



3 3 4 9 9 6

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning,
de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Fede-
ral Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA GRANULACION DE POLITETRAFLUORETILENO".

Memoria descriptiva

En la polimerización de tetrafluoretileno en medio acuoso bajo pre-
sión en presencia de sustancias que ceden radicales se obtienen polime-
ros que, a consecuencia de su desigual forma y tamaño de partículas, son
sometidos a un tratamiento posterior ajustado a la finalidad de empleo
5 en cada caso, antes de su elaboración en forma de cintas, hojas o lámi-
nas, tubos, piezas moldeadas o productos semimanufacturados,

Según la patente americana N° 2.936.301, la molienda de politetra-
fluoretileno (PTFE), que es expuesto, en un remolino de aire o de gases
a 19-327° C., a la acción de las fuerzas de cizallamiento de un pulveri-
zador, conduce a la obtención de un polvo en forma de pelusa con una gran
10 proporción de partículas fibrosas que debe resultar especialmente adecuado



Cl. 1001

para la fabricación de placas delgadas, cintas, hojas y láminas.

15 Para la fabricación de piezas moldeadas en extrusores de émbolo o de hélice, los polvos de PTFE ordinarios, que resultan usualmente en la polimerización, son inadecuados, ya que tienden a glutinarse y, por tanto, sólo pueden ser transportados y dosificados con dificultades. Por tanto, tal elaboración exige un material que sea capaz de fluir bien y que posea una granulación lo más uniforme posible. Tales propiedades son las que habrían de esperarse de un granulado. Sin embargo, el PTFE no puede llevarse a la granulación de acuerdo con los métodos clásicos. Según las patentes americanas N^{os}. 3.087.921 y 3.152.201 pueden obtenerse productos de PTFE semejantes a granulados calentando el polímero de PTFE normal, no sinterizado, en una primera etapa, con o sin empleo de presión, a temperatura entre 50 y 400°, reuniéndose por sinterización o por aglutinación las partículas porosas heterogéneas y densificándose el polvo, anteriormente fofo. El politetrafluoretileno así tratado, después de realizado su enfriamiento, es desmenuzado luego en una segunda etapa por la acción de fuerzas de cizallamiento.

25 El objeto del presente invento, en cambio, lo constituye un procedimiento de una sola etapa para la fabricación de granulado de politetrafluoretileno, que se caracteriza porque el polvo de politetrafluoretileno, en presencia de agentes dispersantes adecuados, de preferencia alcanos sustituidos con varios grupos hidroxilo y/o amino, y/o de compuestos que pueden derivarse de ellos por enlace a través de los sustituyentes, se calienta con agitación durante algún tiempo a temperaturas entre la ambiente y la temperatura de sinterización, preferiblemente a temperatura entre la ambiente y 150°.

30 El procedimiento de acuerdo con el invento posee, frente a los procedimientos conocidos, la ventaja de que tiene una sola etapa y de que, por tanto, conduce al granulado directamente a partir del polvo de PTFE y de que este procedimiento puede ser llevado a la práctica a temperaturas sorprendentemente bajas. Variando la velocidad de remoción, variando o diluyendo el agente de suspensión, puede modificarse dentro de amplios límites la distribución de los tamaños del grano. De acuerdo con el invento es posible obtener márgenes de tamaño de granos tan diferentes como, por ejemplo, de 100 a 400 micras, de 500 a 1000 micras o de 1000 a 3000 micras como pro-



porción principal, aunque también pueden obtenerse sin ningún inconveniente tamaños de partículas de 5 a 10 mm. y más. En el procedimiento de acuerdo con el invento no actúan sobre el polímero ni grandes fuerzas de presión ni grandes fuerzas de cizallamiento ni tampoco altas temperaturas, cuyas influencias, como es sabido, pueden modificar desfavorablemente la estructura fina de un polímero.

Las partículas individuales de un material de PTFE granulado obtenido por el procedimiento de acuerdo con el invento tienen una configuración sustancialmente esferoidal y poseen una superficie lisa, poco porosa, firme pero no dura. De ello resulta la notable capacidad para fluir del granulado obtenido y la ausencia de cualquier tendencia a apelmazarse a la que son propensos en gran medida los polvos de PTFE sin preparar. El producto que puede obtenerse por el procedimiento de acuerdo con el invento puede transportarse sin inconvenientes sobre cintas, canales y conductos de gravedad, no se estanca en las tolvas y en los tubos de llenado y, de este modo, facilita la dosificación y la densificación, lo cual es importantísimo para la capacidad de elaboración del politetrafluoretileno en los extrusores de émbolo y de hélice. La supresión de la sinterización previa garantiza que, a pesar de la buena capacidad de fluencia y de la superficie lisa y firme, existe una cierta ductilidad y una capacidad de fluencia a alta presión, lo cual favorece la transparencia, la lisura y la ausencia de poros de las piezas moldeadas fabricadas en el extrusor. El tratamiento posterior de acuerdo con el procedimiento del presente invento no menoscaba de ninguna manera las buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas conocidas del politetrafluoretileno.

De acuerdo con el procedimiento del invento pueden granularse todos los tipos conocidos de PTFE, indiferentemente de si se trata de un polímero sometido a molienda ultrafina (menor de 50 micras), de un polímero obtenido en suspensión, no sometido a tratamiento previo (100 a 400 micras) o de un polvo de politetrafluoretileno que tiene ya un grano relativamente grueso (300 a 750 micras) o de si debe emplearse el material blando y dúctil precipitable desde dispersiones de PTFE. Para el procedimiento de acuerdo con el invento se emplea especialmente PTFE no sinterizado, tal como resulta en los conocidos procedimientos de polimerización (véase, por ejemplo, la memoria de la patente alemana 1.109.730).



85

Pueden aprovecharse además para la granulación mezclas de los diversos tipos de PTFE pulverulentos entre sí; también son apropiados para una granulación de acuerdo con el procedimiento según el invento los productos de PTFE modificados por incorporación durante la polimerización de pequeñas cantidades de otras perfluorocolefinas.

90

Para conseguir un peso específico aparente lo más alto posible se recomienda en muchos casos desgasificar el polvo de PTFE, antes de añadirle el agente dispersante, sometiéndolo brevemente a un vacío.

95

Agentes dispersantes en el sentido del invento son, con frecuencia, alcanos sustituidos con varios grupos hidroxilo y/o amino y/o compuestos que se derivan de ellos por enlace a través de los grupos hidroxilo y/o amino, o mezclas de estos compuestos, por ejemplo, etilenglicol, propanodiol-(1,2), propanodiol-(1,3), butanodiol-(1,3), butanodiol-(1,4) así como pentanodiol-(1,2), pentanodiol-(1,3), pentanodiol-(1,4), hexanodiol-(1,2), hexanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,4), heptanodiol-(1,2), heptanodiol-(1,3), heptanodiol-(1,4), octanodiol-(1,2), octanodiol-(1,3), octanodiol-(1,4), nonanodiol-(1,2), nonanodiol-(1,3), nonanodiol-(1,4), decanodiol-(1,2), decanodiol-(1,3), decanodiol-(1,4), undecanodiol-(1,2), undecanodiol-(1,3), undecanodiol-(1,4), dodecanodiol-(1,2), dodecanodiol-(1,3), dodecanodiol-(1,4), tridecanodiol-(1,2), tridecanodiol-(1,3), tridecanodiol-(1,4), tetradecanodiol-(1,2), tetradecanodiol-(1,3), tetradecanodiol-(1,4), pentadecanodiol-(1,2), pentadecanodiol-(1,3), pentadecanodiol-(1,4), hexadecanodiol-(1,2), hexadecanodiol-(1,3), hexadecanodiol-(1,4), heptadecanodiol-(1,2), heptadecanodiol-(1,3), heptadecanodiol-(1,4), octadecanodiol-(1,2), octadecanodiol-(1,3), octadecanodiol-(1,4), nonadecanodiol-(1,2), nonadecanodiol-(1,3), nonadecanodiol-(1,4), eicosanodiol-(1,2), eicosanodiol-(1,3), eicosanodiol-(1,4), heneicosanodiol-(1,2), heneicosanodiol-(1,3), heneicosanodiol-(1,4), docosanodiol-(1,2), docosanodiol-(1,3), docosanodiol-(1,4),tricosanodiol-(1,2),tricosanodiol-(1,3),tricosanodiol-(1,4),tetracosanodiol-(1,2),tetracosanodiol-(1,3),tetracosanodiol-(1,4),pentacosanodiol-(1,2),pentacosanodiol-(1,3),pentacosanodiol-(1,4),hexacosanodiol-(1,2),hexacosanodiol-(1,3),hexacosanodiol-(1,4),heptacosanodiol-(1,2),heptacosanodiol-(1,3),heptacosanodiol-(1,4),octacosanodiol-(1,2),octacosanodiol-(1,3),octacosanodiol-(1,4),nonacosanodiol-(1,2),nonacosanodiol-(1,3),nonacosanodiol-(1,4),triacontanol-(1,2),triacontanol-(1,3),triacontanol-(1,4),triacontanol-(1,5),triacontanol-(1,6),triacontanol-(1,7),triacontanol-(1,8),triacontanol-(1,9),triacontanol-(1,10),triacontanol-(1,11),triacontanol-(1,12),triacontanol-(1,13),triacontanol-(1,14),triacontanol-(1,15),triacontanol-(1,16),triacontanol-(1,17),triacontanol-(1,18),triacontanol-(1,19),triacontanol-(1,20),triacontanol-(1,21),triacontanol-(1,22),triacontanol-(1,23),triacontanol-(1,24),triacontanol-(1,25),triacontanol-(1,26),triacontanol-(1,27),triacontanol-(1,28),triacontanol-(1,29),triacontanol-(1,30),triacontanol-(1,31),triacontanol-(1,32),triacontanol-(1,33),triacontanol-(1,34),triacontanol-(1,35),triacontanol-(1,36),triacontanol-(1,37),triacontanol-(1,38),triacontanol-(1,39),triacontanol-(1,40),triacontanol-(1,41),triacontanol-(1,42),triacontanol-(1,43),triacontanol-(1,44),triacontanol-(1,45),triacontanol-(1,46),triacontanol-(1,47),triacontanol-(1,48),triacontanol-(1,49),triacontanol-(1,50).

100

Este resultado era tanto más sorprendente cuanto que los polvos de PTFE, al tratarlos con otros disolventes o dispersantes que los mencionados, por ejemplo, con sustancias aromáticas, hidrocarburos superiores, ésteres de alcoholes primarios de elevado punto de ebullición, en condiciones y temperaturas por lo demás iguales, no experimentaron variaciones de ninguna clase en el sentido de un aumento del tamaño del grano.

105

110

El agente dispersante empleado de acuerdo con el invento puede ser diluido, eventualmente, por otros líquidos que sean indiferentes ellos mismos en el procedimiento del invento, por ejemplo, alcoholes, ésteres, nitrilos, cetonas, hidrocarburos aromáticos o alifáticos o también agua. Si se emplea agua como diluyente, por causa de la hidrofobia del politetrafluoretileno, se recomienda la adición simultánea de una pequeña cantidad de un humectante usual, por ejemplo éter poliglicólico de p-nonilfenol, éter poliglicólico de tributilfenol o ácido perfluorooctanoico. La relación de polvo de PTFE a dispersante no es crítica y puede variarse

115



dentro de amplios límites. Sin embargo, como, por una parte, las sus-
pensiones demasiado espesas favorecen un apelmazamiento del producto
120 y, por otra, una concentración demasiado escasa de PTFE debilita el
efecto granulador, se recomienda elegir en general una relación de 1:1
a 1:10. En el caso de un material de grano grueso, la relación debe as-
cender de preferencia a 1,3 hasta 1:5 y, en el caso de polvos finos,
preferiblemente, a 1:4 hasta 1:7.

125 La velocidad de remoción o de agitación tiene influencia sobre el
tamaño de grano posterior del granulado a formar. Con un alta velocidad
de remoción, en general, se favorece la formación de partículas granula-
das finas y, empleando números de revoluciones numerados, se favorece
la formación de partículas de granulado más gruesas. La velocidad de re-
130 moción a emplear en cada caso se ajusta por la selección previa del tama-
ño de grano así como por las dimensiones y por las formas prefijadas del
recipiente de agitación y del agitador.

La temperatura mínima necesaria para conseguir un claro efecto de
granulación depende del dispersante empleado y, en pequeña medida, de
135 la granulación inicial del polvo de PTFE. Esta temperatura se halla entre
la ambiente (20°) y 300°, de preferencia entre 50 y 150°.

El procedimiento se ejecuta normalmente a la presión atmosférica.
Sin embargo, este no es obligatorio; la granulación, en tanto lo permitan
las constantes físicas y de aparatos, puede realizarse también a sobre-
140 presión o a depresión.

La aglomeración de las partículas de PTFE para formar partículas ma-
yores de configuración redondeada y superficie densa se realiza de ordi-
nario con bastante rapidez después de rebasarse el umbral de temperatura.
Esta temperatura, dependiente de la clase del agente de suspensión ele-
145 gido y del tamaño de grano del material de partida, es mantenida entonces
durante otros 15 a 60 minutos.

La elaboración de las suspensiones de granulado obtenidas de esta
manera se lleva a cabo como sigue: El granulado y el agente de suspensión
se separan entre sí según métodos conocidos y el granulado se liberta
150 de los restos de agente de suspensión todavía adheridos a él. Esto puede
hacerse fácilmente, por ejemplo, por repetida agitación del producto bajo



155 agua o por una destilación subsiguiente en vapor de agua. El granulado exento de agente de suspensión se seca luego en la estufa de circulación o en el armario de secado y, si fuera preciso, se clasifica mediante una máquina tamizadora o mediante otro dispositivo apropiado, separándolo en diversas gamas de tamaños de grano. El agente de suspensión puede emplearse de nuevo sin otro tratamiento posterior. Solamente después de un uso prolongado se necesita purificarlo por destilación.

Los siguientes ejemplos ilustran formas de realización del invento.

160 Ejemplo 1.

165 En un matraz de cuatro litros, con cuatro bocas, provisto de agitador, termómetro y condensador se disponen 2,8 litros de etilenglicol y, con agitación (700 rpm con un agitador de paletas de 4 a 5 cm² de superficie de agitación) se incorporan 500 g de polvo de politetrafluoroetileno tamizado (fabricado por polimerización de tetrafluoretileno en medio acuoso (suspensión), por ejemplo según el procedimiento descrito en la memoria de patente alemana Nº 1.109.370, tamaño medio de grano 230 micras). Se agita durante breve tiempo hasta que el conjunto esté homogéneamente distribuido, y entonces se calienta la suspensión a 150° y se mantiene a esta temperatura durante 45 minutos. A continuación se enfría rápidamente a la temperatura ambiente, se vierte el contenido del matraz en un filtro de aspiración, se filtra con succión cuidadosamente para separar el glicol, se lava con agua abundante (desalada) el granulado que queda sobre el filtro de succión y se seca a continuación durante 12-24 horas en el armario de secado a 140-150°.

175 De esta manera se obtienen granulados con una fluencia notable y con pesos específicos aparentes de entre 500 y 650 g/l. Las partículas, predominantemente esferoidales, muestran una superficie lisa y densa. Ya no aparece apelmazamiento ni aglutinación de los productos.

180 De entre varios granulados así fabricados (A,B,C) se determinó por medio de un análisis granulométrico la distribución del tamaño de grano.



T. 1967

Tamaño de las partículas	más de 2000 μ	1200 - 2000 μ	600 - 1200 μ	300-600 μ	menos de 300 μ
Proporciones en el Granulado A	aprox. 10%	11%	35%	34%	10%
Granulado B	aprox. 16%	23%	26%	27%	8%
Granulado C	14%	21%	26%	32%	7%
Material de partida	-	-	10%	25%	65%

Tamaño medio de grano: aprox. 600 μ (material de partida: 230 μ)

Ejemplo 2.

En un matraz de cuatro bocas, de seis litros, equipado con agitador, condensador y termómetro de inmersión, se introducen 4,5 litros de glicol y, con agitación vigorosa (600-700 rpm) con un agitador de paletas (5-6 cm² de superficie de agitación) se añade en porciones 1 kg. de polvo de politetrafluorotileno tamizado (polímero producido por polimerización en suspensión, tamaño medio de partículas 230 micras). Tan pronto se dispone de una suspensión homogénea, se calienta a 135° y se mantiene la mezcla durante una hora a esta temperatura, luego se enfría de nuevo a la temperatura ambiente. Sobre un filtro de succión lavador se separan el glicol y el granulado y este último se lava a fondo con una cantidad de agua (desalada) 10-20 veces mayor. A continuación se lleva el producto durante 12-24 horas al armario secador para secarlo (140-150°).

El producto así tratado constituye un granulado de forma sustancialmente esferoidal y posee una fluencia sobresaliente. El peso específico aparente, según se averiguó, es de 590. El análisis granulométrico muestra la siguiente distribución de tamaños de grano.

Tamaño de las partículas	mas de 2000 μ	1200 - 2000 μ	600 - 1200 μ	300-600 μ	menos de 300 μ
Proporciones en el Granulado	19%	13%	18%	35%	15%
Material de partida	-	-	10%	25%	65%



Ejemplo 3.

En un calderín esmaltado de 50 litros provisto de agitador, calentador y enfriador se introducen 30 litros de glicol y 5 litros de un politetrafluoretileno en polvo obtenido por el procedimiento de polimerización en dispersión y modificado con aproximadamente 0,05-0,1% de perfluoropropeno. Se agita la mezcla vigorosamente hasta que las partículas estén distribuidas uniformemente y no se puedan observar ya grumos.

Entonces, agitando lentamente (unas 400 rpm) se calienta la suspensión. La granulación se inicia ya a un poco más de 50°. Se mantiene la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de 80-90°, se enfría entonces y se sigue agitando hasta que la suspensión de granulado alcance de nuevo la temperatura ambiente. Entonces, sobre un filtro de aspiración, se separan el agente de suspensión y el granulado, se retira este último del filtro, se pone en suspensión en unos 20 litros de agua y se agita vigorosamente. Se evacua el agua de lavado después de unos 3 minutos y se repite varias veces todo el proceso de lavado con agua nueva. El granulado lavado así varias veces se seca sobre chapas en el armario secador a 140° durante 20 horas y, luego, se clasifica por tamizado:

Tamaño de las partículas	más de 3000 μ	2000 - 3000 μ	1200 - 2000 μ	600 - 1200 μ	300 - 600 μ	200 - 300 μ	150 μ	menos de 150 μ
Proporciones en el Granulado	1,6%	6,0%	23,4%	53,5%	15,5%	-	-	-
Proporciones en el material de partida	-	-	-	13,4%	26,1%	27,1%	17,0%	16,4%

Granulado de granulación bastante unitaria, tamaño medio de grano: 1.100 micras aproximadamente

Material de partida tamaño medio de grano: 330 micras aproximadamente.

245 Ejemplo 4.

En un aparato según el ejemplo 3 se añaden con agitación, a 18 litros de glicol, 900 g. de un polímero de PTFE pulverulento, obtenido en dispersión, y 2600 g. de un polvo tamizado de polímero de PTFE, obtenido en suspensión, y se agita la mezcla para obtener una suspensión íntima.



T. 1067

250 Luego, con agitación (400-500 rpm) se lleva esta mezcla durante breve tiempo a una temperatura de 120-130° y, a continuación, se enfría rápidamente de nuevo a temperatura ambiente. El glicol y el granulado se separan de manera conocida y el último se trata como se ha indicado en el ejemplo 3. La granulación del producto se compone como sigue:

255	Tamaño de las partículas	más de 3000 μ	2000 - 3000 μ	1200 - 2000 μ	600 - 1200 μ	300 - 600 μ	menos de 300 μ
	Proporciones en el granulado	0,4%	4,3%	9,5%	29%	50%	6,8%
260	Proporciones en el material de partida. Disp.	véase Ejemplo 3					
265	Proporciones en el material de partida. Susp.	véase Ejemplo 2					

Ejemplo 5.

270 En un matraz de cuatro bocas provisto de termómetro de inmersión, agitador y condensador, con una capacidad de seis litros, se introducen 4,3 litros de dietilenglicol y, luego, con agitación, se incorporan 1,2 kg. de polvo de politetrafluoretileno tamizado (obtenido en suspensión, tamaño medio de grano 230 micras). Tan pronto como el polvo se ha distribuido homogéneamente en el líquido, se comienza a calentar la mezcla y la velocidad de agitación del agitador de paletas (5-6 cm² de superficie de agitación) se aumenta a 600-700 rpm. La temperatura en el matraz se mantiene durante una hora a 275 130-140°, se enfría luego rápidamente a temperatura ambiente y el contenido del matraz se dispone en un filtro de succión. Se separa a fondo por filtración con succión el dietilenglicol, el granulado se lava con agua (desalada) abundante y, finalmente, se seca en el armario secador a 150° durante 12-24 horas.

280 La tabla siguiente muestra la distribución de los tamaños de grano en 6 granulados (A-F) fabricados según estas indicaciones:



17. 10/1

Tamaño de las partículas	más de 2000 μ	1200-2000 μ	600-1200 μ	300-600 μ	menos de 300 μ
285					
Proporciones en el Granulado A	-	1,7%	35,5%	62,0%	0,3%
Granulado B	-	2,0%	34,0%	63,0%	1,0%
Granulado C	-	1,0%	30,0%	68,0%	1,0%
Granulado D	-	1,5%	53,0%	44,5%	1,0%
290					
Granulado E	-	-	51 %	48,4%	0,6%
Granulado F	-	1,2%	52 %	46 %	0,8%
en el Material de partida	-	-	10 %	25 %	65 %

295 Los productos de grano fino, notablemente fluyentes (tamaño medio de las partículas 500-700 micras) pueden trabajarse de manera excelente en extrusores de émbolo o de hélice. El peso específico aparente de los componentes de grano grueso asciende a 400-500 aproximadamente y el de los de grano fino, a 500-650.

Ejemplo 6.

300 En un matraz de cuatro bocas, de 4 litros, provisto de agitador, condensador y termómetro de inmersión, en el que hay 2,75 litros de butanodiol-(1,4) recién destilado, se incorporan con agitación 750 g. de polvo tamizado de politetrafluoretileno (preparado en suspensión). El número de revoluciones de la paleta agitadora de un tamaño de 4-5 cm² debe ascender a 305 600-700 rpm. El contenido del matraz se calienta ahora durante 30-50 minutos a 140-150° y, a continuación, se enfría de nuevo rápidamente. El granulado se separa por filtración con succión del butanodiol-(1,4) y se lava con una cantidad de agua (desalada) 20-25 veces mayor. Finalmente, el producto se seca durante 12-20 horas a 140-150° en el armario secador.

310 Se obtiene un granulado de PTFE finamente dividido, que fluye bien, que no tiende ya a apelmazarse y que muestra un peso específico aparente de 560. Los análisis granulométricos de algunos de los granulados (A-C) así fabricados se indican a continuación.



1367

315	Tamaño de las partículas	más de 2000 μ	1200 - 2000 μ	600-1200 μ	300-600 μ	menos de 300 μ
	Proporciones en el					
	Granulado A	-	-	34 %	63,8 %	2,2 %
328	Granulado B	-	-	40,8%	58 %	1,2 %
	Granulado C	-	-	43 %	54 %	3 %
	en el Material de Partida	-	-	10 %	25 %	65 %

Ejemplo 7.

325 En el aparato descrito en el ejemplo 6 se ponen en suspensión 800 g. de politetrafluoretileno tamizado (preparado en suspensión) en 2,7 litros de butanodiol-(1,3) y se sigue tratando de manera análoga a la indicada en el ejemplo 6. Resulta un granulado de grano fino, que fluye bien y que muestra la siguiente distribución de tamaños de grano:

330	Tamaño de las partículas	más de 2000 μ	1200 - 2000 μ	600-1200 μ	300-600 μ	menos de 300 μ
	Proporciones en el					
	Granulado	-	-	13,3 %	78,0 %	8,7 %
335	en el Material de partida	-	-	10 %	25 %	65 %

Ejemplo 8.

340 En el aparato descrito en el ejemplo 6 se ponen en suspensión 800 g. de polvo de PTFE tamizado en 2,5 litros de etanolamina y se agita vigorosamente. Al cabo de algún tiempo, se calienta la mezcla a 90-110° y se mantiene esta temperatura durante 30-60 minutos, se enfría luego mientras se mantiene la agitación y, finalmente, el granulado y la etanolamina se separan por filtración. El granulado se lava luego en agua desalada en cantidad 20-25 veces mayor y luego se seca a 150° durante 20 horas en un armario secador.

345 El granulado resultante, con tamaño de partícula de nuevo algo grueso, se descompone como sigue:



1301

350

Tamaño de las partículas	más de 2000 μ	1200 - 2000 μ	600-1200 μ	300-600 μ	Menos de 300 μ
Proporciones en el:					
Granulado A	-	7 %	54 %	30 %	9 %
Granulado B	-	9,3%	49 %	28 %	13,7%
Material de partida	-	-	10 %	25%	65 %

355

Ejemplo 9.

360

365

En un calderín de agitación, esmaltado, de 100 litros, se introducen 60 litros de glicol y se añaden 15 kg. de polvo de politetrafluoretileno (obtenido en suspensión). Mediante un agitador de turbina (400-600 rpm) se produce una suspensión homogénea y, luego, el contenido del calderín, se calienta durante una hora a 150°. Transcurrido este tiempo, se enfría rápidamente a la temperatura ambiente y entonces se vacía el calderín sobre un filtro de succión. El glicol vuelve al calderín, el granulado se lava ligeramente, se retira luego del filtro, se dispone debajo de agua y se lava otra vez a fondo con agua abundante. Después de escurrido de nuevo a presión se seca durante 20 horas a 150° en el armario secador. Se obtiene un granulado de fluencia notable y que muestra la siguiente distribución de los tamaños de grano:

370

Tamaño de las partículas	Menos de 150 μ	150 - 200 μ	200 - 250 μ	250 - 300 μ	300 - 400 μ	400 - 500 μ	500 - 600 μ	600 - 750 μ	750 - 1000 μ	1000 - 1500 μ
Proporciones en el Granulado	-	-	-	-	-	1,5%	5,7%	15,6%	56,7%	20,5%
Material de partida	42,5%	16,7%	22%	12%	5,7%	0,6%	0,2%	0,2%	-	-

375

Ejemplo 10.

En un calderín esmaltado de 100 litros se llevan a la forma de una suspensión homogénea 60 litros de glicol y 15 kg. de polvo de politetrafluoretileno (obtenido en suspensión) (agitador de turbina con 600-700 rpm) y esta



CT. 1967

380 suspensión se calienta durante 50 minutos a 130°. Al cabo de este tiempo se enfría rápidamente a la temperatura ambiente y se vacía el contenido de la caldera sobre un filtro de succión. Al paso que el glicol vuelve de nuevo a la caldera, el granulado de PTFE se lleva a un recipiente de lavado, bajo agua, y se lava allí con agua abundante y con lenta agitación. El granulado lavado se filtra con succión y, finalmente, se seca durante 20 horas a 150° en el armario secador.

385 El análisis granulométrico muestra la siguiente distribución de los tamaños de grano:

Tamaños de las partículas	menos de 150 μ	150 - 200 μ	200 - 250 μ	250 - 300 μ	300 - 400 μ	400 - 500 μ	500 - 600 μ	600 - 750 μ	750 - 1000 μ	1000 - 1500 μ
390 Proporciones en el Granulado	0,2%	1,2%	1,5%	3,7%	9,6%	19,8%	22,8%	23,0%	17,2%	1,0%
Material de partida	43,4%	16,2%	12,6%	14,4%	11,8%	1,0%	0,2%	0,2%	0,2%	-

395 Ejemplo 11.

Analógicamente al ejemplo 9, en el mismo aparato y en las mismas condiciones, se ponen en suspensión 20 kg. de polvo de PTFE (obtenido en suspensión) en 80 litros de dietilenglicol. El número de revoluciones del agitador de turbina se reguló a 300 rpm, la caldera se calentó durante 70 minutos a 400 140°, se enfrió luego de nuevo a la temperatura ambiente y el contenido de la caldera se siguió trabajando como se ha descrito ya varias veces.

El granulado obtenido es excelentemente adecuado para la extrusión en el extrusor de émbolo y muestra la siguiente distribución de los tamaños de grano.

Tamaño de las partículas	Menos de 150 μ	150 - 200 μ	200 - 250 μ	250 - 300 μ	300 - 400 μ	400 - 500 μ	500 - 600 μ	600 - 750 μ	750 - 1000 μ	1000 - 1500 μ	1500 - 2000 μ
405 Proporciones en el granulado	-	-	-	-	2,0%	9,3%	14,3%	16,9%	20,5%	31,8%	5,2%
410 Material de partida	38,7%	17,4%	14,7%	15,2%	12,9%	0,9%	0,2%	-	-	-	-



OCT. 1967

Ejemplo 12.

415 En un matraz de cuatro bocas, de 4 litros, se introduce una mezcla com-
 puesta por un litro de glicol, un litro de agua y 1,5 ml de éter de polie-
 tilenglicol de p-nonilfenol. Con agitación (700 rpm) se incorporan entonces
 700 g. de polvo tamizado de PTFE (obtenido en suspensión) y se calienta
 la mezcla de reacción durante 60 minutos a una temperatura de 90°. La si-
 guiente elaboración de la carga se realiza de manera conocida por filtrado
 420 con succión del agente de suspensión y lavado cuidadoso con agua desalada
 del granulado que queda sobre el filtro. Finalmente, el producto todavía
 húmedo se retira del filtro y se seca en el armario secador durante 15 ho-
 ras a 140°.

Se obtiene un granulado relativamente grueso con buena capacidad de
 fluencia y con la siguiente distribución de los tamaños de grano.

425	Tamaño de las partículas	1500 - 2000 μ	1000 - 1500 μ	750 - 1000 μ	600 - 750 μ	500 - 600 μ	400 - 500 μ	300 - 400 μ	250 - 300 μ	200 - 250 μ	menos de 200 μ
	Proporciones en el granulado	4,9%	40,3%	12,7%	13,1%	7%	8,4%	6,5%	3,8%	1,7%	1,6%
430	Proporciones en el material de partida	-	-	-	-	-	1,1%	12,9%	15,2%	14,7%	56,1%

Ejemplo 13.

435 En un matraz de 4 bocas, de 4 litros, provisto de agitador, condensa-
 dor y termómetro de inmersión, se vierten 2 litros de glicol, y luego, con
 agitación moderada, se añaden primero 150 ml. de una dispersión acuosa de
 PTFE al 20% y, luego, 360 g. de polvo de PTFE tamizado, polimerizado en
 suspensión.

440 Se aumenta ahora el número de revoluciones del agitador a 300-400 rpm
 y se calienta la mezcla lentamente. Ya al cabo de poco tiempo y a poco más
 de 30° puede observarse claramente una aglomeración de las partículas. Si-
 multáneamente, se rompe la dispersión y, también, su componente sólido pre-
 cipita sobre las partículas de PTFE suspendidas, lo cual favorece adicional-



1967

445 mente la aglomeración. Se lleva la mezcla durante una hora a una temperatura de 40-50°, se enfría y se separa, el granulado de PTFE obtenido se lava y se seca de la manera que hemos descrito ya repetidamente.

El análisis granulométrico de este producto da:

450	Tamaño de las partículas	1000 - 1500 μ	750 - 1000 μ	600 - 750 μ	500 - 600 μ	400 - 500 μ	300 - 400 μ	250 - 300 μ	200 - 250 μ	150 - 200 μ	menos de 150 μ
	Proporciones en el granulado	48%	27,6%	12,4%	4,8%	4,2%	1,4%	1,0%	0,6%	-	-
455	Proporciones en el material de partida	-	-	-	1,0%	6,0%	14,2%	13,2%	14,8%	14,6%	36,2%

Ejemplo 14.

Se colocan 1000 ml. de hidrato de etilendiamina en un matraz de 4 bocas de 2 litros y, con agitación, se añaden 250 g. de un polvo de politetrafluoretileno cuyo tamaño medio de partículas apenas rebasa las 50 micras. Se calienta la suspensión a 80° y se mantiene a esta temperatura durante 45 minutos. Se deja enfriar después mientras se agita, se separa el granulado de PTFE y, después de lavarlo cuidadosamente con agua salada varias veces, se seca durante 20 horas a 140° en el armario secador.

El granulado se compone como sigue:

465	Tamaño de las partículas	750 - 1000 μ	600 - 700 μ	500 - 600 μ	400 - 500 μ	300 - 400 μ	200 - 300 μ	100 - 200 μ	75 - 100 μ	50 - 75 μ	Menos de 50 μ
	Proporciones en el granulado	0,6%	24,8%	37,6%	12,0%	10,0%	5,6%	9,4%	-	-	-
470	Proporciones en el material de partida	-	-	-	-	-	0,8%	5,8%	16,4%	29,4%	47,6%



OCT. 1967

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 30 de Diciembre de 1.965 bajo el número F 48 053 IVc/39a¹, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

475

REIVINDICACIONES

480

1). Un procedimiento de una sola etapa para la fabricación de granulado de politetrafluoretileno, caracterizado porque se calienta politetrafluoretileno en presencia de alcanos sustituidos con dos o más grupos hidroxil y/o amino, y/o los compuestos de estos alcanos que pueden derivarse de ellos por enlace a través de los grupos hidroxil y/o amino, empleándose estos alcanos y/o sus compuestos en calidad de agentes dispersantes, realizándose el calentamiento bajo agitación, a temperaturas entre 20 y 300º.

485

2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque el calentamiento se realiza a temperaturas de 40 a 150º.

490

3). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque, como material de partida se emplea polvo de politetrafluoretileno fabricado por los procedimientos de polimerización en suspensión o en dispersión o desmenuzado de manera ultrafina por la acción de fuerzas de cizallamiento o modificado por incorporación, durante la polimerización, de pequeñas cantidades de otras perfluorolefinas.

495

4). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque, como agente de dispersión, se emplean etilenglicol, propanodiol-(1,2), propanodiol-(1,3), butanodiol-(,3), butanodiol-(1,4), pentanodiol, glicerina, dietilenglicol, trietilenglicol, etanolamina, propanolamina, dietanolamina, etilondiamina o propilendiamina, solos o en mezcla entre sí.

500

5). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque los agentes dispersantes se emplean en mezcla con disolventes indiferentes.

6). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la relación de polvo de politetrafluoretileno a agente dispersante es de 1:1 a 1:10.

505

7). Un procedimiento según la reivindicación 6), caracterizado porque la relación de polvo de politetrafluoretileno a agente dispersante es de 1:3 a 1:6.



1967

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA GRANULACION DE POLITETRAFLUORETILENO".

Esta Memoria consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Diciembre de 1.966

bas