



374534

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE H-01 H-05  
SUBCLASE B B

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 (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLITE TRAFLUOROETILENO APROPIADAS PARA LA FABRICACION DE MATERIALES DE RESISTENCIAS ELECTRICAS"

Memoria descriptiva

Es conocido el convertir materiales sintéticos en conductores eléctricos mediante la adición de sustancias conductoras eléctricas, denominados pigmentos conductores, por ejemplo, metales o negro de humo o grafito, en concentraciones adecuadas.

5

Es conocido asimismo moldear los materiales sintéticos conductores obtenidos de la manera descrita para formar, entre otras, estructuras de forma plana, tales como ho-



374534

10 jas o placas, que pueden hallar aplicación, entre otras  
cosas, como resistencias de capas. Una finalidad preferen-  
te de utilización de tales resistencias de capa, es el  
aprovechamiento del desarrollo de calor en el paso de la  
corriente, para elementos de calefacción superficiales,  
15 por ejemplo, para calefacciones de suelos, paredes o te-  
chos.

Ahora bién, las resistencias de capa de este ti-  
po hasta ahora conocidas, resultan inapropiadas para el fin  
de aplicación citado, por al menos uno de los motivos si-  
guientes.

20 1ª. La distribución del pigmento conductor en el material  
sintético no es suficientemente homogénea, de modo que al  
conectarse una tensión eléctrica a los bordes de tales ho-  
jas o placas de resistencia, provistos de contactos eléc-  
tricos en forma adecuada, se generan vías preferentes de  
25 la corriente, en cuyas proximidades se ablanda el material  
sintético, con lo que el elemento de calefacción de super-  
ficie resulta poco seguro en el funcionamiento y se hace  
inservible.

30 Estas inhomogeneidades pueden producirse ya al  
mezclarse el pigmento conductor con la fusión, la solución  
o dispersión del material sintético, o bién inmediatamente  
a continuación como consecuencia de fenómenos de disgrega-  
ción a base de densidad distinta, o bién en el tratamiento

374534



de tales mezclas para formar hojas o placas.

35 2º. Los materiales sintéticos empleados hasta ahora para  
el fin de utilización citado, por ejemplo, el cloruro de  
polivinilo o el caucho de silicona, poseen una estabili-  
dad insuficiente de envejecimiento para un funcionamien-  
to contínuo a temperaturas elevadas, funcionamiento que  
40 es imprescindible, por ejemplo, en calefacciones de vi-  
viendas. Debido a fragilidad como consecuencia de oxida-  
ción, de fuga de plastificantes, reticulación progresiva  
o desintegración del material sintético, varía bajo la  
acción de la temperatura la estructura interna de toda  
45 la resistencia de capa y, con ello, la conductibilidad  
eléctrica. Por ello no es posible hacer funcionar calefacc-  
ciones de superficie a base de tales materiales en condi-  
ciones constantes de funcionamiento. Además de esto, la vi-  
da total a esperar de tales calefacciones no sería tampo-  
50 co suficiente en condiciones constantes adaptadas del fun-  
cionamiento.

3º. La capacidad de carga de temperatura de las resisten-  
cias de capa a base de material sintético del tipo conoci-  
do, es relativamente pequeña, de modo que prácticamente  
55 tienen que ser desechadas para una aplicación racional en  
calefacciones de acumulación (incrustación en materiales  
de alta capacidad térmica, por ejemplo, en hormigón de pa-  
vimentos), que hacen posible aprovechar la corriente barga

374534



ta de la noche.

60 4º. La capacidad de resistencia de las resistencias de capa hasta ahora conocidas frente a esfuerzos mecánicos, es por lo general insuficiente, ya que bastan deformaciones locales insignificantes para originar variaciones de conductibilidad eléctrica que, a su vez, conducen a los mismos fenómenos que perturban la seguridad de funcionamiento, como los que han sido descritos en 1º.

70 Los inconvenientes citados en 2º a 4º, que impiden el empleo práctico de resistencias de capa a base de material sintético en calidad de elementos de calefacción de superficie, podrían ser eliminados en principio si como material sintético se empleara el politetrafluoroetileno (PTFE), que es resistente a temperaturas constantes de hasta 250º C, y que no varía en sus propiedades como consecuencia de fenómenos de envejecimiento.

75 Así, por ejemplo, debiera ser posible fabricar hojas conductoras mediante la impregnación de tejidos de fibra de vidrio con dispersiones acuosas de pigmento conductor PTFE. Ahora bien, en el intento de solucionar este problema con medios y procedimientos usuales conocidos, incorporando o dispersando pastas de pigmentos conductores usuales en el comercio o pigmentos conductores secos, agregando dispersantes acreditados, en dispersiones de PTFE corrientes en el comercio, e impregnando tejidos de fibra

80



85 de vidrio con las mezclas obtenidas, se choca con grandes dificultades.

Al agregarse cantidades suficientemente altas de pigmentos conductores para conseguir la conductibilidad deseada, se obtienen mezclas o dispersiones de pigmento PTFE coaguladas, que no pueden seguir siendo tratadas, y cuya estabilidad es tan pequeña, que se produce una disgregación y, en muchos casos, la formación de posos sólidos que ya no pueden ser disueltos nuevamente, antes de que sea posible su tratamiento ulterior.

95 Si se consigue homogeneizar la dispersión inmediatamente antes del tratamiento, entonces la dispersión se disgrega después de aplicada sobre el tejido de fibra de vidrio, antes de que hayan terminado el secado y la sinterización, de modo que como consecuencia de una impregnación no homogénea, se producen resistencias de superficie inservibles. Muchos de los dispersantes acreditados proporcionan dispersiones que forman mucha espuma, no pudiendo aplicarse sin que se produzcan burbujas o lugares defectuosos. En algunos casos, y a pesar de un contenido en pigmento conductor teóricamente lo suficientemente elevado, se obtienen resistencias eléctricas demasiado altas en potencias de diez, evidentemente como consecuencia de una distribución insuficiente o desfavorable de los granos del pigmento en el tejido de fibra de vidrio terminado de im-



374534 2

pregnar.

110 En ningún caso ha sido posible obtener impregnaciones con una homogeneidad y conductibilidad suficientes para este fin de aplicación.

115 Ha sido descubierto ahora un procedimiento para la obtención de dispersiones de politetrafluoroetileno que contienen pigmento conductor, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que se parte de una dispersión de politetrafluoroetileno, cuya fase líquida consiste, bien sea en agua o uno o varios alcoholes polivalentes, o en mezclas de agua y uno o varios alcoholes polivalentes, así como en un dispersante, agregándose a esta dispersión de partida una pasta a base de pigmento conductor y, o bien agua o uno o varios alcoholes polivalentes, o bien mezclas de agua y uno o varios alcoholes polivalentes y, eventualmente, en un dispersante, obteniéndose la dispersión de partida de tal modo, y eligiéndose las cantidades de los diversos componentes de la pasta de tal modo, que la dispersión resultante consiste en

- 120
- 125
- 130
- a) 10-30% en peso de politetrafluoroetileno de preferentemente un tamaño medio de partícula de 0,1-0,5  $\mu\text{m}$ , en especial de 0,2-0,3  $\mu\text{m}$ ;
  - b) 10-30% en peso de un pigmento conductor, con preferencia grafito o negro de humo o la mezcla de ambos, con un tamaño medio de grano inferior a 100  $\mu\text{m}$ ;

374534



- 135
- c) 2-20% en peso, preferentemente 3-12% en peso de un dispersante;
  - d) 5-50% en peso, preferentemente 15-30% en peso de alcoholes polivalentes o de sus mezclas, y
  - e) 0-70% en peso, con preferencia 5-60% en peso y en especial 20 a 50% en peso de agua.

140 Con estas dispersiones se pueden obtener, ante la natural sorpresa, revestimientos totalmente homogéneos y suicientemente conductores.

145 Mediante la impregnación de, por ejemplo, tejidos de fibra de vidrio con estas dispersiones, se obtienen resistencias de superficie de una capacidad de resistencia mecánica muy alta, capaces de soportar temperaturas continuas de hasta por lo menos 200° C, que en cada uno de los elementos de superficie tienen el mismo valor de resistencia eléctrica, invariable en un funcionamiento continuo. Estas resistencias de superficie son excelentemente apropiadas para

150 elementos de calefacción de superficie, por ejemplo, para calefacciones de suelos, paredes o techos, en viviendas o locales de trabajo.

155 La relación de mezcla PTFE : pigmento conductor puede variarse desde 1 : 3 hasta 3 : 1, según la conductibilidad deseada de las resistencias de superficies terminadas, entre las relaciones de peso indicadas. Los límites vienen dados por la conductibilidad mínima precisa, por un

374534



160 lado, y por fenómenos de segregaciones cretáceas en el caso de una pigmentación demasiado alta, por otra parte.

165 Como pigmentos conductores pueden emplearse, por ejemplo, grafitos o negros de humo o sus mezclas, en sí conocidos y usuales en el comercio, cuyas partículas primarias hagan posible un tamaño medio de grano inferior a 100  $\mu$ m en la dispersión preparada.

170 Pueden emplearse dispersantes iónicos o no iónicos, o mezclas de ambos. Dispersantes iónicos apropiados son, por ejemplo, el dodecilsulfato sódico, el sodio dinaf<sub>2</sub>til-metan-disulfónico o el polvo de lejía sulfúrica de desecho. Dispersantes no iónicos apropiados son, por ejemplo, los productos de condensación a base de 1 mol de alcoholfe<sub>2</sub>nol con preferentemente 10 a 40 moles de óxido de etileno, o bien productos de condensación de alcoholes grasos o ácidos grasos con óxido de etileno, prefiriéndose los de grados más elevados de oxietilización ( $> 5$ ).

180 Los dispersantes no iónicos son más apropiados que los iónicos. Además se quemán en el proceso de sinterización a temperaturas comprendidas en la gama de 360 a 420<sup>o</sup> C, sin dejar residuos de sales inorgánicas en el tejido impregnado. Por ello se utilizan de manera preferente. De los dispersantes no iónicos citados, deben preferirse aquellos que tengan el menor poder de formación de espuma,

Como alcoholes polivalentes pueden utilizarse dió



185 les, por ejemplo, glicol de etileno, glicol de propileno  
y butadioles, o trioles, por ejemplo, exantriol, o alco-  
holes de una valencia todavía superior, por ejemplo, sor-  
bita, o bién mezclas de tales alcoholes. Son preferibles  
alcoholes polivalentes con puntos de ebullición por debajo  
190 de 325° C. De manera especialmente preferente se utiliza  
glicol de etileno.

Ha dado buenos resultados el agregar a la dis-  
persión un bactericida, por ejemplo, sodio pentaclorofenó-  
lico, para mejorar la conservación.

195 La preparación de la dispersión conforme al in-  
vento se realiza preferentemente amasando el pigmento con  
ductor con agua y con el alcohol polivalente, o bién con  
una mezcla de ambos, por ejemplo, en una amasadora o en un  
molino de perlas, e incorporandolo a continuación, median-  
te agitado, a la dispersión de PTFE. Si el amasado se rea-  
liza exclusivamente en agua, se puede agregar el alcohol  
200 polivalente posteriormente a la pasta o la dispersión, o  
bien a la mezcla de ambas.

Las dispersiones conforme al invento permiten  
ante la natural sorpresa, y en contraposición a las disper-  
siones puramente acuosas, la impregnación de, por ejemplo,  
205 tejidos de fibra de vidrio, mediante inmersión, secado y  
sinterización por los procedimientos usuales, sin que apa-  
rezcan inhomogeneidades como las que se producen en otro

374534



210 caso por impresiones o efectos de separación en la disper  
sión aplicada mediante inmersión sobre el tejido, después  
de abandonar el baño de inmersión, durante el proceso de  
secado. Las impregnaciones que pueden conseguirse con las  
dispersiones conforme al invento son tan homogéneas, que  
215 al aplicarse tensiones eléctricas en los elementos de ca-  
lefacción de superficie secos, sinterizados y provistos de  
contactos en los bordes opuestos, no se producen vías pre-  
ferentes de corriente que pudieran originar un calentamien-  
to irregular, con las consecuencias negativas descritas al  
principio. Esto quiere decir que únicamente a partir de las  
220 dispersiones conforme al invento es posible la fabricación  
de calefacciones de superficie del tipo descrito, seguras  
en su funcionamiento.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar  
el invento.

225 Ejemplo 1:

230 Se preparó una pasta de pigmento conductor I de  
la manera siguiente: En una mezcla de 120 g de glicol de  
etileno, 116 g de agua, 4 g de una solución acuosa al 20%  
de Na-pentaclorofenolato y 40 g de un producto de conden-  
sación a base de 1 mol de nonilfenol y 30 moles de óxido  
de etileno, se incorporó, en porciones pequeñas y agitan-  
do, una mezcla consistente en 72 g de polvo de grafito na-  
tural y 48 g de negro de humo (Corax<sup>®</sup> L de la Casa Degussa),  
y se siguió agitando hasta que todas las partes sólidas es-

374534



235 taban humedecidas. La pasta obtenida se virtió a continua-  
ción en un molino de perlas, de laboratorio (cargado con  
perlas de vidrio de 2 mm de diámetro), moliéndose en él du-  
rante 3 horas. Después de separar las perlas de vidrio por  
240 medio de una criba, se obtienen aproximadamente 250 g de la  
pasta de pigmento conductor I fluida, con un contenido de  
pigmento conductor de 30 % en peso. Incorporando mediante  
agitado 200 g de la pasta de pigmento conductor I a 200 g  
de una dispersión acuosa de politetrafluoroetileno con un  
contenido de 30% en peso de politetrafluoroetileno de un ta-  
245 maño medio de partícula de 0,2 a 0,3  $\mu\text{m}$  y 1,5 % en peso de  
un producto de condensación a base de nonilfenol y óxido de  
etileno (relación molar: aproximadamente 1 : 10), se obtie-  
nen 400 g de dispersión de impregnación I.

Con la dispersión de impregnación I se impregnó  
250 en una cubeta rectangular plana un trozo de tejido de fibra  
de vidrio desaprestado, de un tamaño de 25 X 25  $\text{cm}^2$ , fabri-  
cado por la Casa Interglas/Ulm (tipo 91 121/110 Finish 112),  
sumergiéndolo y sacándolo lentamente, después de lo cual se  
colgó verticalmente al aire libre, a efectos de un secado  
255 previo.

Después de evaporada la mayor parte del agua, el  
tejido impregnado presentó un aspecto totalmente uniforme,  
calentándose en tres etapas sucesivas en una estufa durante  
10 minutos a 90°, 250° y 380°C cada vez.



260

Después de enfriado, se cortó del tejido uniformemente negro un trozo rectangular de 15 x 17 cm de largo de bordes y se contactó mediante la aplicación de plata conductora en sendas tiras de 1 cm de ancho de los bordes cortos opuestos y por ambas caras, de modo que entre las

265

contactaciones se encontraba una superficie cuadrada de 15 cm de largo de bordes.

La resistencia eléctrica de este trozo de superficie cuadrada se midió a través de un circuito de puente Wheatstone, dando un valor de 192 ohmios.

270

Un tejido elaborado del mismo modo, con dimensiones de 15 x 90 cm<sup>2</sup>, se contactó en los bordes estrechos con plata conductora, y se aplicó una tensión de 110 V. El tejido se puso caliente (temperatura superficial: aproximadamente 200° C) y se mostró variación apreciable al cabo de 160 horas de servicio.

275

Ejemplo 2:

Se preparó una dispersión de impregnación II mezclando 150 g de pasta de pigmento conductor I con 100 g de una dispersión de politetrafluoroetileno al 30% (lo mismo que en el ejemplo 1) y 25 g de agua. Los ensayos de impregnación del ejemplo 1 fueron repetidos con esta dispersión. Se determinó una resistencia de superficie cuadrada de la hoja de resistencia obtenida, de 26,5 ohmios.

280

El tejido impregnado actuó, lo mismo que en el



374534

285 ejemplo 1, de manera totalmente uniforme, no presentando  
tendencia alguna a exfoliarse el material de impregnación,  
si bien al frotarse con un lienzo blanco se pudo comprobar  
una cesión insignificante de grafito o negro de humo, lo  
que no ocurrió con la hoja de resistencia elaborada confor  
290 me al ejemplo 1.

Ejemplo 3:

Se preparó una pasta de pigmento conductor II de  
manera análoga al ejemplo 1, si bien empleando una mezcla  
a base de 95 g de grafito y 25 g de negro de humo (Corax L),  
295 en lugar de las cantidades indicadas en el ejemplo 1.

La hoja de resistencia obtenida tenía un aspecto  
absolutamente uniforme, no presentó segregaciones cretáceas,  
y sí una buena adherencia del material de impregnación sobre  
el tejido de fibras de vidrio. La resistencia de superficie  
300 cuadrada ascendió a 140 ohmios.

Ejemplo 4:

Mezclando 150 partes en peso de pasta de pigmento  
conductor II (según el ejemplo 3) con 100 partes en peso de  
una dispersión de PTFE al 30%, se obtuvo una dispersión de  
305 impregnación IV.

La calidad de la hoja de resistencia elaborada con  
esta dispersión de manera análoga al ejemplo 1, se correspon  
dió con la del ejemplo 2, ascendiendo la resistencia de su  
perficie cuadrada medida a 10,1 ohmios.



374534<sup>2</sup>

310 Ejemplos 5 a 7:

Se prepararon pastas de pigmento conductor del mismo modo que en el ejemplo 1, cuyas composiciones se desprenden de la tabla siguiente:

Ejem- plo	Grafito g	Negro de humo g	Glicol de etileno g	Agua g	DISPERSANTE.	g
315 5	84	36	120	116	Sodio dinaftil- metan-disulfóni co	40
320 6	72	48	120	116	Producto de la condensación de, 1 mol de nonil- fenol y 15 moles de óxido de eti- leno	40
7	70	30	140	116	Polvos de lejía sulfítica de de- secho	40

325 Todas las pastas contenían además 4 g de una so-  
lución acuosa de Na-pentaclorofenolato al 20%.

330 Estas pastas de pigmentos se mezclaron en cada ca-  
so en una relación de peso de 1 : 1 con una dispersión de  
PTFE al 30%, y con las dispersiones de impregnación así ob-  
tenidas se confeccionaron hojas de resistencia como en el  
ejemplo 1.

En todos los casos se consiguieron impregnaciones  
uniformes. Las resistencias de superficie cuadradas oscila-  
ron en la gama de 100 a 200 ohmios.



374534

Ensayos de comparación 1 a 6:

335

Los ejemplos 1 a 6 se repitieron con la variación siguiente:

En las pastas de pigmentos se sustituyó el glicol de etileno por una cantidad en peso igual de agua

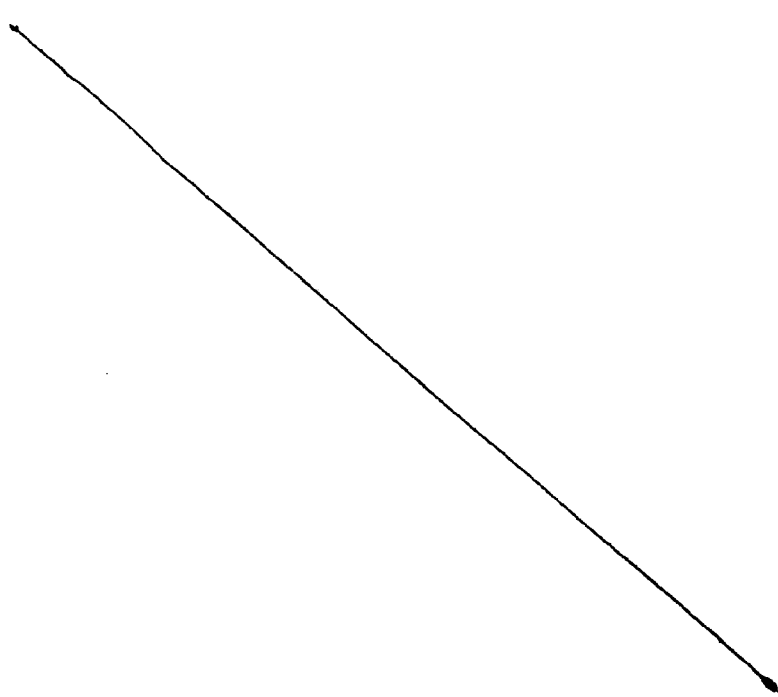
340

A partir de estas pastas de pigmentos se prepararon dispersiones de impregnación conforme a los ejemplos correspondientes, mezclándose con una dispersión de PTFE al 30%.

345

En los ensayos de impregnación efectuados a continuación conforme al ejemplo 1, se comprobó que en ningún caso podían obtenerse hojas de resistencia homogéneas, es decir, impregnadas uniformemente.

En la tabla siguiente se han comparado los ejemplos correspondientes con los resultados obtenidos de los ensayos de impregnación.



Ejemplo Nº (con Glicol)	Dictamen sobre la hoja de resis- tencia obtenida Aspecto Adherencia+ Secreción crectfca++	Ensayos de comparación (sin glicol) Nº.	Dictamen de la hoja de resistencia obtenida Aspecto Adherencia+ Secreción crectfca++
350	negro mate uniforme	1	irregular Suficiente débil
355	"	2	veladamen mala te agujer- reado mediana
360	"	3	desigual moderada mediana
	"	4	huellas de mala rodadura mediana
365	"	5	muy irre- moderada mediana gular
	"	6	fuertemen mala mediana te agujer- reado

374534

370 + Dictaminado mediante pegado encima de cinta adhesiva Tesa nº 104 y desprendimiento brusco de la base, considerándose la cantidad del agente impregnante que queda adherida a la cinta adhesiva como medida negativa para la adherencia.

++ Dictamen óptico del ennegrecimiento de un trapito de lino blanco frotado 10 x en vaiven sobre el tejido.



70



375 Con una hoja de resistencia elaborada conforme al ensayo de comparación 1, se repitió el ensayo de caldeo durante tiempo prolongado descrito en el ejemplo 1, en por lo demás idénticas condiciones. Al cabo de 3 horas de servicio se quemó la hoja, de modo que hubo que interrumpirse el ensayo.

Ejemplo 8:

380 El ejemplo 1 fué repetido sustituyendo el glicol de etileno por la misma cantidad en peso de hexantriol (mezcla técnica de isómeros).

385 En el ensayo de impregnación se obtuvo un resultado correspondiente al ejemplo 1. La resistencia de superficie cuadrada ascendió a 180 ohmios.

Ejemplo 9:

El ejemplo 2 se repitió sustituyendo el glicol de etileno por la misma cantidad en peso de sorbita.

390 El tejido impregnado actuó de manera absolutamente uniforme. La resistencia de superficie cuadrada ascendió a 29,8 ohmios.

395 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 18 14 869.1 y tiene la prioridad de fecha 16 de Diciembre de 1968 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.



REIVINDICACIONES

400 1).- Procedimiento para la obtencion de disper-  
siones de politetrafluoroetileno con contenido de pigmento  
conductor, caracterizado porque se parte de una dispersión  
de politetrafluoroetileno, cuya fase liquida consiste, o  
bien en agua o en uno o varios alcoholes polivalentes, o  
bien en mezclas de agua y uno o varios alcoholes polivalen-  
405 tes, así como en un dispersante, y a esta dispersión de par-  
tida se le agrega una pasta de un pigmento conductor y, o  
bien agua o uno o varios alcoholes polivalentes, o bien mez-  
clas de agua y uno o varios alcoholes polivalentes y, even-  
tualmente, de un dispersante, preparándose la dispersión de  
410 partida de tal modo, y eligiéndose las cantidades de los di-  
versos componentes de la pasta de tal manera, que la disper-  
sión resultante está constituida por:

- a) 10 - 30% en peso de politetrafluoroetileno,
- b) 10 - 30% en peso de un pigmento conductor,
- 415 c) 2 - 20% en peso de un dispersante,
- d) 5 - 50% en peso de alcoholes polivalentes o de sus  
mezclas, y
- e) 0 - 70% en peso de agua.

420 2).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1, caracterizado porque el politetrafluoroetileno de  
la dispersión de partida posee un tamaño medio de particula  
de 0,1 - 0,5  $\mu$ m.

374534



425 3).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como pigmento conductor se emplea grafito o negro de humo, o bien la mezcla de ambos, con un tamaño medio de grano inferior a 100  $\mu$ m.

4).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como alcohol polivalente se emplea glicol de etileno.

430 5).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE POLITETRAFLUOROETILENO APROPIADAS PARA LA FABRICACION DE MATERIALES DE RESISTENCIAS ELECTRICAS"

Esta memoria consta de 19 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 13 de diciembre de 1.969