaturas alrededor de 200°C, por tiempos superiores a 16-20 horas ("Inf. Eng. Chem.", lugar citado).

15. Ahora se ha descubierto, inesperadamente, que, para obtener productos termoplásticos y elastoméricos con características químicas y térmicas notables además de las características físicas deseadas, no es necesario copolimerizar el fluoruro de vinilideno con una olefina completamente halogenada. En efecto, se ha comprobado que si se copolimeriza el fluoruro de vinilideno con un monómero que contenga un enlace CH en una posición adecuada de la molécula, mientras los demás hidrógenos se substituyen por halógenos, se obtienen copolímeros elastoméricos y termoplásticos de gran estabilidad térmica y características físicas y químicas, así como resistencia química, muy buenas.

25. Estos productos, que pueden trabajarse fácilmente con el equipo convencional, ofrecen también la importante ventaja de que pueden vulcanizarse con más facilidad más rápidamente y más completamente que los productos análogos obtenibles con las olefinas perhalogenadas.

30. Objeto de este invento son nuevos productos

283542



DIC 1962

poliméricos que contienen flúor y manifiestan muy buenas características de resistencia al ataque de los productos químicos y de estabilidad a temperaturas elevadas.

5. Otro objeto de este invento son nuevos productos poliméricos termoplásticos que contienen más del 60% en peso de flúor y se caracterizan por el hecho de que pueden moldearse y trabajarse fácilmente según las técnicas convencionales, a temperaturas inferiores a aquellas en que se produce degeneración o decoloración,
10. además de ser solubles en diversos disolventes orgánicos a la temperatura ordinaria.

15. Otro objeto de este invento son nuevos productos poliméricos que contienen más del 60% en peso de flúor y que se caracterizan por el hecho de que tienen propiedades elastoméricas y pueden aplicarse con facilidad en forma de una capa o revestimiento protector a superficies que deben resistir el ataque de reactivos químicos o de líquidos corrosivos.

20. Un objeto importante de este invento atañe a los nuevos copolímeros amorfos que contienen flúor y que se caracterizan por el hecho de que son fáciles de curar para obtener elastómeros con propiedades físicas y químicas, así como resistencia química, muy buenas y son capaces de mantener sus propiedades elásticas hasta a temperaturas inferiores a 0°C y de resistir la degeneración cuando se exponen a temperaturas elevadas.
- 25.

Un último objeto de este invento es un procedimiento para la preparación de los nuevos productos poliméricos fluorados.

30. Los productos poliméricos de este invento se

283542¹⁹ DIO



5. preparan copolimerizando 95 a 5 partes en peso de fluoruro de vinilideno con 5 a 95 partes en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno en presencia de un iniciador de polimerización, a temperaturas comprendidas entre -20 y 200°C, y de preferencia comprendidas entre 20 a 100°C, bajo presión entre la autógena y las 300 atmósferas.

10. Los iniciadores preferidos para la copolimerización del fluoruro de vinilidano con 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno son los que se conocen corrientemente como iniciadores del tipo radicalico, o sea los compuestos que se descomponen dando radicales libres. Se los puede elegir, por ejemplo, entre los compuestos peroxídicos orgánicos
15. los compuestos peroxídicos inorgánicos, ciertos derivados azo alifáticos, etc. El iniciador se usa por lo general, en cantidad de 0,001 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monómera, y de preferencia en cantidad de 0,01 a 2% en peso.

20. La naturaleza química del catalizador preferido, así como la temperatura preferida para la reacción, dependen de las otras condiciones que se eligan para realizar la copolimerización.

25. La copolimerización puede efectuarse de manera continua o por partidas, con sistema acuoso o sin él en suspensión, emulsión o solución. En el último caso pueden emplearse disolventes hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o disolventes que contengan oxígeno, tales como alcoholes, éteres, ésteres o cetonas. Sin embargo, se prefiere el uso de disolventes halogenados o perhalogenados, tal como, por ejemplo, los hidrocarburos inferiores clero-substituidos, el fluoretricio-
30.



