

EX-I/II
8143/ca



286432

Nº 286.432

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

SICEDISON, S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Via Prin-
cipe Eugenio, 5, MILAN (Italia), relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE
MONOMEROS FLUORADOS"

=====

Inventores: Mario Ragazzini, Donato Carcano
Carmine Garbuglio y Andrea Doria

Prioridades: Solicitudes de patente italiana:
nº 5457 de fecha 20.3.1962
nº 27340 (verbal) de 20.9.1962
nº 32838 (verbal) de 13.3.1963

283432



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados, y más particularmente para la polimerización de tetrafluoroetileno (TFE). - - - - -

5.

Han sido ya descritos diversos métodos para la polimerización de tetrafluoroetileno. - - - - -

Los sistemas catalizadores empleados actualmente para la polimerización de tetrafluoroetileno, están basados o bien en peróxidos o bien en sistemas Redox, o sistema Redox en presencia de un agente transferidor de electrones como activador. En el caso de peróxidos, pueden ser empleados peróxidos solubles o insolubles en agua.

10.

En el caso de peróxidos hidrosolubles la polimerización tiene lugar con velocidad razonablemente buena únicamente a una temperatura mayor que 50°C, dando polímeros que no presentan características mecánicas muy satisfactorias a causa de las reacciones de "cambio de cadena" que, conforme es sabido, aumentan la polimerización radicalica al aumentar la temperatura. - - - - -

15.

20.

En el caso de peróxidos no solubles en agua el polímero resultante presenta un peso molecular bajo y es obtenido con rendimientos muy pequeños, por lo cual el método resulta ser inaprovechable. - - - - -

Con los sistemas Redox normalmente empleados el campo de temperaturas en el que puede efectuarse la polime-

25.

286432



rización se encuentra por debajo de la temperatura ambiente; de esta manera el polímero resultante puede presentar buenas características, siempre que se haya puesto un cuidado particular en la dosificación y mezcla de los catalizadores.

- 5. El polímero, no obstante, está por lo general impurificado por la presencia de los agentes reductores particulares, del género de los bisulfitos, hiposulfitos, oxalatos, citratos, etc., que son normalmente empleados en los sistemas Redox. El procedimiento, además, resulta complicado cuando se recurre a una tercera substancia como agente transferidor de electrones. - - - - -

Un objeto de la presente invención es el de proveer un procedimiento para la polimerización de TFE que permita efectuar la polimerización dentro de un amplio campo de temperaturas y que dé por resultado la formación de polímeros de elevado peso molecular, dotados de una pureza particular y de muy buenas características mecánicas, con rendimientos inesperadamente elevados. - - - - -

- 15.

Otros objetos de la invención se harán evidentes a las personas expertas en la especialidad mediante la descripción que se acompaña. - - - - -

- 20.

De acuerdo con la presente invención, los objetos anteriores se alcanzan según un procedimiento que comprende la polimerización de tetrafluoroetileno bajo unas condiciones que permiten efectuar rápidamente la polimerización y controlarla fácilmente en presencia de un sistema catalizador constituido por un peróxido inorgánico y una sal hidrosoluble de plata. - - - - -

- 25.

De acuerdo con la invención la polimerización es

286432



efectuada en un medio acuoso que contiene en disolución un agente amortiguador tal como bórax o pirofosfato, en una concentración tal que el pH resultante se encuentre entre 7 y 11, con monómero líquido o gaseoso, operando por lo general con una relación agua:monómero comprendida entre 0,5/1 y 20/1. Estas indicaciones, sin embargo, no tienen carácter limitativo dado que también operando por debajo o por encima de dichas relaciones, se obtienen polímeros de muy buenas características. - - - - -

10. Los peróxidos preferidos para la ejecución de la presente invención son el persulfato amónico y los persulfatos de metales alcalinos, empleados en cantidades comprendidas entre 0,5 g y 0,05 g por litro de agua. - - - - -

15. Las sales hidrosolubles de plata a emplear como activadores en la ejecución de la presente invención son sales de plata que, a causa de su solubilidad en agua, puedan originar iones Ag^+ ; sin embargo, la sal preferida es el nitrato de plata. El mismo es empleado en una concentración de 0,05 g a 0,005 g por litro de agua; preferentemente en una
20. concentración de aproximadamente 0,01 g por litro de agua.

