



PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5300-946

Your Order No. PA/17663.

30 5635

Memoria Descriptiva

sobre

"Método para la preparación de politetrafluoroetileno ultrafino".

=====

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York, EE.UU. de America.

=====

Este invento se refiere a politetrafluoroetileno ultrafino mejorado (PTFE) y a su preparación.

El PTFE fibroso ultrafino no poroso es comercialmente bien conocido y ha sido utilizado en

5.

- 30 5635



- la producción de laminado fino; no obstante, la expansión anisotrópica de este material ultrafino es tal que tiene lugar un alto grado de contracción en la sinterización, lo cual, a la vez, produce imperfecciones en la fabricación de piezas de precisión. Por otra parte, resulta deficiente para la resistencia de la preforma en el fraguado para muchas aplicaciones. Esta debilidad en la resistencia de la preforma conduce a eventuales resquebrajaduras al efectuar el transporte desde el molde al horno de sinterización; a una extensa formación de fragmentos de deshecho con motivo de las citadas resquebrajaduras; y a fragilidad del artículo sinterizado. Se han utilizado dos juegos de moldes para fabricar piezas de precisión en un intento para mejorar los resultados de este material, pero se ha comprobado que tal procedimiento no es satisfactorio y resulta antieconómico. Además, el uso de partículas fibrosas produce muchos problemas adicionales debidos a su naturaleza fibrosa, tales como aglomeración, reducción en la capacidad de flujo, intersticios en la bancada, producción de superficies ásperas en el moldeado, y falta de uniformidad en el producto terminado.
5. Un objeto del presente invento es el de proveer politetrafluoroetileno ultrafino en el cual estas ventajas se reduzcan o eliminen que comprende un procedimiento para la producción de politetrafluoroetileno ultrafino, compuesto por partículas del referido producto de una dimensión no menor de 100
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- micrones con una molienda efectuada tan solo a base de colisión interpartícula a una temperatura aproximada por debajo de los 93°C; y clasificación de las partículas molidas para separar de las mismas aquellas cuya dimensión máxima no sea mayor de 50 micrones aproximadamente, tamaño de tamizado húmedo. Es de desear que las partículas no separadas sean sometidas a nueva molienda y clarificación.
- El MTE nuevo obtenido, está compuesto de
5. partículas porosas, no fibrosas, con contornos redondeados, que tienen un tamaño no superior a 50 micrones, de tamizado húmedo, y posee una función de distribución no mayor de 0,40 aproximadamente, un tamaño sub-tamiz no más grande de 5,0 micrones aproximadamente, una razón de tamaño de tamizado húmedo a tamaño de sub-tamizado del orden aproximado de 2 a 10, resistencia al dobléz desinterizado de al menos 60 Kg/cm² aproximadamente y, después de la sinterización, una resistencia a la tensión de al menos 280 Kg/cm² un porcentaje de extensión aproximado de 300, un grado de compresión no superior a 6,0 aproximadamente, un factor de expansión anisotrópica no mayor de 1,13 aproximadamente, una resistencia dieléctrica de al menos 47 KV por milímetro aproximadamente, una espereza de superficie no mayor de 2,1 x 10⁻⁴ cm aproximadamente a 35 KG/cm² y no mayor de 8,1 x 10⁻⁵ cm a 140 Kg/cm², y un contenido de intersticios no superior a 0,1 % a presiones superiores a 140 Kg/cm².
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 30. Expondremos detalladamente a continuación

- 4 - 30 5035



las características del invento así como las propiedades del preparado, siendo:

- "tamaño partícula, tamiz-húmedo"; El tamaño de la partícula se mide mediante un análisis a base de tamiz húmedo, y el tamaño de éste se expresa como el diámetro de la partícula medida (d_{th}). Los tamices utilizados son los normales en los Estados Unidos, con malla de 230, 270, 325 y 400. También se usan tamices de 30 y 20 micrones, no siendo tales tamices cribas ASTM, sino más bien cribas Micromalla, preparadas por la Buckbee Mears Co. a base de un procedimiento fotográfico. Las aberturas de tamiz de estas cribas son de 62, 53, 44, 37, 30 y 20 micrones. Un tamiz de malla 20 es situado encima de uno de los tamices de malla más pequeña. Se coloca una muestra de 5 gramos de polvo en el tamiz de malla 20 y se hace pasar cuidadosamente al tamiz inferior mediante pulverización con percloroetileno durante aproximadamente 30 segundos a razón de 3 litros por minutos aproximadamente, utilizando un pulverizador de rociada. La tobera del pulverizador se mantiene a nivel con la parte superior del tamiz de malla 20 y se mueve en forma circular, cuidando de disolver cualquier agregado y arrastrar y colocar el material de los costados del tamiz superior. Se quita éste después y se rocía el tamiz inferior en la misma forma durante cuatro minutos aproximadamente. Finalmente, el tamiz inferior es secado al aire a peso constante, y se mide el peso del polvo seco allí retenido. Esta serie de operaciones se repite