196*

283542

metano, el diclorotetrafluoroetano, el perfluoreciclobutano, el perfluorodimetilciclobutano, el perfluoreciclohexano, el perfluorepropilpirano, etc. También puede ser conveniente utilizar como medio líquido de la reacción

5. la misma mezcla de monómeros, sin empleo de otros diluentes, con tal de que se halle, por lo menos en parte, en estado líquido en las condiciones de la reacción.

En todos estos casos se usa preferencia como iniciador un peróxido o hidroperóxido orgánico, halogenado o no, como por ejemplo peróxido de dialquile o de diacilo peróxidos de ácidos, de ésteres o de cetonas. Ejemplos

10. típicos de estos iniciadores son el peróxido de benzoylo, el peróxido de para-clorobenzoylo, el peróxido de 2-4-diclorobenzoylo, el peróxido de acetilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de butilo terciario, los peróxidos e hidroperóxidos de ciclohexanona, el peróxido de tricloroacetilo, el peróxido de trifluoroacetilo, el peróxido de perfluoropropionilo, el peróxido del ácido heptafluorobutírico, etc.

15. Como iniciadores de la polimerización pueden emplearse también ciertos compuestos azo tales como el alfa,alfa'-azodisobutironitrilo, el alfa,alfa'-azoetilnitrilo, etc.

Según una modalidad preferida, la polimerización se efectúa en presencia de una fase acuosa.

25. En este caso los iniciadores preferidos son compuestos peroxídicos solubles en agua, tales como las sales de un perácido inorgánico. Representantes típicos de esta clase son los persulfatos, perfosfatos, perboratos y percarbonatos de sodio, de potasio, de amonio y de bario, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de bario, etc. También pueden utilizarse compuestos peroxídicos orgánicos solubles en agua, tales como el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de diisopropilbenceno, el hidroperóxido de
- 30.



283542

triseopropilbenceno, el hidropéroxido de butilo terciario, etc.

5. Cuando la copolimerización de fluoruro de vinilideno con el 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno se efectua en presencia de una fase acuosa, la temperatura preferida para la reacción es del orden de 20 a 110°C, bajo una presión total de 5 a 200 atmósferas o aún mayor.

10. Al compuestos peroxídicos que en la fase acuosa actua de iniciador, pueden añadirse con ventaja otras sustancias que actuan como activadores y aceleradores de la polimerización.

15. Como activadores pueden usarse sustancias reductoras solubles en agua, tales como el bisulfito sódico, el metabisulfito sódico o el tiosulfato sódico, azúcares reductores, etc., en cantidad comprendida de preferencia entre 0,001 y 1% en peso con relación a la mezcla de monómeros.

20. Como aceleradores de la polimerización pueden utilizarse apropiadamente sales solubles en agua de metales que tengan grado de valencia distinto, tales como los sulfatos, fosfatos, cloruros, etc, de hierro, cobre, plata, titanio, etc. Estos compuestos se usan de preferencia en cantidades entre 0,001 y 1 parte por 100 partes de mezcla de monómeros.

25. También puede ser útil añadir al sistema acuoso de polimerización un agente amortiguador apropiado, tal como por ejemplo el metaborato sódico, Na_2HPO_4 , para mantener constantes las condiciones apropiadas de pH durante todo el curso de la polimerización.

30. Los productos copoliméricos de pentafluoropropi-



283542

leno/fluoruro de vinilideno obtenidos según este invento tienen por lo general un peso molecular muy elevado, de ordinario superior a 20,000.

5. Si se desean productos copoliméricos con menor grado de polimerización, es conveniente emplear un agente apropiado transferidor de cadena, tal como el lauril-mercaptano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, etc., en cantidad no superior, por lo general, al 10% en peso con relación a la mezcla de monómeros. La cantidad que ha de usarse del agente modificador depende de la reducción que se desee en el peso molecular del copolímero.

10. Los copolímeros de fluoruro de vinilideno/1,1,3,3,3-pentafluoropropileno obtenidos por reacción en presencia de una fase acuosa se presentan las más de las veces en forma dispersa y constituyen un látex que puede coagularse con facilidad, por ejemplo mediante la adición de sales o ácidos o por agitación, calentamiento o refrigeración.

15. Si se desea un producto en forma de un látex homogéneo muy estable, puede añadirse a la solución acuosa, antes de la reacción, un agente dispersante.

Como agente dispersante se usa convenientemente una sal de un ácido graso que contenga 12 a 20 átomos de carbono, de preferencia en cantidad de 0,001 a 2 partes por 100 partes de agua.

25. Como ejemplos de estas sustancias cabe mencionar el estearato sódico, el oleato sódico y el palmitato potásico. Sin embargo, se usan de preferencia las sales alcalinas o amónicas de ácidos perfluorados, omega-hidroperfluorados o cloro fluorados que contienen más de 6 átomos de carbono por molécula, como el perfluoro caprilato amóni-
- 30.



19 DIC 1967

283542

co.

5. Un método preferido de copolimerización conforme a este invento consiste en introducir de manera continua, en un aparato de reacción para presión, hecho de un material resistente al ataque químico de los reactivos, provisto de un dispositivo agitador y mantenido a la temperatura deseada para la reacción, una mezcla de fluoruro de vinilideno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno que tenga la composición deseada para el copolímero, de modo que se mantenga constante la presión en el reactor durante la reacción.

10. También es preferible introducir de manera continua en el reactor una solución acuosa que contenga el iniciador de la polimerización, el activador, el acelerador y, en general, todos los ingredientes necesarios para el buen curso de la reacción, mientras se descarga continuamente un volumen equivalente de la dispersión acuosa del copolímero formado.

15. Los productos copoliméricos objeto de este invento tienen un contenido de unidades monoméricas, derivadas del 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno combinado en la cadena, de 5 a un 70% en peso, mientras el resto está constituido por unidades monoméricas derivadas del fluoruro de vinilideno.

20. Los copolímeros termoplásticos que tienen la composición preferida contienen de 5 a un 15% en peso de unidades combinadas de pentafluoropropileno, mientras que los copolímeros que después del curado presentan las propiedades elastoméricas más apreciadas tienen un contenido de unidades combinadas de pentafluoropropileno entre 20 y 30. 70% en peso.



La composición particular de los copolímeros depende en su mayor parte de la composición de la mezcla monomérica introducida en el reactor.

- Como el pentafluoropropileno es menos reactivo que el fluoruro de vinilideno en la copolimerización, la
5. proporción entre el 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y el fluoruro de vinilideno en la fase monomérica presente en el reactor debe ser mayor que la proporción deseada entre las mismas unidades monoméricas combinadas en el copolímero.
10. Por ejemplo, si la copolimerización se efectúa en presencia de mezclas monoméricas que contienen 5 a 20% en volumen de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno, mientras el resto es fluoruro de vinilideno, con conversiones, por ejemplo, del 50 al 70%, se obtienen copolímeros que contienen
15. 5 a un 25% en peso de pentafluoropropileno. Estos productos son todavía parcialmente cristalinos a la temperatura ordinaria, tienen cierto grado de propiedades elásticas y conservan las características de flexibilidad en un amplio campo de temperaturas sin volverse frágiles. Los copolímeros que tienen estos límites de composición pueden trabajar-
20. se con facilidad por fusión y son solubles a la temperatura ambiente en diversos disolventes orgánicos, tales como ésteres y cetonas. Por evaporación de estas soluciones, los copolímeros pueden aplicarse fácilmente en forma de,
25. películas transparentes, tenaces y muy flexibles, que tienen el espesor deseado.
- Si la copolimerización se efectúa con mezclas monoméricas que contienen más de un 20% en volumen de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno, se obtienen copolímeros
30. con el aspecto de cauchos no vulcanizados y que contienen

28354219 DIC



aproximadamente 25 a 70% en peso de pentafluoropropileno combinado.

5. Estos productos son por lo general amorfos y solubles en ciertos disolventes tales como los ésteres y las cetonas; se caracterizan por un módulo de torsión bajo y conservan sus propiedades elásticas dentro de una amplia gama de temperaturas.

10. Es evidente que variando dentro de amplios límites la composición de la mezcla monomérica introducida en el reactor es posible obtener, a partir de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y fluoruro de vinilideno, productos copoliméricos que contienen las dos unidades monoméricas distintas combinados en las cadenas en proporciones que pueden variarse según se desee dentro de límites muy amplios, con
15. lo que se logran productos de propiedades físicas distintas. En efecto, aunque el homopolímero de fluoruro de vinilideno es un material resinoso muy cristalino, prácticamente exente de elasticidad, la introducción de cantidades crecientes de unidades pentafluoropropilénicas en las
20. cadenas destruye progresivamente la simetría de las cadenas y por lo tanto la cristalinidad, motivando así la aparición gradual de las características elastoméricas.

25. Los copolímeros con propiedades elastoméricas que se obtienen según este invento pueden someterse a ulteriores tratamientos para producir elastómeros con propiedades físicas y químicas muy buenas. Estos tratamientos son procesos de vulcanización que probablemente causan la formación de reticulación transversal entre las diversas macromoléculas del copolímero, aumentando así notablemente
30. la resistencia mecánica y la recuperación elástica del



material. La formulación de mezclas apropiadas y los tratamientos de vulcanización son operaciones técnicas bien conocidas y, en el caso de los copolímeros objeto de este invento, pueden efectuarse según los métodos usuales y con aparatos convencionales.

5.

Particularmente eficaces en la vulcanización de los copolímeros elastoméricos obtenidos a partir de fluoruro de vinilideno y pentafluoropropileno son los métodos basados en el uso de bases orgánicas polifuncionales, como por ejemplo las poliaminas alifáticas, etc. Como ejemplos de estos agentes vulcanizantes, cabe mencionar la hexametilendiamina, el carbamato de hexametilendiamina, la dietilentriammina, la trietilentetramina, las cicloalquildiaminas etc.

10.

15.

Los compuestos peroxídicos orgánicos, como por ejemplo el peróxido de benzilo, así como las radiaciones ionizantes, los electrones de gran energía o los rayos beta o gamma pueden emplearse también convenientemente como agentes vulcanizantes.

20.

Antes de la vulcanización pueden mezclarse a los copolímeros de este invento, además del agente vulcanizante, varias otras substancias, con función, por ejemplo, de aceleradores de vulcanización, aceptores de ácido, cargas, plastificantes, lubricantes, agentes de refuerzo, etc., según técnicas extensamente adoptadas por los usuarios del producto elastomérico.

25.

30.

Un procedimiento conveniente de vulcanización para los copolímeros que contienen, por ejemplo, del 40 al 60% en peso de pentafluoropropileno consiste en mezclar, en una mezcladora de rodillos convencional, a temperatura ambiente, 100 partes de copolímero con 10 a



1954 DEC 12 1957

20 partes de óxido de magnesio, 20 a 40 partes de negro de humo y 0,1 a 3 partes de una de las diaminas antes mencionadas.

5. La mezcla se prensa luego en un molde a 120-220°C, y de preferencia a 140-160°C, y luego se cura a unos 200°C durante 4 a 24 horas.

10. Después del proceso de curado, a partir de los copolímeros objeto de este invento, pueden obtenerse elastómeros que, además de propiedades mecánicas muy buenas, tienen estabilidad térmica muy elevada, gran resistencia al ataque de los productos químicos muy agresivos y son insolubles, con una indivisión mínima, en los disolventes tales como cetonas, ésteres, hidrocarburos, etc.

15. Los copolímeros de este invento son particularmente útiles para la preparación de películas, hojas, cintas, fibras y artículos de diversas formas y tamaños.

20. Resultan también particularmente aptos para ser depositados, según métodos conocidos, en forma de capas protectoras sobre la superficie de diversos materiales o con fines de impregnación.

