

312036



PATENTE DE INVENCION

Your Order No. PA/19129

P.D. 5300-933  
=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento de preparación de películas protectoras  
polímeras".

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con so-  
luciones copolímeras y terpolímeras de clorotrifluor -  
etileno, y con la fundición de películas y revestimien-  
tos sin sustentar a partir de tales soluciones.

5. Los copolímeros de clorotrifluor e-

312036

- 2 -



tileno pueden emplearse para formar películas y revestimientos químicamente inertes, por ejemplo resistentes a la oxidación y corrosión, y flexibles. Tales películas son útiles para embalajes, y los revestimientos -

5. son útiles para equipo químico y tuberías; recipientes plásticos y metálicos, como forros para botellas de plástico, tales como las construídas de polietileno; -

10. películas plásticas para reducir permeabilidades al agua y a los gases; para la fabricación de complicadas formas de películas mediante acumulación de revestimientos sobre determinadas formas; revestimiento resistente a la humedad de productos químicos; y para semiconductores en estado sólido, tales como transistores y resistores.

15. Los copolímeros de clorotrifluor etileno son también útiles en la preparación de lacas, que se emplean para vaporizar tanques y recipientes forrados de copolímeros de clorotrifluor etileno similares a los empleados en la laca, y en la protección, -

20. por ejemplo, de extremos cortados y puntos de conexión de cintas calentadoras eléctricas, que se recubren con copolímeros de clorotrifluor etileno similares a los usados en la laca.

25. Las soluciones de copolímeros de clorotrifluor etileno tienen utilidad para determinar las diversas propiedades y estructuras físicas de los polímeros disueltos en ellas, por ejemplo puede determinarse el grado de polimerización mediante mediciones de -

30. la viscosidad de la solución y la estructura del polímero puede determinarse mediante espectros de resonancia

312036



cia magnética nuclear de las soluciones.

Hasta ahora, no ha habido ningún método para fundir copolímeros de clorotrifluor etileno a temperatura ambiente y además ha sido imposible mantener tales copolímeros en solución a temperatura ambiente. Los anteriores sistemas disolventes requerían elevadas temperaturas, de 100°C por lo menos, para fundir o mantener el copolímero en solución.

En estos sistemas se han empleado disolventes tales como el 2,5-diclorobenzotrifluoruro, o-diclorotrifluor tolueno y o-clorobenzotrifluoruro y se ha observado que a temperaturas ambientes la solución se convierte en un gel, que carece de utilidad en el proceso de fundición. Se ha observado también que la fundición a partir de una solución a elevada temperatura producía películas y revestimientos de elevada cristalinidad, indeseables características de permeabilidad y deficiente claridad. La necesidad de mantener los copolímeros en solución a temperaturas superiores a 100°C impedía, o por lo menos obstaculizada, la preparación por adelantado de soluciones para consumo industrial en lugares distintos a aquellos donde se producían. Cuando se empleaban sistemas de dispersión en lugar de sistemas disolventes, la prolongada cocción, requisito del sistema de dispersión, tenía por resultado una degradación de los copolímeros. En general, ha sido difícil fundir película de copolímero de clorotrifluor etileno continua, lisa y sin sustentar, de poco espesor y buena claridad.

La presente invención proporciona

32036



soluciones de copolímeros de clorotrifluor etileno - que permanecen estables a temperaturas ambientes y - que pueden emplearse fácilmente para formar revestimientos de buena calidad y para revestir películas -

5. sustancialmente amorfas y sin sustentar de buen calibre y buena claridad. Los revestimientos y películas obtenidos son sustancialmente no porosos y continuos y pueden formarse a temperaturas ambientes.

Las soluciones de copolímeros de

10. clorotrifluor etileno de la invención comprenden una solución en exafluor benceno de un copolímero consistente esencialmente en clorotrifluor etileno y fluoruro de vinilideno o un terpolímero consistente esencialmente en clorotrifluor etileno, fluoruro de vinilideno y tetrafluor etileno (salvo indicación contraria, el término "copolímero", tal como se emplea -

15. aquí, incluye al citado terpolímero).