- con una muestra fresca de polvo de 5 gramos en cada uno de los otros tamices de malla pequeña. El peso del polvo retenido en cada uno de ellos es multiplicado por 20 para obtener cifras de porcentaje de peso acumulativo, las cuales son después trazadas en gráfica contra tamaño de abertura de tamiz sobre papel de probabilidad logarítmica. La mejor línea recta se traza a través de estos puntos y se leen los tamaños de partículas correspondientes a porcentajes acumulativos de 50 (\bar{d}_{50}) y 84 (\bar{d}_{84}). De estos tamaños de partícula, d_{th} se calcula de la ecuación.

$$\logaritmo_e d_{th} = \logaritmo_e \bar{d}_{50} - 0,5 \left(\log_e \frac{\bar{d}_{84}}{\bar{d}_{50}} \right)^2$$

Este valor d_{th} corresponde por tanto a un diámetro medido de la partícula media, admitiendo que todas las partículas sean esféricas.

15. "tamaño sub-tamiz": Esta es una medida del área de la superficie y corresponde al diámetro teórico de la partícula media, admitiendo que las partículas sean esferas no porosas. Cuanto más pequeño sea el número, mayor será el área de superficie. El método para determinar el tamaño sub-tamiz es un medio conveniente y rápido de obtener el tamaño relativo de la partícula, Es deseable un tamaño pequeño de partícula con un área de alta superficie, toda vez que cuanto mayor es la superficie del área, más uniforme resulta la coalescencia de las partículas cuando se sinterizan. El valor obtenido se refiere al



- diámetro de partícula de superficie específica calculada (d_{ts}) según se determina mediante el método de permeabilidad al aire, utilizando por ejemplo el "Subsieve Sizer", catálogo número 14-312 de la Fisher Scientific Company. De acuerdo con el método de permeabilidad al aire, éste pasa en sentido ascendente a través de una capa de partículas. Las partículas con una mayor área de superficie proporcionarán una mayor resistencia al aire. Esta es medida y relacionada con el área de superficie, la cual, a su vez, se relaciona con el tamaño de la partícula.
- 5.
- 10.

- "proporción tamiz-húmedo/sub-tamiz": Esta proporción supone una medida del alcance o límite al cual llega la partícula media desde la esfericidad. Cuanto más baja es la proporción, más aproximadamente esférica es la partícula y mayor el grado de uniformidad de la misma, lo cual es importante para conseguir propiedades óptimas.
- 15.

- "aspereza de superficie": Es esta una medida de las irregularidades de la superficie expresadas en micropulgadas. Puede determinarse por medio de un Brush Surfindicator (lit: indicador superficial de escobilla). Brevemente, esto implica el pasar una aguja de diamante sobre la superficie de la muestra, en forma muy parecida a como se pasa una aguja de diamante a través de las acanaladuras de un disco de gramófono de alta fidelidad. Las irregularidades son amplificadas de tal forma que resultan fácilmente aparentes sobre un contador unido al instrumento. El valor es un término medio de medidas
- 20.
- 25.
- 30.



3 NOV 1954

micropulgada sobre la superficie de la muestra.

"resistencia al dobléz desinterizado":

Esta se determina por la tensión requerida para plegar una muestra de molde de barra desinterizada.

5. Con el fin de someter a prueba la resistencia al dobléz, muestras típicamente de 1,27 x 1,27 x 12,7 cms se moldean con un contenido de intersticios cero a 420 kg/cm² y se someten a presión en forma regulada hasta la quiebra, es decir, se aplica una tensión creciente al centro de la barra de resina hasta que ésta se fractura. La resistencia al dobléz se mide en Kg/cm² en el punto de fractura.
- 10.

"expansión anisotrópica": Esta es una medida del cambio dimensional obtenido al sinterizar

15. y se determina como sigue: Se pesan cuatro gramos y una décima de polvo a una cavidad de molde rectangular cuadrada y se comprimen entre matrices de metal. Se sube la presión hasta 140 Kg/cm² durante un minuto, se mantiene durante dos minutos más, y se descarga después. La preforma ligeramente cúbica se deja que permanezca durante 30 minutos. Se miden la anchura, largo y altura de la preforma (esto es, los ejes X, Y y Z, respectivamente, donde Z es el eje comprimido durante el preformado). Las preformas medidas se cuecen al horno durante 30 minutos a 380°C. ± 0,5°C hasta obtener una pieza sinterizada, que se deja enfriar al aire a temperatura ambiente y se vuelve a medir. El factor de expansión anisotrópica es entonces el valor de Z_s/Z_p dividido por
- 20.
- 25.