25. En forma de elastómeros vulcanizados, los copolímeros objeto de este invento son particularmente útiles como materiales para empaquetaduras, tubos, juntas, recipientes, etc., siempre que se requieran características especiales de resistencia al calor, a los esfuerzos mecánicos y al ataque de los disolventes o de agentes químicos agresivos.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.



EJEMPLO 1.

5. En una autoclave de acero inoxidable de 100 cc de capacidad, se introducen 25 cc de agua desoxigenada que contienen en disolución 0,14 g de persulfato amónico. Luego se enfría la autoclave hasta -78°C y se introduce una solución de 0,034 g de metabisulfito sódico en 25 cc de agua.

10. A continuación se cierra la autoclave y se la evacúa; por destilación se introducen 9,9 g de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y 13,9 g de fluoruro de vinilideno, de modo que se obtenga una mezcla monomérica constituida por un 75% en volumen de fluoruro de vinilideno.

15. Luego se inmerge la autoclave en un baño termostático regulado a 70°C , en el que se la mantiene durante 16 horas en sacudimiento.

20. Al final de la reacción, se descargan los gases que no han reaccionado, se coagula por adición de ácido clorhídrico el látex formado, se filtra el copolímero, se le lava con agua y se le seca en vacío a 80°C , hasta peso constante.

25. Se obtienen así 13,9 g de copolímero en forma de polvo blanco. El análisis muestra que el producto contiene 60,5% en peso de flúor y 36,5% de carbono, correspondiendo a un contenido medio de 9% en peso de unidades monoméricas combinadas derivadas del pentafluoropropileno. La viscosidad intrínseca, determinada en ciclohexanona a 30°C , es de 1,31 (100 cc/g).

30. En el examen con los rayos X el copolímero aparece parcialmente cristalino y esta cristalinidad es más evidente en las fibras estiradas. El producto es soluble.



283542

19 DI

al 5% en acetona, se obtienen por evaporación de una capa delgada películas continuas, tenaces, flexibles y transparentes.

5. El copolímero puede moldearse con facilidad a temperaturas superiores a los 140°C, para formar hojas flexibles y transparentes que tienen notable elasticidad y pueden estirarse fácilmente.

10. El copolímero, en forma de película moldeada, tiene una resistencia a la tracción de 240 kg/cm², con un alargamiento de rotura del 450%.

Una hoja de copolímero de un espesor de 0,5 mm, inmersa en ácido nítrico al 70%, a 25°C, durante 15 días, no muestra ninguna variación en el peso ni en sus propiedades físicas.

15. EJEMPLO 2.

En una autoclave de acero inoxidable y de 340 cc de capacidad, se carga bajo nitrógeno una solución de 0,8 g de persulfato amónico y 0,19 g de Na₂S₂O₅ en 200 cc de agua.

20. Se calienta la autoclave a 70°C y luego se la somete a presión de 65 atmósferas con una mezcla gaseosa que contiene 65% en volumen de fluoruro de vinilideno y 35% de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno. La copolimerización se efectúa durante 10 horas, mientras se agita el reactor y se mantiene la presión a 60-65 atmósferas por la aportación continua de mezcla monomérica.

25. Al final se eliminan los gases residuales y del látex se obtienen, por coagulación, lavado y secado, 39,5 g de un producto blanco, con el aspecto de un caucho no vulcanizado. El copolímero contiene 63,7% en peso de flúor y 34,0% de carbono y por consiguiente presenta un contenido medio del 34% en peso de unidades derivadas del

30.



pentafluoropropileno.

Este producto es soluble en diversos disolventes orgánicos, tales como el acetato de etilo, por ejemplo. Su viscosidad intrínseca, determinada en ciclohexanona a 30°C es de 0,53 (100 cc/g).

5.

Una parte del copolímero así obtenido se mezcla, en una mezcladora de rodillos convencional y a temperatura ambiente, con 0,15 partes de óxido de magnesio, 0,25 partes de negro de humo y 0,025 partes de carbamato de hexametilendiamina.

10.

La mezcla resultante se moldea en hojas de un espesor de 1 mm aproximadamente, por compresión a 150°C durante un período de 30 minutos.

Estas hojas se someten a tratamientos de vulcanización calentándolas a 200°C en un horno varias veces, con lo que se obtienen elastómeros que presentan las propiedades físicas reseñadas en la tabla 1.

15.

19 DIC.



283542

TABLA 1

Tiempo de cura- do en un horno a 200°C horas	Resisten- cia a la tracción kg/cm ²	Alarga- miento de ro- tura %	Módulo a 100% kg/cm ²	Defor- mación de ro- tura al cabo de 10 minu- tos %	Dure- za (Shore A)
4	182	100	182	6	92,2
8	196	100	196	6	91,2
16	182	100	182	4	91,2
24	180	100	180	4	88,3

5. Diversas muestras de elastómeros, curadas tal como se ha descrito antes y sometidas a largos períodos de calentamiento en un horno provisto de circulación de aire, a temperaturas entre 200°C y 300°C, no manifiestan alteraciones particulares o modificaciones particulares de las dimensiones después de estos tratamientos.

10. Otras muestras de elastómeros de pentafluoropropileno/fluoruro de vinilideno curados se inmergieron a 30°C, durante 144 horas, en ácidos o disolventes. En la tabla II figuran las variaciones de peso de las muestras



9 DIC. 1967

283542

así tratadas, que sin embargo no presentan alteraciones apreciables en sus propiedades físicas.

TABLA II

Acido o disolvente	Variación porcentual en peso de la muestra después de inmersión durante 144 horas a 30°C y después de secado.
acetona	+ 1,4
benoeno	+ 1,2
n-heptano	- 0,3
acetato de etilo	- 0,6
ácido nítrico al 70%	+ 0,01
ácido sulfúrico al 98%	-0,6

EJEMPLO 3.

5. En la autoclave del Ejemplo 1, se introducen bajo nitrógeno 0,14 g de persulfato amónico en 25 cc de agua y 0,034 g de metabisulfito sódico en 25 cc de agua.

10. Se aplica vacío a la autoclave, refrigerada a -78°C, y se introducen 13,2 g de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y 12,8 g de fluoruro de vinilideno para obtener una mezcla monómerica que contiene alrededor del 67%, a base molar, de fluoruro de vinilideno. Luego se inmerge



19 DIC 1957
283542

la autoclave en un baño termorregulado a 70°C y se la sacude durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se obtienen 8,75 g de un producto elastomérico por los métodos usuales.

5. En el análisis del contenido de flúor y de carbono, este producto manifiesta un contenido medio de unidades monoméricas derivadas del pentafluoropropileno del 31,5% en peso. La viscosidad intrínseca del copolímero en ciclohexanona, a 30°C, es de 1,23 (100 cc/g).

10. El producto se formula a temperatura ambiente en una mezcladora para caucho, de modo que contenga 16 partes de MgO, 25 partes de negro de hume y 2 partes de hexametildiamina por 100 partes de copolímero. Esta mezcla se cura por compresión en un molde a 150°C, durante 30 minutos, y luego calentándola en un horno a 200°C, durante 6 horas. El elastómero así obtenido tiene las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	226 kg/cm
	alargamiento de rotura	140%
20.	módulo a 100%	161 kg/cm ²
	deformación de rotura al cabo de 10 minutos	6%
	dureza (Shore A)	94,8

25. El comportamiento de este elastómero, por lo que atañe a su resistencia al calor, a los disolventes y a los productos químicos, es muy semejante a la del elastómero del Ejemplo precedente.

EJEMPLO 4.

30. Se hacen reaccionar del modo descrito en el Ejemplo anterior, 26,4 g de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y 6,4 g de fluoruro de vinilideno, lo que forma una



9 DIC. 1932

2035

mezcla monomérica que contiene alrededor de 33% en moles de fluoruro de vinilidano.

5. Después de reacción durante 16 horas a 70°C, se obtienen 9,1 g de un copolímero de aspecto cauchoso y con una viscosidad intrínseca de 0,48 (100 cc/g) en ciclohexanona a 30°C. El análisis por combustión demuestra un contenido de flúor del 64,8% en peso y un contenido de carbono de 33,1% en peso, lo que corresponde a un contenido medio del 43% en peso de unidades pentafluoropropilénicas combinadas en las cadenas.
- 10.

Después de curado que se efectúa con las modalidades descritas en el Ejemplo 3, se obtiene un elastómero de las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	180 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	120%
	módulo a 100%	135 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura al cabo de 10 minutos	4%
	dureza (Shore A)	84,6.

20. Cuando se somete este elastómero a temperaturas bajas, conserva buenas propiedades elastoméricas hasta por debajo de 0°C.

A temperaturas inferiores a unos -30°C no se observan signos de fragilidad.

25. EJEMPLO 5.

30. En una autoclave de acero de 100 cc de capacidad, se introducen bajo nitrógeno, por el orden que sigue y enfriando a -78°C después de cada adición, 0,14 g de persulfato amónico en 10 cc de agua, 0,034 g de metabisulfito sódico en 10 cc de agua, 0,004 g de nitrato argéntico en 10 cc de agua y 20 cc de agua que contienen en disolu-

19 DIC

283542



ción 0,65 g de sulfato sódico.

Se aplica vacío y se introducen en la autoclave 24,4 g de una mezcla equimolar de fluoruro de vinilideno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno.

5. La copolimerización se efectúa a 70°C, durante 16 horas, con sacudimiento. Al final se apartan los monómeros residuales, se aísla por filtración el producto de aspecto cauchoso, se le lava y se le seca por tratamiento repetido en una mezcladora de rodillos.

10. Se obtiene 8,35 g de copolímero, que presenta un contenido medio de 70% en peso de fluoruro de vinilideno combinado.

Después de un tratamiento de curado semejante al del Ejemplo 3, se obtiene un elastómero de las características siguientes:

15.	resistencia a la tracción	172 kg/cm ²
	alargamiento de rotura	100%
	módulo a 100%	172 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura al cabo de 10 minutos	2%
20.	dureza (Shore A)	82,4

Estas propiedades se mantienen prácticamente inalteradas después de calentar el elastómero vulcanizado a 200°C durante 96 horas.

25. EJEMPLO 6.

En la autoclave del Ejemplo anterior se introducen bajo nitrógeno 0,10 g de persulfato potásico en 70 cc de agua desoxigenada.

30.. Se cierra la autoclave y se aplica a temperatura ambiente presión de 20 atmósferas con una mezcla equimole-



9 DIC 1962

cular de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y fluoruro de vinilideno. Se efectúa la copolimerización a 95-100°C durante 4 horas, con sacudimiento. Al final se obtienen, por los métodos usuales, 3,2 g de un producto cauchoso, semejante al del ejemplo anterior.

5.

EJEMPLO 7.

En una autoclave de 100 cc se introducen, a 0°C, 0,03 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 30 cc de agua desoxigenada y 0,10 g de persulfato amónico en 40 cc de agua.

10.

Luego se aplica a la autoclave, a 25°C, presión de 10 atmósferas con una mezcla equimolecular de fluoruro de vinilideno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno. Se efectúa la copolimerización durante la noche a 25°C, mientras se sacude la autoclave. Se obtienen así 0,7 g de un copolímero elastomérico.

15.

EJEMPLO 8.

En la autoclave de 100 cc descrita en el Ejemplo anterior, se introducen bajo nitrógeno 0,3 g de alfa, alfa'-azodisobutironitrilo, 45 g de perfluorociclobutano y 30 g de una mezcla equimolecular de fluoruro de vinilideno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno.

20.

Se efectúa la copolimerización durante la noche a 85°C; se obtienen así 0,6 g de un copolímero elastomérico.

25.

EJEMPLO 9.

En la autoclave del Ejemplo anterior, se introducen bajo nitrógeno 0,15 g de peróxido del ácido heptafluorobutírico y 25 g de una mezcla equimolecular de fluoruro de vinilideno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno. Después de reacción a 50°C durante la noche, se obtienen 2,1 g de un copolímero que tiene el aspecto de un caucho

30.



19 DIC 1952

283542

no vulcanizado.

EJEMPLO 10.

- En la autoclave del Ejemplo anterior, enfriada a -78°C , se introducen bajo nitrógeno, por el orden en que se exponen, las sustancias siguientes:
5. - 0,14 g de persulfato amónico en 5 cc de agua,
- 0,034 g de metabisulfito sódico disueltos en 5 cc de agua,
- 0,6 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 10 cc de agua,
- 0,15 g de perfluorocaprilato amónico en 30 cc de agua,
 10. Se aplica vacío a la autoclave y se introducen por destilación 19,4 g de una mezcla equimolecular de 1,1,3,3,3-pentafluoropropileno y fluoruro de vinilideno.
Luego se inmerge la autoclave en un baño de aceite termorregulado a 100°C , y se la agita por sacudimiento durante 15 horas.
 15. Al final se eliminan los gases residuales y se obtienen un látex copolímero muy estable, que luego se coagula por adición de ácido clorhídrico y agitación.
Se filtra el copolímero, se le lava cuidadosamente con agua y se le seca, primeramente en vacío y luego por tratamiento en una mezcladora para caucho.
Se obtienen 10 g de un producto en forma de una masa cauchosa. El análisis demuestra que el copolímero tiene un contenido medio de 50% en peso de unidades pentafluoropropilénicas combinadas.
 25. El producto se formula en una mezcladora convencional para caucho, de modo que contenga 15 partes de MgO , 30 partes de negro de humo y 1,2 partes de carbamato de hexametildiamina por 100 partes de copolímero.
 30. Después de moldear en hojas a 150°C , se efectúa



11.11.1962

283542

el curado a 200°C durante 24 horas.

El elastómero obtenido tiene las propiedades mecánicas siguientes:

	resistencia a la tracción	170 kg/cm ²
5.	alargamiento de rotura	100%
	módulo de 100%	170 kg/cm ²
	deformación permanente a la rotura al cabo de 10 minutos	2%

10. El producto curado es muy resistente a la acción de las temperaturas elevadas y conserva sus propiedades elásticas, sin volverse frágil, hasta a temperaturas inferiores a 0°C.

283542¹⁹



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana núm. 22.774/61 depositada el 20 de Diciembre de 1.961:

5. 1. Un procedimiento para preparar copolímeros con gran contenido de flúor, que se caracteriza por el hecho de que una mezcla constituida por 95 a 5 partes en peso de fluoruro de vinilideno y 5 a 95 partes en peso de 1,1,3,3,3-pentafluorepropileno se hace reaccionar en solución, emulsión o suspensión, en presencia de un iniciador de polimerización de radicales libres, a temperaturas comprendidas entre -20°C y 200°C, y de preferencia entre 20 y 100°C, a presión comprendida entre la presión autógena y 300 atmósferas.
10. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el iniciador se elige en el grupo constituido por los compuestos peroxídicos orgánicos o inorgánicos y los compuestos azóicos alifáticos.
15. 3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el iniciador radicalico se usa en cantidad comprendida entre 0,001 y 5 partes, y de preferencia entre 0,01 y 2 partes, en peso, por 100 partes en peso de la mezcla de monómeros copolimerizables.
- 20.
- 25.

283542



4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que como único medio de reacción se usa un exceso de la propia mezcla monomérica.
5. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que como medio de polimerización se usa una fase acuosa y como iniciadores se usan compuestos peroxídicos solubles en agua.
6. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa también en presencia de activadores, en cantidades de 0,001 a 1% en peso respecto al número total, y/o de aceleradores, en cantidades de 0,001 a 1%, y/o de un agente amortiguador.
7. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de agentes transferidores de cadena.
8. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa en presencia de un agente dispersante, en cantidades de 0,01 a 2% en peso respecto al agua.
9. Un procedimiento para preparar copolímeros con gran contenido de flúor.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 27 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 de Diciembre de 1.962

p. a.

JAIÑE ISEÑN MRRALLES

P. P.