La solución se prepara mezclando el copolímero con el exafluor benceno (punto de ebullición 81,5°C), a temperaturas de 10 a 100°C y preferentemente de 50 a 80°C. Las características del particular polímero y la relación entre sólidos y disolvente determinan la temperatura y el tiempo necesario para una solución acelerada y completa del copolímero. Las

20. soluciones de la invención pueden emplearse para fundir películas sin sustentar de copolímeros de clorotrifluor etileno. Esto se realiza depositando la solución exafluor bencénica del copolímero de clorotrifluor etileno sobre un sustrato, evaporando la solución para separar el exafluor benceno y retirando la película

25. 30.

312036 20



- de copolímero de clorotrifluor etileno así formada -  
del sustrato. La solución de copolímero de clorotri-  
fluor etileno en exafluor benceno puede emplearse -  
también para fundir revestimientos mediante depósito  
5. de la solución exafluor bencénica del copolímero de  
clorotrifluor etileno sobre un sustrato y evaporando  
la solución sobre el sustrato para separar el exa-  
fluor benceno. Además, las soluciones de la inven-  
ción pueden emplearse para unir artículos entre sí.  
10. Los artículos revestidos con un copolímero de cloro-  
trifluor etileno y fluoruro de vinilideno o con un  
terpolímero de clorotrifluor etileno, fluoruro de -  
vinilideno y tetrafluor etileno, se unen revistiendo  
por lo menos parte del área superficial de los artí-  
15. culos a unir con una solución polímera de la inven-  
ción, presionando los artículos revestidos entre sí  
y evaporando la solución para separar exafluor ben-  
ceno. Utilizando este método es posible, por ejemplo,  
sellar materiales con cinta, por ejemplo acero con -  
20. cinta de copolímero de clorotrifluor etileno, y soldar  
películas de copolímeros de clorotrifluor etile-  
no entre sí.

- Los copolímeros de clorotrifluor  
etileno pueden prepararse por técnicas de copolimeri-  
25. zación convencionales, tales como las descritas en -  
las memorias de las patentes estadounidenses números  
2.738.343 y 2.468.054.

- La preparación de exafluor bence-  
no se describe en "Advanced Organic Chemistry" de -  
30. Fieser y colaboradores, Reinhold Publishing Corp.,

312036



1.961, página 787, y en la memoria estadounidense  
2.461.554.

- Los copolímeros de clorotrifluor etileno son ejemplificados por aquellos en los que
5. el clorotrifluor etileno se halla presente en una proporción del 60 al 99,5% en peso y preferiblemente del 95 al 99,05% en peso. El fluoruro de vinilideno puede comprender del 0,5 al 40% en peso del copolímero y preferiblemente comprende del 0,9 al 5% en peso.
10. El terpolímero puede comprender del 60 al 98,5% en peso de clorotrifluor etileno, del 39 al 0,5 % en peso de fluoruro de vinilideno y del 1 al 5% en peso de tetrafluor etileno, siendo preferiblemente la proporción de tetrafluor etileno del 2,5 al 2,7 % en peso.
15. so.

Es interesante destacar que una característica del clorotrifluor etileno fluoruro de vinilideno y tetrafluor etileno es la de que sus homopolímeros son insolubles en exafluor benceno.

20. El peso molecular de los copolímeros de clorotrifluor etileno puede ser de 100.000 a 1.000.000 y preferiblemente de 150.000 a 500.000, midiéndose el peso molecular mediante medición de viscosidad de solución diluída (ASTM-D1430-58T); sin embargo, los pesos moleculares de los copolímeros no son críticos, siendo el criterio la selección del copolímero que pueda convertirse en una película o revestimiento adecuado al fin pretendido.
- 25.

30. El porcentaje de copolímero, que puede disolverse fácil y eficientemente en exafluor -



32036

benceno, es generalmente del 1 al 60% en peso respecto al peso de la solución, añadiéndose generalmente el copolímero a exafluor benceno en forma desmenuzada. Este porcentaje se denomina "porcentaje de sólidos".

5. Al aumentar el porcentaje de sólidos, se incrementa la viscosidad de la solución. Las soluciones de elevada viscosidad (por ejemplo el 50% de sólidos) son particularmente adecuadas para su empleo en el calafateado. Como se indica, el tiempo y temperatura empleados en la preparación de la solución dependen de las características del particular copolímero y del porcentaje de sólidos; sin embargo, todos los copolímeros permanecen en solución a temperaturas ambientes y pueden fundirse a tales temperaturas, por ejemplo incluso tan bajas como de 0°C.
- 10.
- 15.

- Películas típicas que pueden fundirse a partir de estas soluciones tienen un grosor de 2,54 a 0,127 mm en una simple fundición, pero pueden acumularse películas de mayor grosor. Una solución del 5% de sólidos proporciona una película altamente deseable de un grosor de 0,0508 mm. El preferido sustrato empleado en la preparación de las películas es acero chapado de cromo, pero pueden emplearse también otros sustratos metálicos o vítreos, que sean lisos y no porosos. Cuando se forman revestimientos, puede emplearse una gran variedad de sustratos, por ejemplo plásticos, metálicos y vítreos. Después de la fundición, la película o fundición puede secarse al aire a temperaturas ambientes o secarse forzosamente a temperaturas de 10 a 120°C, siendo un orden preferido de -
- 20.
  - 25.
  - 30.

302036<sup>8</sup>



temperaturas el de 38 a 65°C para el secado forzado.

Un notable resultado del uso de exafluor benceno como disolvente consiste en que el exafluor benceno puede separarse casi completamente por evaporación, por ejem

5. plo a un contenido final inferior al 1% en peso. En contraste, los disolventes del arte anterior pueden separarse solo a contenidos finales del 5 al 10% en peso. El resultado de usar una solución de la presente invención es una película o revestimiento de calidad decididamente superior, que tiene una baja extractabilidad y una superior resistencia a la filtración.
- 10.

Los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son en peso, sirven para ilustrar la invención.

15.

EJEMPLO I

Se mezclaron 5 partes de un copolímero consistente esencialmente en un 96,57% de cloro-trifluor etileno y un 3,43 % de fluoruro de vinilideno (peso molecular 451.500) con 95 partes de exafluor benceno durante 66 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) al cabo de cuyo tiempo se completó la solución. Se efectuó la fundición aplicando la solución a una Ferroplate (acero chapado de cromo) y secando al aire. Se retiró una película clara, continua y no porosa.

20.

25.

EJEMPLO II

Se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron resultados similares a los del ejemplo I, con la excepción de que se empleó un terpolímero que consistía esencialmente en un 96,45% de clorotrifluor

30.

312036



BR. 1930

etileno, un 0,95 % de fluoruro de vinilideno, un 2,60% de tetrafluor etileno (peso molecular 195.000). El terpolímero y el exafluor benceno se mezclaron durante una hora a 60°C y se obtuvo una película de 0,0408 mm después de fundir la solución.

5.

EJEMPLO III

Se siguió igual procedimiento y se obtuvieron resultados similares a los del ejemplo I, con la excepción de que se empleó un copolímero que consistía esencialmente en un 96,46% de clorotrifluor etileno y un 3,54% de fluoruro de vinilideno (peso molecular 212.000). Se obtuvo una película de 0,127 mm después de fundir la solución.

10.

EJEMPLO IV

Se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo I, con la excepción de que se empleó un terpolímero que consistía esencialmente en un 96,27% de clorotrifluor etileno, un 1,13 % de fluoruro de vinilideno y un 2,60% de tetrafluor etileno, y el terpolímero se mezcló con exafluor benceno durante 4 horas a 70°C.

15.

20.

EJEMPLO V

Se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo I, con la excepción de que se empleó un copolímero que consistía esencialmente en un 98% de clorotrifluor etileno y un 2% de fluoruro de vinilideno (peso molecular 360.000) y se mezclaron el copolímero y exafluor benceno durante una hora a 60°C.

25.

30.

712036



EJEMPLO VI

Se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo III, con la excepción de que se prepararon 4 películas. Se fundieron 2 películas, A y B, a partir de una solución de 5 partes de copolímero y 95 partes de exafluor benceno como en el ejemplo III, y las otras dos películas C y D, se fundieron a partir de una solución de 10 partes de copolímero y 90 partes de exafluor benceno. Las películas A y C fueron secadas al aire durante una hora a 20°C y las películas B y D se secaron al horno en aire durante una hora a 65°C.

Las películas fueron sometidas a análisis infrarrojo para determinar la retención de exafluor benceno.

<u>Película</u>	<u>Retención exafluor benceno</u>
A	0,21
B	no detectable
C	0,45
D	no detectable

EJEMPLO VII

Se preparó una solución como en el Ejemplo III, con la excepción de que se emplearon 10 partes de copolímero y 90 partes de exafluor benceno. La solución se empleó como laca. Se cosieron entre sí con una cinta revestida con el mismo copolímero mediante revestimiento del área de costura y la cinta con la laca y uniendo las áreas de costura y la cinta mediante ligera presión a temperatura ambiente. Después de

312036



secar al aire, el acero revestido y cosido resistió - una inmersión de 26 días en ácido nítrico al 20%.

EJEMPLO VIII

- 5. Se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron los mismo resultados que en el ejemplo I, con la excepción de que se empleó un copolímero que consistía en un 79,0% de clorotrifluor etileno y un 21,0% de fluoruro de vinilideno.

EJEMPLO IX

- 10. Se prepararon soluciones como en los ejemplos II, y III, con la excepción de que se emplearon 20 partes de copolímero y 80 partes de crafluo**r** benceno. Las soluciones se emplearon como laca para soldar películas de 0,254 mm preparadas con el terpolímero del ejemplo II y películas de 0,127 mm preparadas con el copolímero del ejemplo III. Las áreas de soldadura de las películas se revistieron con disolvente-dope y se unieron mediante ligera presión a temperatura ambiente. La resistencia al descascarillado de 5 muestras de película de terpolímero de 0,254 mm osciló entre 0,8 y 1,6 kg/cm2. La resistencia al descascarillado de 5 muestras de película de copolímero de 0,127 mm osciló entre 3,14 - 5,59 kg/por cm2.

EJEMPLO X

- 25. Se siguió el mismo procedimiento y se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo III, con la excepción de que se obtuvo una película de 0,1778 mm.

- 30. Se secaron al aire 5 muestras de película de 0,1778 mm durante una hora a 20°C. Las



resistencias tensiles oscilaron entre 89,99 - 147,7 kg/cm<sup>2</sup>. El alargamiento final varió entre el 465 y el 650%.

5. Las mismas muestras se secaron al aire luego en un horno durante una hora a 38°C. La resistencia tensil mostró un valor medio de 49,21 kg/cm<sup>2</sup> y el alargamiento final osciló entre el 60 y el 75%.

EJEMPLO XI

10. Se aplicó la solución del ejemplo III como revestimiento sobre un sustrato de polietileno y un panel de acero tratado con chorro de arena. El revestimiento fué secado a 38°C. Se formó un revestimiento liso y continuo sobre ambos sustratos.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 21 de abril de 1.965, bajo el número Ser. N<sup>o</sup>. 361.567, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PELICULAS PROTECTORAS POLIMERAS"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación

312036



- de películas protectoras polímeras, caracterizado por que se disuelve un copolímero de clorotrifluor etileno y fluoruro de vinilideno o un terpolímero de clorotrifluor etileno, fluoruro de vinilideno y tetrafluor etileno en exafluor benceno, aplicándose la solución así formada a un sustrato, evaporándose la solución para separar exafluor benceno y, cuando se produce una película sin sustentar, se separan las películas obtenidas del sustrato.
- 5.
10.                   2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se unen entre sí los artículos revestidos presionando las áreas revestidas entre sí y evaporándose la solución para separar exafluor benceno.
15.                   3ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque las películas protectoras se obtienen disolviendo en exafluor benceno un copolímero consistente esencialmente en clorotrifluor etileno y fluoruro de vinilideno o un terpolímero consistente esencialmente en clorotrifluor etileno, fluoruro de vinilideno y tetrafluor etileno.
- 20.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el copolímero o terpolímero se disuelve en una concentración del 1 al 60% en peso de la solución.
- 25.
- 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque se disuelve un copolímero que comprende del 60 al 99,5% en peso y preferiblemente del 60 al 99,05% en peso, de clorotrifluor etileno y del 40 al 0,5% en peso de fluoruro de vinili
- 30.

312036 23



deno.

5. 6ª.- Procedimiento según las reivin-  
dicaciones 3 ó 4, caracterizado porque se disuelve un  
terpolímero que comprende del 60 al 98,5% en peso de -  
clorotrifluor etileno, del 39 al 0,5% en peso de fluo-  
ruro de vinilideno y del 1 al 5%, y preferiblemente del  
2,5 al 2,7%, en peso, de tetrafluor etileno.

10. 7ª.- Procedimiento de preparación de  
películas protectoras polímeras, tal y como queda sus-  
tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de catorce hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 ABR. 1968

AMLEED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY