

350



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 Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS DE POLITETRA
FLUORETILENO".

Memoria descriptiva

El politetrafluoretileno es notable por una se-
rie de propiedades extraordinarias, por ejemplo, por su
estabilidad frente a los productos químicos y a las tempe-
raturas incrementadas, sus ventajas como material de ais-
lamiento eléctrico y la extraordinaria ausencia de adheren



cia de la superficie.

Estas ventajas son contrarrestadas por dificultades en el tratamiento técnico del material, por ejemplo en la fabricación de hojas, para la cual se ha dado ya a
10 conocer una serie de procedimientos.

De acuerdo con uno de estos procedimientos, se prepara primero un bloque sinterizado de politetrafluoretileno, a partir del cual, adaptándose a la técnica de la fabricación de chapas de madera, se corta tangencialmente la
15 hoja. Según este procedimiento, descrito, por ejemplo, en la patente de EE. UU. Nº 2.406.127, se consigue fabricar hojas de un espesor mínimo hasta de unos 0,05 mm.

Al disminuir el espesor de la hoja, la porosidad aumenta fuertemente, y las huellas causadas por la cuchilla tangente en la superficie actúan sobre el rozamiento, aumentando.
20 Por tanto, es difícil fabricar hojas delgadas de espesores de 50 micras en calidad uniforme e irreprochable.

Otro procedimiento consiste en la colada de una dispersión de politetrafluoretileno con sinterización subsiguiente de la película colada, pudiendo así fabricarse
25 hojas de aproximadamente 0,01 mm de grueso por cada proceso de colada. Las hojas más gruesas se obtienen por colada repetida. Estas hojas, que carecen prácticamente de poros, han demostrado ser convenientes para fines de aislamiento eléctrico pero, no obstante, son muy caras.
30



De acuerdo con otro procedimiento descrito en la DAS 1.212.725, polvo de politetrafluoretileno molido, a una gran finura recibe la adición de aceite de parafina, con el que se mezcla, siendo alimentado por medio de un procedimiento de extrusión a una instalación de rodillos caldeados. Tampoco este procedimiento suministra productos satisfactorios; además, es necesario eliminar de nuevo el aceite de parafina.

Tan oneroso es el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. Nº 2.520.173 que consiste en aplicar sobre una hoja de aluminio la hoja de politetrafluoretileno a partir de dispersiones acuosas, separándose de nuevo después de efectuada la sinterización por disolución del metal.

De acuerdo con el procedimiento descrito en la Memoria de la patente de EE.UU. Nº 2.578.522, se parte de la fabricación de una hoja no sinterizada de politetrafluoretileno, la cual se hace por laminado del politetrafluoretileno pastoso obtenido según un procedimiento especial de precipitación, realizándose dicha laminación en un laminador no calentado. Esta película es sinterizada a continuación en un baño de plomo fundido.

Tampoco han faltado ensayos para fabricar hojas a partir de polvo de politetrafluoretileno por calandrado, como, por ejemplo, se describe en la Memoria de la patente



de EE. UU. Nº 2.400.099. Según ella, se lamina en frío pol
vo de politetrafluoretileno y la hoja obtenida, extremada-
mente sensible a dañarse, es sinterizada a temperaturas de
hasta 400º y, a continuación tratada con agua fría. Sin
60 embargo, los productos así obtenidos no corresponden a las
exigencias, sobre todo en lo que se refiere a su resisten-
cia mecánica.

Esto es cierto asimismo para un procedimiento se-
gún el cual, en un laminador, se preformaba una hoja de po-
litetrafluoretileno desmenuzado bajo agua y a continuación
65 se sinterizaba continuamente por medio de calentadores de
infra-rojo. Esta sinterización, no obstante, falla, sobre
todo tratándose de hojas delgadas de, por ejemplo, 30 a 50
micras ya que, en este caso, tiene lugar una fuerte orienta-
ción longitudinal que conduce a una variación incontrolable
70 del espesor y a la formación de ondulaciones en dirección
longitudinal.

Aun cuando los procedimientos últimamente mencio-
nados son apropiados para la fabricación de hojas más grue-
sas, en el caso de hojas más delgadas, en los espesores de
75 unas 30 a 50 micras, no suministran en absoluto productos
que respondan a las exigencias planteadas.

Según Sheinberg, "Plastics Technology", Nueva York,
vol. 11, Nº 5, págs 39 y 40 (1965), se ha tratado ya de tra-
80 bajar mediante laminado a temperatura normal un politetra-



fluoretileno que no se define allí con detalles. Los ensayos, que sólo se realizaron con bandas de 75 mm de anchura en la gama de espesores de 0,22 a 0,65 mm, dieron como resultado productos muy quebradizos, que sólo podían ser enrollados con el máximo cuidado y que sólo pudieron sinterizarse en superficies de 2,5 x 5 cms.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la fabricación de hojas de politetrafluoretileno por laminado y sinterización de politetrafluoretileno en forma de polvo, que se caracteriza porque se lamina politetrafluoretileno pulverulento a temperaturas de 100 a 325° y, a continuación, continua o discontinuamente, se sinteriza a temperaturas de 327 a 400°, ejecutándose la sinterización continua ejerciendo, ya al propio tiempo, ya a continuación de la sinterización, sobre la hoja, una tracción en dirección transversal o comprimiendo la hoja preformada por laminado, por medio de una banda metálica sin fin con ángulo abrazado lo mayor posible, contra un rodillo calentado cuya temperatura asciende a 327-400°, y ejecutándose la sinterización discontinua de modo que la hoja, preformada por laminación, es recubierta al menos por una de sus dos caras con compuestos de silicio o carbonatos inorgánicos o mezclas de estos agentes auxiliares pulverulentos o líquidos, que no se modifiquen en las condiciones de la sinterización, enrollando luego la hoja en rollos y sinterizando.



El laminado del polvo de politetrafluoretileno se realiza a temperaturas de 100 a 325°. Fué sorprendente que a una temperatura de laminación dentro de este margen pudieran obtenerse hojas de espesor mínimo muy pequeño. Como muestra la Tabla I, el espesor mínimo de la hoja disminuye al aumentar la temperatura de laminado:

T a b l a I

	<u>Temperatura de laminado</u>	<u>Espesor mínimo que puede conseguirse</u>
	20° C	unas 250 micras
115	50° C	unas 100 micras
	100° C	unas 60 micras
	150° C	unas 50 micras
	200° C	unas 43 micras
	250° C	unas 35 micras
120	275° C	unas 25 micras
	300° C	unas 20 micras

Después de preformar la hoja por laminación, se realiza una sinterización continua o discontinua.

Puede evitarse que aparezca una orientación en sentido longitudinal y la formación de ondulaciones y pliegues a ella inherentes, en sentido longitudinal, ejerciendo durante o después de la sinterización, sobre la hoja, una tracción en dirección transversal, la cual puede incrementarse hasta el estirado transversal de la hoja. De este modo se obtienen hojas planas que pueden enrollarse con facilidad.



Adecuadamente, este tratamiento se realiza en un momento en el cual la sinterización ha progresado tanto que las propiedades de resistencia mejoradas por ella permitan un estirado de la hoja en dirección transversal en el sentido de la anchura. Mediante un fuerte estirado a lo ancho puede disminuirse el espesor de la hoja, Además puede ojer-
135 cerse también sobre la hoja una tracción en dirección longitudinal, gracias a la cual se puede realizar asimismo un estirado.

El estirado transversal, combinado con la evitación de la formación de pliegues, puede ejecutarse ventajosamente por medios de una rama de pinzas, como se ha descrito en la Memoria de la Patente belga Nº 703.971. La orientación impartida a la hoja por el estirado transversal no
140 estorba al emplear la hoja, ya que, por debajo de unos 260º, no tiene lugar nueva contracción perceptible.

Por otra parte, las hojas estiradas longitudinal o biaxialmente pueden encogerse a una temperatura superior a 330º. Así, por ejemplo, pueden recubrirse cables o rodillos
150 con cintas de hojas laminadas no sinterizadas o sinterizadas; calentando a continuación a más de 330º, la hoja se encoge firmemente en torno al objeto, consiguiéndose una contracción de 8 a 40%, siendo suficientes las fuerzas de contracción para sinterizar entre sí capas de hojas individuales.

No obstante, la sinterización continua puede reali-
155



zarse también oprimiendo la hoja laminada, aun sin sinterizar, por medio de una banda metálica sin fin, con un ángulo abrazado lo mayor posible, contra un rodillo caldeado cuya temperatura esté por encima del punto de sinterización del politetrafluoretileno, adecuadamente en la zona de 327 a 400º, preferiblemente a 350º.

La estructura del dispositivo de acuerdo con el invento, así como su funcionamiento, pueden verse por la fig. 1, según la cual la hoja 1 de politetrafluoretileno no sinterizada es conducida por sobre un rodillo aplicador 2 junto con una banda metálica 3 sin fin, que es mantenida bajo tensión gracias a un sistema de rodillos 6, por encima de un rodillo calentado 4, es sinterizada y, por sobre un rodillo de retirada 5, es llevada al tratamiento ulterior, por ejemplo, uno de enrollado.

El tratamiento de la hoja se realiza convenientemente en el margen de temperaturas de 327 a 400º, preferiblemente a 350º, siendo suficiente un tiempo de contacto de unos 20 segundos. Las máquinas tales como se han descrito en lo que antecede son conocidas en sí, aun cuando no han sido usadas todavía en el margen de temperaturas indicado. No era de esperar que las hojas muy sensibles de politetrafluoretileno pudieran sinterizarse con ayuda de tal dispositivo y que, al propio tiempo, pudiera evitarse una indeseada formación de ondulaciones, de modo que se obtuvieran hojas totalmente planas y de espesor uniforme.



En lugar de la sinterización continua de una de las maneras arriba descritas, se puede, sin embargo, realizar también una sinterización discontinua de la hoja pre formada por laminado recubriendo la hoja no sinterizada de politetrafluoretileno antes de enrollarla, al menos por una de sus dos caras, con compuestos de silicio o carbonatos inorgánicos, o con mezclas de estos agentes de separación, pulverulentos o líquidos, que no se modifican en las condiciones de la sinterización, y que son fácilmente eliminables, enrollando a continuación en rollos y sinterizando.

Como agentes de separación de acuerdo con el invento entran en consideración compuestos de silicio, a saber, silicatos, como silicato de magnesio, talco, pero también compuestos de silicio del tipo de los aceites de silicona, carbonatos como el carbonato calcio o de magnesio y, además silicatos de aluminio, siempre que estos compuestos no experimenten modificación durante el proceso de sinterización y puedan retirarse con facilidad de la hoja.

La aplicación del agente de separación sobre la hoja no sinterizada se hace adecuadamente después de que ésta sale del laminador y antes de enrollarla. Si se emplean materiales pulverulentos, la hoja es espolvoreada en forma en sí conocida. Los agentes de separación líquidos, como los aceites de silicona, se emplean pulverizándolos sobre la hoja no sinterizada, antes de enrollarla, o haciendo pasar la



hoja por un baño de los mismos.

Por lo general, será suficiente el recubrimiento o el tratamiento por una sola de las dos caras de la hoja a sinterizar.

210

La hoja enrollada es sinterizada, a continuación, de manera conocida, en un horno de sinterización o en un baño de metal, a una temperatura de 327 a 400°. Después de salir del horno de sinterización, se comprueba que la hoja no ha sufrido descomposición perceptible y que, entre hoja y agente de separación, no se ha producido unión alguna y que la hoja, incluso sin deteriorarla, puede llevarse en estado irreprochable a su empleo ulterior. Es especialmente sorprendente que, gracias al proceso de sinterización descrito, se evita una formación de ondas y pliegues en la dirección longitudinal, que habría de esperarse en medida mayor o menor. Las hojas sinterizadas de acuerdo con este procedimiento corresponden en sus propiedades a las hojas obtenidas según el procedimiento de sinterización continuo y pueden incluso sobrepasar a éstas, en especialmente en la rigidez dieléctrica. Así, por ejemplo, una hoja de politetrafluoretileno, de 60 micras de espesor, revestida con aceite de silicona antes de la sinterización, posee después de ésta una rigidez dieléctrica de 110 kV/mm frente a 81 kV/mm de una hoja fabricada según uno de los procedimientos de sinterización continuos.

215

220

225

230



Es sorprendente que, gracias al tratamiento del polvo de politetrafluoretileno sin tratamiento preliminar y sin agentes auxiliares de tratamiento, puedan conseguirse ya en un solo par de rodillos en el margen de temperaturas de 100 a 325^o hojas de espesor pequeño, hasta de 20 micras, y que de acuerdo con el procedimiento según el invento, el espesor de las hojas pueda variarse según las necesidades.

Las hojas de politetrafluoretileno así obtenidas se caracterizan porque al disminuir el espesor de la hoja, la resistencia a la rotura en sentido longitudinal aumenta considerablemente, como puede verse por la Tabla 2.

Tabla 2

245	Hoja laminada de polite trafluoretileno	Espesor micras	Resistencia a la rotura kp/cm ² .	
			longitud	transv.
250	sin sinterizar con fines comparativos)	35	315	30
		60	280	25
		115	225	20
	sinterizada	35	950	185
		60	455	115
		115	420	205

El procedimiento de acuerdo con el invento hace posible la fabricación de hojas en una gama de espesores



que hasta ahora sólo podía lograrse por el costoso procedimiento de colada.

260 Como muestra la Tabla 3, las hojas fabricadas según el nuevo procedimiento son al menos equivalentes, en sus propiedades, a las hojas de politetrafluoretileno fabricadas según el procedimiento de corte tangencial y el de colada y, en algunas propiedades, incluso las sobrepasan. De acuerdo con el invento, sin embargo, tales hojas pueden fabricarse
265 se de una manera considerablemente más sencilla que según los procedimientos conocidos, obteniéndose hojas de carácter comercial de politetrafluoretileno con una resistencia a la rotura en dirección longitudinal de 350 a 1000 kp/cm² y una resistencia a la rotura en dirección transversal de 70 a 200
270 kp/cm² (determinadas ambas según DIN 53.371) las cuales, al ensayarlas en cuanto a la resistencia a la rotura adicional en dirección transversal (según ASTM D 689) no pudieron ser ya rotas y que, por encima de su punto de ablandamiento, presentan un encogimiento en dirección longitudinal de 8 a 40%.



275

T a b l a 3

		Hoja cortada tangencialmente (con fines comparativos).	Hoja colada (con fines comparativos).	Hoja laminada y sinterizada según el invento.	
280	Espesor	micras	50	50	50
	Resistencia a la rotura 1) (kp/cm ²)	longit.	310	390	440
		transv.	210	390	170
	Alargamiento a la rotura 1) (%)	longit.	210	500	70
285		transv.	290	475	100
	Resistencia a la rot. adic. 2) Elmendorf (gcm/g)	longit.	48	48	40
		transv.	46	48	ya no se rompe
	Rigidez dieléctrica 3)	(kV/mm)	66	90	81 - 110
	Estabilidad dimensional (%) 250°C 1/4 h.	longit.	-2	-3	-2
290		transv.	+0,5	-2	-1
	350°C 1/4 h.	longit.	-2	-8	-12
		transv.	-1	-8	-3
	Coeficiente de rozamiento (carga 2 kp)		0,114	0,122	-0,106

1) DIN 53.371

2) ASTM D 689

3) DIN 53.481



Esta solicitud que corresponde a las depositadas en Alemania, los días 13 de Octubre de 1967 con el número F 53 763 X/39a³; 12 de Diciembre de 1967, con el número F 54 288 X/39a³, y el 29 de Diciembre de 1967, con el número F 54 444 X/39a³, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

- 305 1). Procedimiento para la fabricación de hojas de politetrafluoretileno por laminado y sinterización de politetrafluoretileno pulverulento, caracterizado porque se lamina politetrafluoretileno pulverulento a temperatura de 100 a 325º y, a continuación, se sinteriza de modo continuo a temperaturas de 327 a 400º, realizándose la sinterización de modo que, ya simultáneamente, ya a continuación de ella, se ejerza sobre la hoja una tracción en la dirección transversal.
- 310 2). Procedimiento para la fabricación de hojas de politetrafluoretileno por laminado y sinterización de politetrafluoretileno pulverulento, caracterizado porque se lamina politetrafluoretileno pulverulento a temperaturas de 100 a 325º y, a continuación, por medio de una banda metálica sin fin y con un ángulo abrazado lo mayor posible, se comprime contra un rodillo calentado, cuya temperatura asciende a 327 a
- 320 400º.



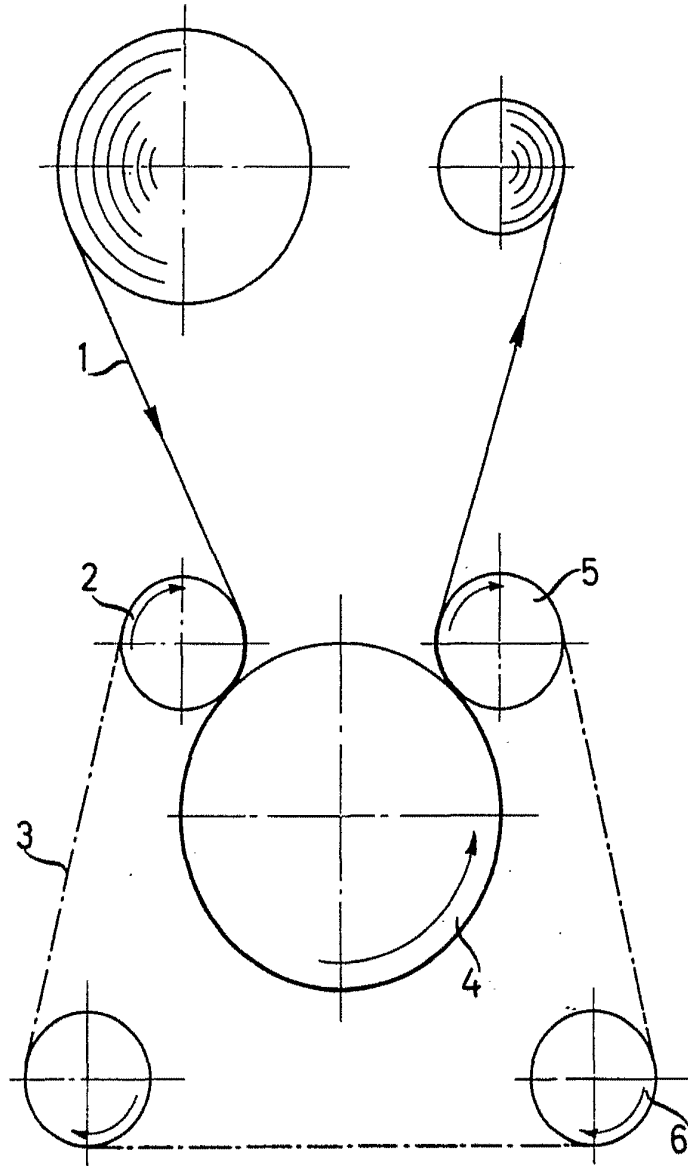
3). Procedimiento para la fabricación de hojas de polite-
trafluoretileno por laminado y sinterización de politetraflu-
oretileno pulverulento, caracterizado porque se lamina poli-
tetrafluoretileno pulverulento a temperaturas de 100 a 325º
325 y, a continuación, se sinteriza de modo continuo a tempera-
turas de 317 a 400º, realizándose la sinterización de modo
que la hoja preformada por laminado es recubierta a lo menos
sobre una de sus dos caras con compuestos de silicio o car-
bonatos inorgánicos, o mezclas de éstos agentes auxiliares
330 pulverulentos o líquidos, que no se modifican en las condi-
ciones de la sinterización y enrollando luego la hoja y
sinterizándola.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracte-
rizado porque la temperatura de sinterización es de 350º.

335 5). "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS DE POLITE-
TRAFUORETILENO".

Esta Memoria consta de quince hojas foliadas y mecanogra-
fiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 9 de Octubre de 1968



Escala variable

MADRID 9 OCTUBRE 1968