Los componentes de dicho sistema catalizador son empleados preferentemente en una relación molar peróxido/sal hidrosoluble de plata comprendida entre 50 y 1, preferentemente entre 10 y 4. - - - - -

25. Las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se efectúa el procedimiento de polimerización de la presente invención dependerán de las cualidades deseadas para el polímero. La temperatura puede ser mayor o menor que la temperatura crítica del TFE (33,3°C) y en particular está

286432



comprendida entre 0° y 100°C, aún cuando el catalizador es activo a temperaturas más altas. - - - - -

5. Cuando la polimerización se efectúa a una temperatura más baja que la temperatura crítica del TFE y a una presión tal que se tenga el TFE en estado líquido, se obtiene un polímero de alto peso molecular dotado de propiedades mecánicas de valor elevado. - - - - -

10. La polimerización del TFE en estado líquido es efectuada bajo presiones comprendidas entre unas 18 a unas 300 atm, bajo la presión autógena o bajo presión de un gas inerte.

15. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la polimerización es efectuada preferentemente usando unas temperaturas y presiones tales que se tenga el monómero en estado gaseoso; de esta manera es posible trabajar a presiones considerablemente bajas y, por lo tanto permitiendo una regulación mucho más fácil de la reacción y el empleo de un equipo mucho más sencillo, con gran seguridad operacional y seguro control de temperaturas, puesto que es posible trabajar con un considerable exceso de agua que actuará como estabilizador térmico, y con la posibilidad de controlar la aportación de monómero con la precisión deseada. Así se obtendrá un polímero de excelentes características físicas, fisicoquímicas y mecánicas, finamente dispersado en forma de partículas de gran uniformidad dimensional y libre de aglomeraciones.

25. Dichas condiciones son alcanzadas teóricamente operando bien sea a una temperatura mayor que la temperatura crítica del TFE, bien sea a una temperatura menor que dicha temperatura crítica pero bajo una presión más baja que la tensión del vapor del TFE líquido. - - - - -

30. El campo de temperaturas preferido está comprendido

286432



entre la temperatura ambiente y 50°C, mientras que el campo de presiones preferido es estrictamente dependiente de las temperaturas. Para temperaturas mayores que la temperatura crítica del TFE (33,3°C) puede ser empleada provechosamente

- 5. cualquier presión, dado que a dichas temperaturas el TFE se encuentra siempre en estado gaseoso; no obstante, es preferible operar dentro de un campo de presiones comprendido entre 4 y 40 atm. - - - - -

Para temperaturas más bajas que la temperatura crítica del TFE puede ser empleada cualquier presión más baja que la tensión del vapor del TFE líquido; no obstante se opera preferentemente a presiones comprendidas entre 4 y 20 atm. - - - - -

- 15. A fin de reducir el tiempo de iniciación y de obtener una rápida activación del catalizador, la reacción es convenientemente iniciada a una presión ligeramente mayor que la presión prescrita para la polimerización. - - - - -

Operando a 20°C bajo una presión del TFE de 10 atm. y con una relación en peso H₂O/TFE = 5, se obtienen partículas de polímero que pasan casi totalmente por un tamiz de mallas ASTM 18. - - - - -

- 25. La presencia en el medio acuoso de un agente amortiguador que mantenga el pH comprendido entre 7 y 11, permite el empleo de autoclaves normales (de acero inoxidable, esmaltados, vitrificados, etc.) puesto que los productos ácidos que eventualmente pueden formarse durante la polimerización del TFE son neutralizados, y además evita que el polímero resultante sea demasiado fuertemente ácido o esté contaminado por sales metálicas originadas por la corrosión del autoclave, las cuales exigirían laboriosas operaciones de purificación. Asimismo son evitadas todas las reacciones
- 30.



286432

colaterales de cambio de cadena debidas a sustancias ácidas (HF) o a los ácidos orgánicos fluorados, y puede conseguirse un mejor control de la velocidad de polimerización dado que no hay variación del pH en el tiempo. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, son empleadas como agentes amortiguadores dichas sales de metal alcalino y de ácidos inorgánicos débiles, especialmente tetraboratos y pirofosfatos, lo cual permite un mejor control de la reacción, a la par que se obtiene un polímero particularmente puro con un alto grado de blancura y prácticamente exento de cenizas.

5.
10.

El procedimiento de polimerización objeto de la presente invención puede ser aplicado de manera discontinua o continúa. - - - - -

La aportación del catalizador dentro del sistema de polimerización puede efectuarse ya sea de manera continua, ya sea de manera discontinua de modo que se controle parcialmente la temperatura de polimerización durante la conversión del monómero. Dicha aportación es efectuada generalmente por medio de dos bombas dosificadoras, una para peróxidos, y la otra para la sal de plata, que alimenten el autoclave de polimerización permitiendo la formación del sistema catalizador en presencia del monómero a polimerizar. - - - - -

15.
20.

Dicho sistema se ha comprobado que es el más eficiente, pero sin embargo no debe limitar la amplitud de la presente invención, puesto que incluso operando con un catalizador prefabricado e introduciendo en el autoclave primero uno de los dos componentes del catalizador y luego el otro, resultan ser muy buenos tanto los rendimientos como las características del polímero. La conversión de monómero puede ser total o parcial y la conveniencia de efectuar una conversión más o menos avanzada depende estrictamente del tipo de auto-

25.
30.



clave, del sistema agitador 286432 - - - - -

5. Asimismo, en lo que concierne a la aportación del monómero, ésta puede ser efectuada ya sea totalmente al principio de la reacción, ya sea gradualmente durante la propia reacción. En este caso, también el tipo de autoclave y el sistema agitador juegan un papel determinante en la elección del sistema de aportación. - - - - -

10. Los porcentajes de catalizador empleado son muy reducidos: cantidades de polímero por gramo de catalizador alcanzando el orden de decenas de kilogramo por gramo de catalizador, que dan por resultado un contenido de cenizas en el polímero de casi cero. - - - - -

15. Dicha sal de plata es empleada en una concentración tan baja (algunas pocas decenas de partes por millón, calculadas sobre el medio de reacción acuoso) que es en extremo difícil averiguar si dicho compuesto pasa a su forma de mayor valencia, es decir Ag^{++} , y así participa en un sistema Redox, o bien si simplemente actúa como activador de la descomposición radicalica del peróxido. - - - -

20. De acuerdo con el procedimiento objeto de la presente invención la polimerización puede ser efectuada en suspensión acuosa amortiguada o en emulsión, en presencia de aditivos de acción emulsionadora que sean compatibles con la polimerización del monómero fluorado. Dichos aditivos son introducidos en el autoclave en cantidades muy pequeñas, y se obtienen polímeros en polvo de gran densidad aparente, aun cuando se opere a baja presión. - - - - -

25. Los siguientes ejemplos 1 a 9 ilustrarán más cla-

286432



ramente el procedimiento de acuerdo con esta invención, debiendo entenderse que pueden introducirse variaciones y modificaciones en su ejecución sin apartarse del ámbito de la invención que se describe y reivindica. - - - - -

5. EJEMPLO N° 1

En un autoclave de 5 litros de acero inoxidable V4 A, equipado con agitador de hélice y camisa de refrigeración, después de eliminar el aire por aspiración y de lavado con nitrógeno, se introducen sucesivamente: - - - - -

10. 1500 g de agua destilada y desaereada conteniendo 2 g de borax disuelto.

1500 g de tetrafluoroetileno.

Se lleva la temperatura a unos 5°C y luego, mediante dos bombas dosificadoras, se introducen simultáneamente

15. en el autoclave por dos válvulas distintas:

250 ml de solución acuosa conteniendo 0,45 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ y

250 ml de solución acuosa conteniendo 0,027 g de $AgNO_3$

20. Con ello obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{mols } (NH_4)_2S_2O_8}{\text{mols } AgNO_3} = 12,4 ; \frac{\text{g } (NH_4)_2S_2O_8}{\text{g } C_2F_4} = 3 \cdot 10^{-4};$$

$$\frac{\text{g } H_2O}{\text{g } C_2F_4} = 1,33$$

25. De esta manera el catalizador se forma en presencia del monómero a polimerizar. Se pone en marcha la agitación dentro del autoclave; se lleva la temperatura a 5°C, haciendo circular agua fría por la camisa del autoclave, Después de

30. 6 horas, se descargan 1.400 g de polímero blanco, que después de lavado y secado presenta una densidad aparente de unos



- 0,3 g/ml. Operando a la misma temperatura, pero introduciendo el tetrafluoroetileno gradualmente durante un intervalo de tiempo tal que se tenga una presión de unas 6 atm, evitando así pasar a monómero líquido, la polimerización se hará más fácilmente controlable y el polímero resultará suficientemente subdividido y fácil de descargar y de lavar. La densidad aparente del polímero granular será 0,40 g/ml. Además el polímero será fluente y, a diferencia del polímero obtenido por polimerización de líquido, no presenta la tendencia a hacer lodos. - - - - -
- 5.
- 10.

Una vez elaborados, estos polímeros presentan una resistencia a la tracción de 200 kg/cm² y su alargamiento a la rotura es 400%. Dichas determinaciones fueron efectuadas operando según normas ASTM. - - - - -

15. EJEMPLO N° 2

En el autoclave del ejemplo 1, procediendo de manera similar, se introducen las mismas cantidades de agua, monómero, catalizador y agente amortiguador, a fin de dejar inalteradas las relaciones del ejemplo 1. - - -

20. La temperatura de polimerización es llevada entre 20° y 30°C y después de 2 horas se descarga una cantidad de polímero análoga a la del ejemplo 1. - - - - -

25. Si el tetrafluoroetileno no es introducido totalmente al principio, sino que se regula su introducción a lo largo de un intervalo de tiempo, de modo que se mantenga una presión de trabajo constante de unas 10 atm, entonces el polímero que se descarga resultará estar formado por gránulos que tienen una densidad aparente de 0,45 g/l y que son fluentes y lavables. - - - - -

286432



Dicho polímero presenta buenas características mecánicas que, no obstante, son inferiores a las obtenidas polimerizando según el ejemplo 1. En efecto, la resistencia a la tracción resulta ser de unos 180 kg/cm², y el alargamiento a la rotura es 350% (determinaciones según normas ASTM)

EJEMPLO Nº 3

En el autoclave del ejemplo 1, procediendo de manera análoga, se introducen sucesivamente: - - - - -

10. 2400 g de agua destilada y desaerada conteniendo 3 g de pirofosfato disuelto.

1000 g de tetrafluoroetileno

La temperatura se lleva a unos 5°C, y mediante dos bombas dosificadoras similares a las del ejemplo 1, se introducen en el autoclave:

15. 300 ml de solución acuosa conteniendo 0,30 g de (NH₄)₂S₂O₈ y

300 ml de solución acuosa conteniendo 0,18 g de AgNO₃

De esta manera se obtienen las siguientes relaciones:

20.
$$\frac{\text{mols } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}{\text{mols AgNO}_3} = 12,4 ; \quad \frac{\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}{\text{g C}_2\text{F}_4} = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g C}_2\text{F}_4} = 3 ;$$

25. La temperatura es llevada a 5°C. Después de un tiempo de reacción del orden de 6 horas se descargan 950 g de polímero blanco que presenta una densidad aparente de unos 0,3 g/ml.

Introduciendo el tetrafluoroetileno gradualmente de modo que en el autoclave se mantenga la presión a unas 6 atm., la polimerización se efectuará con monómero gaseoso y el polímero que se descarga resultará granular, suficientemente

286432



fluente y con una densidad aparente de aproximadamente
0,5 g/l. - - - - -

5. La polimerización será controlada más fácilmente que en el caso de los ejemplos 1 y 2 de la polimerización con monómero gaseoso, debido a la mayor cantidad de agua que actúa como estabilizador térmico. - - - - -

10. Una vez elaborado, el polímero muestra una resistencia a la tracción de 230 kg/cm² y su alargamiento a la rotura es 450% (determinaciones efectuadas según normas ASTM). - - - - -

EJEMPLO N° 4

En un autoclave de dos litros de tipo análogo al de los ejemplos precedentes se introducen sucesivamente:

- 15. 900 g de agua destilada y desaerada conteniendo 1,2 g de bórax disuelto
- 300 g de tetrafluoroetileno

El autoclave es refrigerado a 10°C y la presión se lleva a 150 atm por medio de nitrógeno muy puro. - - -

20. Manteniendo la temperatura a unos 10°C, se introducen en el autoclave mediante dos bombas dosificadoras según una técnica muy similar a la de los ejemplos precedentes: - - - - -

- 25. 150 ml de solución acuosa conteniendo 0,1 g de Na₂S₂O₈
- 150 ml de solución acuosa conteniendo 0,006 g de AgNO₃

30. Se pone en marcha la agitación dentro del autoclave. se lleva la temperatura entre 10° y 15°C, se descargan después de 4 horas 280 g de polímero blanco, que, después de filtración y secado, presenta una densidad aparente de 0,5 - 0,6 g/ml. - - - - -

286432



El polímero presenta una resistencia a la tracción de 250 kg/cm² y su alargamiento a la rotura es 450% (Determinaciones según normas ASTM). - - - - -

EJEMPLO Nº 5

5. En un autoclave de dos litros análogo al de los ejemplos precedentes, y procediendo igual que en el ejemplo anterior, se introducen: - - - - -

900 g de agua destilada y desaerada conteniendo 1 g de borax disuelto y

10. tanto tetrafluoroetileno como sea necesario para alcanzar una presión de 6 atm.

La temperatura se lleva a unos 20°C, y mediante las bombas dosificadoras se introducen dentro del autoclave: - -

15. 50 cc. de una solución conteniendo 0,0173 g de peróxido sódico.

50 cc. de una solución conteniendo 0,00625 g de nitrato de plata.

20. Se pone en marcha la agitación dentro del autoclave y después de un período de reacción de 4 horas, durante el cual se mantiene la presión a unas 6 atm., se descargan 250 g de un polímero blanco y granular cuya densidad aparente es aproximadamente 0,5 g/cc y cuyas características mecánicas (determinadas según las normas ASTM) son:

Resistencia a la tracción 200 kg/cm²

25. Alargamiento a la rotura 400 %

EJEMPLO Nº 6

En el autoclave del ejemplo 1, procediendo igual que en el ejemplo 5, se introducen sucesivamente:

30. 2400 g de agua destilada y desaerada conteniendo 3 g de borax disuelto y

300 g de tetrafluoroetileno.

286432



Se lleva la temperatura a unos 10°C y, mediante las bombas de los ejemplos precedentes, se introducen en el autoclave:

- 5. 300 ml de solución acuosa conteniendo 0,1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 300 ml de solución acuosa conteniendo 0,006 g de AgNO_3

De esta manera se obtienen las siguientes relaciones:

$$10. \frac{\text{mols } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}{\text{mols } \text{AgNO}_3} = 12,4; \quad \frac{\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}{\text{g } \text{C}_2\text{F}_4} = 3 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{\text{g } \text{H}_2\text{O}}{\text{g } \text{C}_2\text{F}_4} = 10$$

La temperatura de reacción es llevada a 10°C y la presión a 6 atm. Después de 4 horas de polimerización muy fácilmente controlada se descargan 280 g de polímero granular blanco, cuya densidad aparente es aproximadamente 0,5 g/ml. - - - -

- 15. Los resultados de ensayos mecánicos (normas ASTM) son:
Resistencia a la tracción 250 kg/cm²
Alargamiento a la rotura 450-500 %

mientras que operando bajo las mismas condiciones, pero sin agente amortiguador, se obtiene una reacción muy ácida, tras lo cual por lavado y secado se obtienen 200 g de polímero gris sucio, que es muy ácido y difícilmente lavable. - - - - -

EJEMPLO Nº 7

En un autoclave de dos litros de tipo análogo al de los ejemplos precedentes, se introducen sucesivamente:

- 25. 900 g de agua destilada y desaerada conteniendo 1,2 g de borax disuelto.
- 500 g de tetrafluoroetileno.

Luego el autoclave es puesto gradualmente a 50°C y al mismo tiempo la presión interior alcanza 60 atm; seguidamente:



286432

mediante las bombas dosificadoras usuales, se introducen: - - -

- 150 ml de solución acuosa conteniendo 0,1 g de $(NH_4)_2S_2O_8$
- 150 ml de solución acuosa conteniendo 0,006 g de $AgNO_3$

Con ello se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{mols } (NH_4)_2S_2O_8}{\text{mols } AgNO_3} = 12,4 ; \frac{\text{g } (NH_4)_2S_2O_8}{\text{g } C_2F_4} = 2 \cdot 10^{-4} ; \frac{\text{g } H_2O}{\text{g } C_2F_4} = 2,4$$

- 10. Se pone en marcha la agitación dentro del autoclave, mientras se lleva la temperatura a unos 50°C; después de unas 3 horas se descargan 450 g de un polímero granular blanco que presenta una densidad aparente de 0,5 g/ml. - - - - -

- 15. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura (determinados según normas ASTM) son 160 kg/cm² y 300 % respectivamente. - - - - -

EJEMPLO N° 8

- 20. Se utiliza un autoclave de 40 litros con velocidad de agitación variable entre 300 y 1000 r.p.m., dotado de una válvula de descarga automática dispuesta en el fondo y equipado para operar de manera continua o discontinua. Bajo corriente de nitrógeno se introducen en el autoclave 20 litros de agua destilada conteniendo 10 g de pirofosfato sódico disuelto, y seguidamente se hace el vacío en el autoclave. - - - - -

- 25. Luego se introduce TFE regulando la alimentación mediante una válvula hasta que la presión dentro del autoclave alcanza 9 atm. Después, mediante dos bombas dosificadoras se introducen en el autoclave simultáneamente y separadamente 100 ml. de solución acuosa de persulfato amónico al 1,6% y 100 ml de solución acuosa de nitrato de plata al 0,2%. - - - - -

286432



Se pone en marcha la agitación dentro del autoclave y se observa el curso de la reacción a través del registrador de presión. Se permite que la presión descienda a 8 atm.; luego la presión es llevada de nuevo a 9 atm., en tanto que se

5. carga hasta un total de 4,5 kg de TFE. La temperatura se mantiene a unos 30°C. - - - - -

Al final de la operación la presión en el autoclave es igual a la tensión del vapor a dicha temperatura. - - - -

El tiempo de polimerización efectivo es de unos

10. 90 minutos. El autoclave es sometido a una muy pequeña sobrepresión de nitrógeno y el agua de reacción es retirada siempre bajo corriente de nitrógeno, por medio de un tubo-sonda provisto de filtro de malla. - - - - -

El polímero es lavado directamente dentro del autoclave en ausencia de aire, a fin de eliminar las últimas trazas de nitrato de plata, las cuales, si quedasen conglobadas en los gránulos de polímero, disminuirían su grado de blancura.

15.

Previamente se habían introducido bajo corriente de nitrógeno 20 litros de agua destilada, agitando durante algún tiempo y luego evacuando de nuevo. - - - - -

20.

Después se introduce agua y bajo agitación se descarga el polímero por la válvula del fondo y se le recoge en un recipiente cuyo fondo está provisto de un filtro de malla 100 de acero inoxidable. - - - - -

El polímero así obtenido queda a punto para ser secado y para su eventual elaboración posterior. Se obtienen 4,3 kg de polímero granular blanco. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura (según normas ASTM) son

25.

286432



5. respectivamente 200 kg/cm² y 350%, mientras que repitiendo la reacción bajo las mismas condiciones, pero empleando como agente amortiguador 10 g de tartrato sódico, se obtiene un polímero que presenta un contenido de cenizas de 0,03%, de coloración parda que se hace más pronunciada en las subsiguientes operaciones de sinterización. - - - - -

EJEMPLO Nº 9

10. Empleando el mismo equipo que en el ejemplo anterior, se introducen 20 litros de agua destilada conteniendo 10 g de bórax disuelto en el autoclave, mantenido bajo corriente de nitrógeno; seguidamente se hace el vacío en su interior.

15. Después de ello se introduce TFE, manteniendo dentro del autoclave una presión de 5 atm. Mediante dos bombas dosificadoras se introducen luego en el autoclave, simultáneamente y separadamente 500 ml de una solución acuosa de persulfato amónico al 1,6 % así como 500 ml de una solución de nitrato de plata al 0,2%. - - - - -

20. Se pone en marcha la agitación dentro del autoclave y se observa el curso de la reacción a través de un registrador de presión. Se permite que la presión baje hasta 3,5 atm y se mantiene a tal valor hasta agotamiento total de monómero. En total se cargan 4 kg de TFE. - - - - -

25. Al final de la operación la presión en el autoclave será igual a la tensión del vapor a dicha temperatura. La temperatura de reacción, controlada y regulada mediante circulación de agua fría por la camisa del autoclave, varía durante el transcurso de la polimerización dentro de un campo de 22[±] 3°C. - - - - -

El tiempo real de polimerización es 2 horas.

286432



El autoclave es sometido a una sobrepresión muy pequeña de nitrógeno y se retira el agua de reacción por succión, a través de un tubo-sonda provisto de filtro de malla, siempre bajo corriente de nitrógeno. - - - - -

5. El polímero es lavado directamente dentro del autoclave en ausencia de aire a fin de eliminar por completo el nitrato de plata, el cual, si quedase incluído en los gránulos de polímero, haría disminuir su grado de blancura. - -

10. Previamente se habían introducido bajo corriente de nitrógeno 20 litros de agua destilada, agitando durante algún tiempo, y luego se hace de nuevo el vacío. Después se introduce agua y bajo agitación se descarga el polímero y se le recoge en un recipiente cuyo fondo está provisto de un filtro de malla 100 de acero inoxidable. El polímero así obtenido queda a punto para ser secado y para su eventual elaboración posterior. Se obtienen 3,8 kg de polímero granular blanco. - - - - -

15. Procediendo como en la operación anterior, pero en ausencia de nitrato de plata, se obtienen tan solo muy pequeñas trazas de polímero. La presión en el autoclave permanece sustancialmente constante durante la reacción, lo cual confirma el hecho de que no tiene lugar polimerización alguna. - - - - -

20. Procediendo de la misma manera, pero en presencia de solo nitrato de plata, la conversión en polímero es prácticamente nula, hecho que confirma la eficacia de la combinación persulfatoamónico/nitrato de plata. - - - - -

25. Operando en presencia de nitrato de plata y persulfato, pero en ausencia de un agente amortiguador, no se obtie

286432



ne la misma uniformidad de operación, típica de las operaciones efectuadas en presencia de un agente amortiguador, puesto que el pH del medio acuoso varía en el curso de la reacción entre 7 y 3; el polímero descargado es altamente ácido, de difícil purificación y de menor estabilidad térmica. - - - - -

5.

Habiendo efectuado la descripción que precede debe hacerse constar que el objeto de la presente invención es el que se define en los términos de la primera de las reivindicaciones que siguen ya sea considerada aisladamente, ya sea considerada en combinación con una o varias de las reivindicaciones restantes. - - - - -

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

15.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados, particularmente de tetrafluoroetileno, caracterizado por comprender la polimerización del monómero fluorado en un medio de reacción acuoso amortiguador en presencia de un sistema catalizador constituido por un peróxido inorgánico y una sal hidrosoluble de plata. - - - - -

20.

2. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema catalizador está constituido por persulfato de amonio o de metal alcalino y nitrato de plata. - - - - -

25.

3. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación molar entre el peróxido inorgánico y la sal hidrosoluble de plata está comprendida entre 50 y 1,

30.

286432



y preferentemente entre 10 y 4. - - - - -

5. 4. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre las cantidades en peso de agua y de tetrafluoroetileno monómero esté comprendida entre 0,5 y 20. - - - - -

5. 5. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de plata es empleada en una cantidad comprendida entre 0,05 y 0,005 g por litro de agua. - - - - -

10. 6. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio acuoso de reacción contiene en disolución un agente amortiguador tal como bórax o pirofosfato en una concentración tal que el pH resultante se encuentre entre 7 y 11. - - - - -

15. 7. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada a una temperatura comprendida entre 0°C y 100°C, y a una presión de unas 4 a unas 300 atm, bajo la presión autógena o bajo presión de un gas inerte. - - -

20. 8. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada bajo una temperatura y presión tales que se tenga al tetrafluoroetileno monómero en estado gaseoso. - - - - -

25. 9. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 8, caracterizado por comprender la ejecución de la polimerización a una temperatura mayor que la temperatura crítica (33,3°C) del tetrafluoroetileno,

286432



pero preferentemente a una temperatura comprendida entre dicha temperatura y 50°C, bajo una presión comprendida entre 4 y 60 atm. -----

- 5. 10. Procedimiento para la polimerización de monómeros fluorados según la reivindicación 8, caracterizado por comprender la ejecución de la polimerización a una temperatura menor que la temperatura crítica del tetrafluoroetileno, preferentemente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura crítica, bajo una presión menor que la tensión del vapor del tetrafluoroetileno líquido, preferentemente comprendida entre 4 y 20 atm. -----

11. "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS FLUORADOS". -----

- 15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Barcelona, 20 Marzo 1963

P.A.

MARCELINO CURELL SUÑOL

P. P. *Marcelino Curell Suñol*