39 5635

3 NOV. 1954



$$X_s + Y_s$$

$$X_p + Y_p$$

donde X, Y y Z son las medidas axiales, y las letras subscritas p y s significan la pieza preforma y sinterizada, respectivamente. Las dimensiones de un material fibroso cambiarán de forma significativa al ser sometido a sinterización, en tanto que las de uno no fibroso cambiarán muy poco. En consecuencia, un material no fibroso posee una pequeña expansión anisotrópica.

5.

"función de distribución": Esta es una medida de la distribución del ancho de la partícula.

10.

Matemáticamente, es una sigma más allá del término medio de tamaño de partícula. La función se define como

$$F. D. = \frac{d_{50} - d_{84}}{d_{50}}$$

15.

donde d_{50} es el tamaño de partícula a una retención de 50 % sobre un esquema de probabilidad logarítmica, y d_{84} es el tamaño de partícula a una retención de 84 %. Esta función varía entre 0 y 1. Cuanto más pequeño el número, más estrecha la distribución. Las partículas de tamaño 1 tienen una función de distribución de 0. Cuanto más estrecha la distribución,

20.

más uniformes las propiedades físicas. Se ha comprobado que ligeras diferencias ejercen un efecto profundo sobre estas propiedades.



"contenido de intersticios por ciento":

Este valor es una medida del aire encerrado residual después del preformado del polvo, típicamente a 175 Kg/cm² seguido de sinterización. Es una función de

5. tamaño de partícula y presión de moldeado y se determina de acuerdo con la ecuación siguiente:

Contenido de intersticios por ciento =

$$\frac{\text{Gravedad Específica Inherente menos Gravedad Específica Medida}}{\text{Gravedad Específica Inherente}} \times 100$$

10. "extensión molde": Esta es una medida del movimiento en el molde y se determina según se representa en el Ejemplo IV. El flujo del molde es la capacidad del polvo para moverse o deslizarse en dirección perpendicular a la fuerza aplicada. Este flujo ayuda a remediar defectos.

15. "resistencia dieléctrica": Este valor se determina utilizando el aparato y método descritos en la prueba ASTM número D 149. Los ensayos fueron realizados sobre una muestra de 3,8 x 10⁻⁵ cm.

20. "proporción de compresión": Este valor es una medida de la densidad de la masa. Es la proporción necesaria para producir un objeto final moldeado de 2,54 cm. La proporción más baja permite el uso de moldes más cortos y ligeros en la preparación de bloques de gran tamaño.

"resistencia a la tensión": Este valor se mide por el método de prueba ASTM número D 638.

25. "resistencia de rendimiento": Se utiliza la misma prueba ASTM que para "resistencia a la ten-

30.



sión". La medida, en Kg/cm², se efectua en el punto donde no existe recuperación elástica del material.

- El procedimiento del invento puede llevarse acabo alimentando un grado comercial de PTFE granular(producido por ejemplo como en la Patente de
5. LE.UU. No. 2.393.967 depositada Diciembre 24, 1942) con un tamaño de partícula superior a los 100 micrones en un molino de aire tal como el "Jet-O-Mizer", fabricado por la Fluid Energy Processing & Equipment
10. Co. of Philadelphia, Pa. Este tipo de molino de aire tiene la forma de un toroide alargado hueco y permite efectuar un alto grado de colisión interpartícula. El molino permanece en disposición vertical con un extremo curvado en la parte superior y el otro extremo curvado en la parte inferior, de tal forma
15. que los costados alargados, esencialmente paralelos, se hallan en posición vertical. El material inicial PTFE se pasa a través de un alimentador Venturi y se deposita en el extremo inferior curvado del mo-
20. lino, que es la cámara amoladora. Un "fluido" molidor, tal como aire o un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, argon o un fluoro-carbono, es introducido a través de toberas en el interior del mismo extremo del molino bajo alta presión, para efectuar la molienda de las partículas de alimentación
25. mediante colisión interpartícula.

- La temperatura se mantiene con preferencia dentro del campo de actividad de -18° a 60°C y no se le permite elevarse por encima de los 93°C aproximadamente. Si se sobrepasa la temperatura de 93°C apro-
- 30.



- ximadamente, se produce un material fibroso de alta expansión anisotrópica. El uso de temperaturas bajo la temperatura ambiente y el enfriado previo del PTFE mejora el rendimiento del molino debido al aumento de fragilidad de la resina.
- 5.
- A la entrada en el molino, el fluido molidor se expande y produce un repetido impacto entre las partículas de PTFE, dando como resultado una rápida reducción del tamaño. Las partículas se reducen mediante este impacto y no por cizallamiento, el cual produciría una partícula fibrosa, o abrasión con las paredes del molino. La cámara amoladora puede describirse como poseedora de una sección transversal trapezoidal invertida. Esta sección transversal puede ser, alternativamente, circular, pero de ser así la eficiencia resulta ligeramente reducida. El material es forzado desde la cámara amoladora a través de un (lit. :) "tubo de chimenea ascendente", que constituye una de las porciones rectas alargadas del molino de aire, e introducido en el interior de la sección curvada superior donde tiene lugar la clasificación. Las paredes del clasificador tienen forma de curva logarítmica anti-fricción. A medida que el chorro con el material incluso penetra en la zona de clasificación, se extraen las partículas pequeñas hasta e incluso 50 micrones, tamaño malla tamiz, y las partículas de mayor tamaño son lanzadas al exterior mediante fuerza centrífuga y permanecen en el moliño de aire, regresando a la cámara amoladora por medio de un (lit. :) "tubo de chimenea descendente",
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- que constituye una contrapartida alargada del "tubo de chimenea ascendente" y es sensiblemente paralelo al mismo. Las partículas ultrafinas, extraídas de la porción clasificadora del molino de aire, constituyen el producto terminado. Un aspecto importante de este molino de aire es el de que la molienda y clasificación tienen lugar en secciones distintas. La molienda se produce en las toberas de entrada del fluido, donde los chorros de éste, impulsados a gran velocidad, proporcionan una alta aceleración a las partículas, produciendo el impacto de una sobre otra, lo cual las reduce en tamaño. Prácticamente toda la reducción en el tamaño de la partícula, esto es, al menos 90 % y, más generalmente, más de 94 %, se efectúa mediante colisión interpartícula. Muy poca reducción en el tamaño tiene lugar por abrasión con las paredes del molino, según se demuestra por la baja proporción de uso de los revestimientos del molino, aun cuando se reduzcan materiales muy abrasivos. El material fina y parcialmente molido es conducido por la corriente fluida desde la cámara amoladora al interior del "tubo de chimenea ascendente", y después al interior del clasificador, que es de sección transversal circular. El material parcialmente molido es lanzado a la periferia exterior por medio de fuerza centrífuga y devuelto a la cámara amoladora. La acción clasificatoria es necesaria no solamente para extraer las partículas finas, sino para permitir que se produzca un impacto sin dificultad entre las partículas
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



parcialmente molidas aun retenidas en el molino. El producto final puede retirarse de la corriente de aire por medio de un ciclón y colector de saco.

- La proporción y tamaño de alimentación, presión y volumen de aire se controlan con el fin de
5. conseguir el deseado tamaño medio de partícula, esto es, hasta e incluso 50 micrones, tamaño tamiz-húmedo. Se obtiene una partícula más fina empleando un material de alimentación más fino en una proporción
 10. más lenta, con presión o volumen de fluido aumentados. En un "Jet-O-Mizer" Modelo 0202 -molino de aire-, un aumento en la proporción de alimento de 3,624 - 5,443 Kg por hora aumenta el tamaño medio de partícula desde 20 a 30 micrones. El efecto del tamaño
 15. en la alimentación no resulta tan significativo. Cambiando dicho tamaño de 600 a 400 micrones, se disminuye el tamaño de partícula final solamente en 4 a 6 micrones. No resulta práctico emplear material más grueso de 1500 micrones en el molino de aire, y el
 20. tamaño de alimentación se mantiene preferentemente en la escala de 100-1000 micrones. El material que sea más grueso que este puede reducirse en principio utilizando una trituradora de martillo. El volumen y presión del fluido constituyen una medida de la
 25. potencia consumida en el molino. El aumentar ésta dará como resultado una mayor cantidad de trabajo realizado sobre, las partículas, con una lógica disminución en el tamaño de las mismas. El verdadero efecto de cambio de estas variables es el cambiar de velocidad del fluido de las toberas de molienda, lo cual
 - 30.

- 14 -
30 35



- aumenta la fuerza aceleradora que actúa sobre las partículas. La velocidad de tobera que demostro ser más efectiva en el molino de aire Modelo 0202 fue en la escale aproximada de 275 a 395 m/Kg y, con preferencia, 335 m/sg. Esta escale de velocidad, combinada con una proporción de alimentación controlada de 600 microns a 3,5 a 4,5 Kg por hora, en el molino de aire Modelo 0202, da consistentemente un producto de 15 a 30 micrones, tamaño tamiz-húmedo.
- 5.
10. Pueden fácilmente efectuarse ajustes en la tasa de alimentación, presión y volumen de aire, para obtener el tamaño de partícula deseado tras haberse efectuado las correspondiente medidas sobre la primera "hormada" del producto PTFE. Estas variantes no son críticas y se concretan al tamaño del
15. molino de aire, por ejemplo el Modelo 010 "Jet-0-Mizer", que posee una capacidad de alimentación de 110 gms - 6,80 Kg, emplea 555 a 710 dm³. minuto de aire a 1,7 - 7,7 Kg/cm²; el Modelo 0202 "Jet-0-Mizer", con capacidad de alimentación de 454 gm - 45 Kg, emplea 1980 a 2331 dm³/minuto de aire a 1,7 - 7,7 Kg/cm² y el Modelo 0405 "Jet-0-Mizer", cuya capacidad de alimentación es de 45 a 770 Kg, emplea 11,330 a 22,650 dm³/minuto de aire a 1,7 - 7,7 Kg/cm².
- 20.
- 25.
30. El producto, al ser moldeado, se comprime a baja presión hasta formar una preforma fuerte y densa, con un contenido muy reducido de intersticios. Toda presión requerida para producir una preforma de menos de 0,1 % de intersticios es del orden de



- 70 - 140 Kg/cm². La superior resistencia a la riei-
xión desinterizada, que constituye una medida de
la intensidad del fraguado de la preforma, hace el
producto ideal para la fabricación de laminado gran-
de fino. Al sinterizar las preformas moldeadas, és-
tas se adhieren fácilmente a una masa densa uniforme
con poco cambio dimensional. Esta leve contracción
es indicativa de la consistencia de propiedades fí-
sicas en todas las tres dimensiones. El uso ex-
tensivo de anterior resina fibrosa ultrafina comer-
cial ha sido limitado debido a su elevada contrac-
ción al sinterizarse. Esto ha exigido el uso de dos
juegos de moldes para la fabricación de piezas de
precisión, lo cual no es necesario para el nuevo
producto objeto del invento. Además, el anterior
PTFE fibroso comercial, al moldearse, muestra una
superficie áspera, incluso a presiones que excedan
210 Kg/cm². Se necesita una técnica de troquelado
a base de calor para conseguir una suavidad de su-
perficie de menos de $2,54 \times 10^{-4}$ cm. Como contraste,
el PTFE de este invento posee lustre en la superficie
de objetos moldeados incluso a baja presión. Conse-
cuentemente puede obtenerse un terminado de super-
ficie, a una presión de 35 Kg/cm² sin troquelado al
calor, de no más de $2,1 \times 10^{-4}$ cm. En las mismas
condiciones, la resina fibrosa ultrafina proporcio-
na un terminado de superficie de $2,54 \times 10^{-4}$ a
 $6,35 \times 10^{-4}$ cm. La superficie uniformemente suave
de este nuevo PTFE es indudablemente ventajosa, en
particular para aplicaciones en superficies anti-



adhesivas de baja fricción. El hecho de que puede conseguirse este acabado de superficie en una sola operación, esto es, sin recurrir al troquelado en caliente, supone también una ventaja.

5. El producto del invento puede moldearse fácilmente a baja presión hasta conseguir una lámina densa y uniforme, circunstancia ésta debida a la tendencia de este material a moverse o deslizarse ligeramente bajo presión sin aplicación de calor,
10. remediando de este modo las discontinuidades en la lámina. Esta propiedad se ha valorado al medir la capacidad de una muestra preformada inicialmente bajo 28 Kg/cm^2 para moverse o deslizarse horizontalmente en el interior de una cavidad abierta cuando se aumenta la presión a 140 Kg/cm^2 . La extensión
15. por término medio del nuevo PTFE es de 2,01 mm, medida después de haber sinterizado la muestra. Esta medida del deslizamiento del molde es aproximadamente 34 % mayor que una medida similar efectuada sobre
20. la anterior resina fibrosa ultrafina comercial.

- Un estudio de los procedimientos utilizados para preparar resinas ultrafinas con anterioridad a este invento reveló que la molienda se efectuaba empleando alguna forma de trituradora de martillo que
25. daba origen a una acción de cizallamiento que como resultado producía una partícula fibrosa o un molino de aire circular, típicamente el "micronizer", fabricado por la Sturtevant Mill Co. of Boston, Mass. El tipo de producto producido por el molino de aire
30. circular no posee la notable resistencia de la pre-



forma en el fraguado del nuevo PTFE, y posee otros defectos motivados por el excesivo impacto con la pared. El "Micronozzer" tiene una cámara trituradora, que puede describirse como hueca horizontal toroidal. La molienda y clasificación tienen lugar en la misma área, que queda definida por un recorrido circular, que produce excesivo impacto en las paredes que da como resultado un alto grado a abrasión.

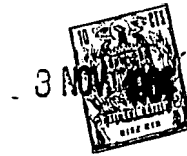
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Las propiedades del PTFE ultrafino de este invento se resumen a continuación. Es un material no fibroso y poroso, que posee: una baja expansión anisotrópica, es decir, un bajo valor de contracción; una alta densidad de masa; una gran resistencia de la preforma al fraguado; una suavidad de superficie superior después del sinterizado; y un mejorado deslizamiento del molde. Además, el producto evita la fragilidad en grandes láminas delgadas, fragilidad que obliga a trabajar de nuevo los fragmentos debido al agrietado y como consecuencia fraccionamiento al efectuar la extracción del molde; ha mejorado las propiedades del manejo sobre el PTFE comercial fibroso ultrafino, facilitando un relleno de moldes más uniforme; y las partículas no se aglomeran. A mayor abundamiento, la distribución en el tamaño de la partícula, medida en términos de función de distribución, cubre sin lugar a dudas un campo de actividad más estrecho que las partículas preparadas mediante otras formas de molienda, siendo además ejemplares la resistencia a la tracción, rendimiento, alargamiento en porcentaje y razón de



30 50 35

compresión.

- Las escalas deseadas con respecto a las propiedades del nuevo PTFE son las siguientes: tamaño partícula, tamiz-húmedo: 5 a 50 micrones, y, con preferencia, 15 a 30 micrones; función de distribución: 0,20 a 0,40; tamaño subtamiz 2,5 a 5,0 micrones, y, con preferencia, 2,5 a 4,0 micrones; tamaño proporción tamiz-húmedo/sub-tamiz: 2,0 a 1,0; resistencia flexión desinterizada: 66 a 77 Kg/cm²;
5. tensión a la tracción: 280 a 380 Kg/cm²; alargamiento por ciento: 300 a 450 y, con preferencia, 350 a 450; razón compresión: 4,5 a 6,0; factor expansión anisotrópica: 1,08 a 1,13; rigidez dieléctrica: 47 a 64 KV/mm.; y aspereza superficie:
10. 1 x 10⁻⁴ a 2,1 x 10⁻⁴ cm a 35 Kg/cm² y 3,8 x 10⁻⁵ a 8,1 x 10⁻⁵ cm a 140 Kg/cm². No existe límite más bajo para contenido de intersticios por ciento, toda vez que no es posible detectarlo por las técnicas existentes.
15. El PTFE ultrafino producido en el "Jet-O-Mizer" fue comparado con el producido por tres trituradoras a martillo. Se utilizó PTFE de un grado comercial de 600 micrones en la comparación que se muestra en la Tabla I, que constituye un resumen de los resultados obtenidos.
20. El PTFE ultrafino producido en el "Jet-O-Mizer" fue también comparado con el producido por el molino de aire circular. Se utilizaron tres diferentes hornadas de PTFE de grado comercial de 600 micrones en cada molino, para facilitar las cifras
- 25.
- 30.



comparativas mostradas en la Tabla II.

Los resultados en ambas tablas se determinaron de acuerdo con las definiciones de propiedad expuestas, supra. El "Jet-O-Mizer" usado fue el Mod. 0202.

5.

El invento se expone además en los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1.

Se molieron 3,5 Kg de PTFE comercial con un tamaño de partícula de 600 micrones a 3,5 a 4,5 Kg por hora en un "Jet-O-Mizer" Modelo 0202. Se utilizó 2550 dm³/ minuto de aire a 7 Kg/cm² y una temperatura de 21°C. El tamaño de partícula tamizado del producto fue de 14, 5 micrones. La resistencia a la flexión resultó ser 75,46Kg/cm² y la expansión anisotrópica fue de 1,11. El examen del material al microscopio a una ampliación de 200 X reveló ser no fibroso, poroso, y poseer partículas de contornos redondeados.

10.

15.

C A S I A I

MOLENO UTILIZADO	DESCRIPCION DEL MOLENO	AS. FACTORES DEL PROCESO	TAMAÑO PARTICULA (micrones)
"Jet-C"-izer	Molino aire alargado de forma toroide	Ninguna	5-50 no fibrosa
"Fitz"	Trituradora martillo de gran veloci. con criba perforada controlada tamaño particula	Requemientos alta potencia. gran evolución calor, producción baja	50-125 fibrosa
"Mikro-Atomizer"	** Trituradora martillo barra por aire con clasificación interna	Gran evolución calor, necesidad refrigera	30 fibrosa
"Hurricane"	*** Trituradora martillo barra por aire con clasificación interna	Gran evolución calor	30 fibrosa

* "Fitz" - fabricado por Fitzpatrick Co. Chicago, Illinois.
 ** "Mikro-Atomizer" - fabricado por Pulverizer Co., St. Louis, Mo.
 *** "Hurricane" - fabricado por la Micromollet Co., Minneapolis, Minn.



30 5635

SISTENCIA FORTES (sinteriz. Kg/cm ²)	EXPANSION ANISOMETRICA	ASPEREZA SUPERFICIE (35 Kg/cm ²)	EXTENSION VOLDE (mm)	RESISTENCIAS TRACCION Y/O DIELECTRICA
60 a 77 Kg/cm ²	1,08-1,13	1 x 10 ⁻⁴ a 2,1 x 10 ⁻⁴ cm	2,01 mm (media)	309,8 a 331,4 Kg/cm ² 48,43- 57,86 KV/mm
ibre, debido a gran tamaño de particula	1,15-1,17			268 Kg/cm ²
	1,16			246 Kg/cm ²
4,02-50,82 Kg/cm ²	1,16-1,28	2,54 x 10 ⁻⁴ a 6,35 x 10 ⁻⁴ cm	1,38 mm (media)	246-331Kg/cm ²

So. Illinois.
 Machinery Co., Summit, New Jersey.
 Molomat Co., Minneapolis, Minn.

POOR QUALITY

30 35 3



T A B L A II

Molino usado	"Jet-O-Mizer"			"Micronizer"		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Tanda nº						
Tamaño partícula (micrones) (tamiz-húmedo)	16	11,2	14,3	30	20,7	20,7
Función de distribución	0,39	0,38	0,37	0,43	0,41	0,42
Fischer Sub-tamiz (micrones)	3,21	2,85	3,24	5,6	3,81	4,58
Proporción tamiz-húmedo/ sub-tamiz	5,0	3,93	4,4	5,4	5,4	4,5
Gravedad específica	2,168	2,167	2,166	2,151	2,163	2,162
Resistencia tracción (Kg/cm ²)	331	310	330	273	234	280
Resistencia rendimiento (Kg/cm ²)	147	122	116	147	108	122
% Alargamiento	390	350	430	330	330	350
Aspereza de la superficie cm a 140 Kg/cm ²	8,1 x 10 ⁻⁵ cm	6,9 x 10 ⁻⁵ cm	7,9 x 10 ⁻⁵ cm	1,1 x 10 ⁻⁴ cm	9,4 x 10 ⁻⁵ cm	9,4 x 10 ⁻⁵ cm
Expansión anisotrópica	1,11	1,13	1,12	1,09	1,10	1,10
Razón compresión	6,2	6,5	6,0	5,5	5,5	6,0

3 NOV.



EJEMPLO II

30 35

Otro PTFE comercial, preparado por una compañía diferente, con un tamaño de partícula de 600 micrones, designado a partir de aquí como "A", y el PTFE de 600 micrones del Ejemplo I, designado a partir de aquí como "B", se molieron por separado en un Jet-O-Mizer Modelo 0405. Se utilizaron 670 SCFM de aire a 6,3 Kg/cm² y a una temperatura de 21°C. La proporción de alimentación para ambos materiales fué 68 Kg por hora. Más abajo se muestran los resultados comparándolos con las propiedades de una resina PTFE fibrosa ultrafina comercial, designada a partir de aquí como "C".

<u>PROPIEDADES FISICAS</u>	<u>"A"</u>	<u>"B"</u>	<u>"C"</u>
Tamaño partícula (tamiz-húmedo)	26,8 micrones	21,9 micrones	37 micrones
Resist. Flex. (desinterizada)	60 Kg/cm ²	63,1 Kg/cm ²	45,2 Kg/cm ² (media)
Expansión anisotrópica	1,13	1,12	1,16-1,28
Rigidez dieléctrica	57,9 KV/mm	56,7KV/mm	51,2 a 63,9 KV/mm

EJEMPLO III

Fueron molidas mediante aire tres muestras de cada uno de los materiales "A" y "B" del Ejemplo II en un molino de aire "Micronizar". Las medidas de resistencia a la flexion revelaron un valor máximo inferior comparado con el valor mínimo del molino de aire alargado tipo toroide. Los resultados fueron como sigue:



<u>"A"</u>	<u>"B"</u>
Resistencia Flexión (Kg/cm ²)	Resistencia flexión (Kg/cm ²)
50,4	42
48,0	48,0
51,5	48,9

- La resistencia a la flexión más elevada conseguida para el material del molino de aire circular fue de 51,5 Kg/cm², mientras que la resistencia a la flexión más baja para el material molido por aire en el toroide alargado fue de 60 Kg/cm².
5. Siete muestras de material "C" fueron evaluadas para determinar la resistencia a la flexión, siendo la escala de valores de 41,0 a 50,8 Kg/cm², con 45,2 Kg/cm² de término medio. La más elevada resistencia a la flexión fué considerablemente menor que la más baja para el material molido por aire en el toroide alargado.
- 10.

EJEMPLO IV

- Se utilizó en este Ejemplo el producto preparado con el material "B" y el procedimiento del Ejemplo I. Fueron preformadas muestras de 4 gramos a 28 Kg/cm² en un molde de expansión anisotrópica. Se retiraron después los modelos y se instaló una plancha provista de una cavidad. Se instalaron de nuevo los modelos en el molde. Se aumentó la presión a 140 Kg/cm² y se mantuvo durante 3 minutos. A continuación fueron retirados, sinterizados, y medida la extensión del molde.
- 15.
- 20.



Extensión del molde

Muestra 1	1,7 mm
Muestra 2	2,4 mm
Muestra 3	2,0 mm

EJEMPLO V

5. Se moldeó el material utilizado en el Ejemplo IV a 35 Kg/cm^2 convirtiéndolo en láminas delgadas. Estas fueron sinterizadas y medida la suavidad de la superficie por medio de un Brush Surfindicator (lit.: Indicador de superf. de escobilla), fabricado por la Brush Instrument División de Clevite Corp., Cleveland, Ohio.

Muestra 1	$1,2 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Muestra 2	$1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Muestra 3	$2,1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Muestra 4	$1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Promedio	$1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}$

N O T A

10. 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.

15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de America con fecha 4 de noviembre de 1963 nº 321.353, acogiéndose, por lo tan-



- to, 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: "Método para la preparación de politetrafluoroetileno ultrafino"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Método para la preparación de politetrafluoroetileno ultrafino, especialmente apropiado para moldear piezas de precisión y laminado fino, caracterizado por el hecho de que las partículas de politetrafluoroetileno cuya dimensión no sea menor de 10 micrones se hallan sujetas a molienda efectuada prácticamente mediante la exclusiva colisión interpartícula a una temperatura menor de 93°C aproximadamente, y las partículas molidas se clasifican con el fin de separar de las mismas aquellas cuya dimensión máxima no sea superior a 50 micrones aproximadamente, tamaño tamiz húmedo, mediante el cual se obtiene politetrafluoroetileno que comprende partículas no fibrosas y porosas de contornos redondeados y un tamaño, tamiz-húmedo, no superior a los 50 micrones; dicho material politetrafluoroetileno posee una función de distribución no superior a 0,40 aproximadamente, un tamaño sub-tamiz no mayor de 5,0 micrones aprox., una proporción de tamaño tamiz-húmedo a sub-tamiz aproximada de 2 a 10, una resistencia a la flexión desinterizada de por lo menos 60 Kg/cm² aprox., y una resistencia a la tracción, después de la sinterización, de al menos 280 Kg/cm² aprox., un alargamiento por ciento no menor de 300 aprox., una razón de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. compresión no superior a 6,0 aprox., un factor de expansión anisotrópica no mayor de 1,13 aprox., una rigidez dieléctrica de al menos 4.7.KV/mm aprox., una aspereza de superficie no superior a $2,1 \times 10^{-4}$ cm aprox., a 35 Kg/cm^2 y no superior a $8,1 \times 10^{-5}$ cm a 140 Kg/cm^2 , y un contenido de intersticias por ciento no mayor de 0,1 % a presiones superiores a 140 Kg/cm^2 .
10. 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que las partículas no separadas se someten de nuevo a molienda y clasificación.
15. 3ª.- Método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado por el hecho de que la colisión interpartícula se efectúa sometiendo éstas a la influencia aceleradora de uno o más chorros de gas inerte a presión.
20. 4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado por el hecho de que la molienda y clasificación se llevan a cabo en un molino que posee la forma de un toroide vertical alargado hueco, con un extremo inferior curvado unido a un extremo superior curvado por dos costados verticales esencialmente paralelos. Las partículas
25. iniciales de politetrafluoroetileno se introducen en el extremo inferior curvado y se someten a aceleración, produciendo con ello colisión interpartícula, por medio de un gas inerte introducido a través de toberas a presión también en el extremo inferior
30. curvado, teniendo lugar la clasificación en el extre-



no superior curvado. 30 5035 13

5. 5ª.- Método según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1ª - 4ª, caracterizado por el hecho de que
la molienda se lleva a efecto a una temperatura de
- 18º a 60ºC.

10. 6ª.- Método para la preparación de polite-
trafluoroetileno ultrafino; tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente memoria, que conste
ta de veintysiete hojas, escritas a máquina por una
sola cara.

Madrid,

3 NOV. 1964

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO