

P.- 43.838

"TC Copolymer"

375778

21 FEB 1970



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P.
CLASE <u>B26</u> <u>Co8f</u>
SUBCLASE <u>b</u> <u>f</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de WILKINSON SWORD LIMITED

B26 Co8f
b f

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Sword Works, Southfield Road, Londres, Inglaterra

por: "METODO DE FABRICAR UNA HOJA DE AFEITAR"

(Clase Internacional B 26b Co8f)



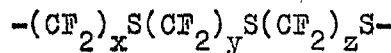
21 FEB 1970

Esta invención se refiere a cuchillas de afeitar y al tratamiento de las mismas durante la fabricación.

Es bien conocido el proporcionar a las cuchillas de afeitar en sus bordes cortantes y/o a los lados de los mismos un recubrimiento de un polímero, por ejemplo politetrafluoretileno, a fin de mejorar las propiedades de las hojas para el afeitado.

De acuerdo con una característica de la presente invención, se propone emplear para tales recubrimientos copolímeros de fluoruro de tiocarbonilo (CF₂S) y tetrafluoretileno (C₂F₄).

Los materiales de recubrimiento pueden ser copolímeros desordenados constituidos por cadenas de la fórmula general:



donde x, y y z son números enteros no muy grandes, siendo generalmente menores de veinte y algunas veces tan bajos como uno. Usualmente son enteros impares, porque la adición de unidades individuales de monómero a la cadena en crecimiento, al parecer con la máxima frecuencia por el mismo mecanismo de reacción, hará que exista un número impar de átomos de carbono entre cualesquiera dos átomos de azufre sucesivos. Los copolímeros preferidos tienen una proporción molecular CF₂S:C₂F₄ comprendida aproximadamente entre 2:1 y 1:30 e incluso superior a dicha proporción. Los copolímeros se forman con un cierto intervalo de pesos moleculares, teniendo dicho intervalo en general poco efecto sobre el comportamiento de los copolímeros con tal que el intervalo no incluya una proporción tan grande de material de peso molecular bajo que pueda alterar acu-

21 FEB



sadamente las propiedades con respecto a las del material de peso molecular elevado.

Los grupos finales de los copolímeros varían dependiendo del método de preparación. Los grupos finales se pueden derivar de los iniciadores o de pequeñas cantidades de impurezas no detectadas en los reactivos, por transferencia de cadenas o por otros caminos conocidos por los expertos en la técnica. Los copolímeros pueden contener pequeñas proporciones de grupos derivados de monómeros que son químicamente afines al fluoruro de tiocarbonilo o al tetrafluoretileno; pueden contener, por ejemplo, pequeñas proporciones de grupos derivados de cloro-fluoruro de tiocarbonilo, fluoruro de perfluorotioacetilo, hexafluoropropileno o clorotrifluoretileno.

Considerados como un grupo, los copolímeros son materiales incoloros, rígidos, termoplásticos y altamente cristalinos que tienen un bajo coeficiente de frotamiento. Son muy inertes químicamente, reaccionando con un pequeño número de otras sustancias y en dichos casos solo en condiciones extremadamente forzadas; por ejemplo, reaccionan con pentafluoruro de antimonio a 200° para dar fragmentos totalmente fluorados desprovistos de azufre, o sufren la degradación oxidante por la acción del ácido nítrico concentrado a presión y a 380°.

La pirólisis en atmósfera de nitrógeno o en el vacío a temperaturas superiores a 400° da lugar a productos de fragmentación característicos, las cantidades relativas de los cuales son función de la temperatura de pirólisis y de la constitución química del copolímero de que se trate en particular. Los productos contienen inva-



21 FEB 1977

ablemente tetrafluoretileno, fluoruro de tiocarbonilo, y compuestos cíclicos que contienen azufre.

5 Otras propiedades se extienden en un intervalo, a consecuencia de la variación en proporciones de las especies monómeras que se combinan y del modo de polimerización. Por ejemplo, los puntos de fusión no son netos y se extienden en un intervalo de 20-30° generalmente dentro de la región de 270-325°, teniendo lugar una transición térmica adicional dentro del campo de -35° a +25°.

10 Los copolímeros son insolubles en todos los disolventes comunes, si bien experimentan, en grado limitado, disolución verdadera en flúidos Kel-F calientes y en perfluorokeroseno.

15 Los copolímeros pueden ser el único material de recubrimiento o pueden plastificarse, particularmente durante la aplicación del copolímero o después de la misma. Ejemplos de agentes plastificantes adecuados son aceites de hidrocarburos clorofluorados, por ejemplo aceites polímeros de clorotrifluoretileno, tales como los que se venden
20 como Kel-F 3 y Kel-F 10, y aceites de hidrocarburos perfluorados, por ejemplo el perfluorokeroseno.

La elección del copolímero puede venir afectada por una o más de las siguientes consideraciones:

25 (i) La adhesión del recubrimiento a las hojas de aleación férrea, en particular a los aceros austeníticos, aumentará probablemente con el porcentaje de azufre en el polímero.

30 (ii) La duración del recubrimiento durante el uso de la cuchilla aumentará probablemente con el contenido creciente de azufre.

17.2.70

375778

21 FEB 1954



(iii) Aunque no existe tendencia general en el punto de fusión con relación al porcentaje de azufre, el punto de fusión es máximo cuando el porcentaje de azufre es muy bajo. Por comparación con un recubrimiento de politetrafluoretileno, los copolímeros pueden aplicarse calentando a temperaturas más bajas.

Se verá que puede ser muy ventajoso utilizar aquellos copolímeros que contienen las proporciones mayores de azufre. Sin embargo, no debe suponerse que contienen las mayores proporciones de azufre son necesariamente preferidos para todas las aplicaciones de recubrimientos de cuchillas de afeitar. La elección dependerá del material de la cuchilla y su geometría, así como del grado de deterioro de la cuchilla ocasionado por los cambios en la geometría del filo durante el afeitado. En general, se conseguirá un balance entre las propiedades. Por ejemplo, un recubrimiento con un contenido de azufre particularmente alto puede tener una larga vida en virtud de su dureza, pero puede dar lugar a propiedades iniciales de afeitado que son ligeramente inferiores a las que se consiguen con un recubrimiento que contenga un porcentaje menor de azufre, si bien este último tendrá una vida algo más corta que el primero. En general, para una cuchilla de afeitar que tenga una vida equivalente a o algo superior a la de las cuchillas de acero inoxidable recubiertas con politetrafluoretileno de buena calidad que existen actualmente en el mercado, deben elegirse copolímeros con una relación $CF_2S:C_2F_4$ comprendida entre 1:2 y 1:5, habiéndose comprobado sus ventajas relativas con referencia a las propiedades de las cuchillas arriba indicadas.

375778

21 FEB.



La Patente de Estados Unidos Núm. 3.240.765 describe un método de preparación de un tal copolímero; véanse particularmente los Ejemplos XLIV, y XLV. La polimerización puede producirse en la fase gaseosa o en la fase líquida, o en un medio disolvente adecuado. La polimerización en fase gaseosa es un método particularmente adecuado cuando se desea un control riguroso de la constitución y propiedades del copolímero. La iniciación de la polimerización se efectúa fácilmente por iniciadores de radical libre que sufren homólisis por activación térmica o fotolítica. Debe indicarse que el fluoruro de tiocarbonilo se polimeriza fácilmente de manera espontánea, y que frecuentemente existirá en el producto final homopolímero de fluoruro de tiocarbonilo junto con el copolímero deseado. El homopolímero se puede separar fácilmente por extracción con disolventes adecuados.

EJEMPLOS DE PREPARACION DEL COPOLIMERO

EJEMPLO I

Se condensaron a vacío fluoruro de tiocarbonilo (0,011 moles), tetrafluoretileno (0,040), y yoduro de perfluoretilo (0,0005 moles) en un tubo de vidrio Pyrex de 20 ml. Se cerró herméticamente el tubo y se calentó a la temperatura ambiente, con lo que quedaron únicamente trazas de líquido. Con la fase líquida protegida, se irradió el tubo con luz ultravioleta durante 4,5 horas, durante cuyo tiempo desapareció la fase líquida y se depositó sobre las paredes del tubo un sólido blanco. Se extrajo exhaustivamente el sólido con cloroformo caliente para producir el copolímero, obteniéndose 3,98 g, que contenían 7,41% de azufre (método Schoniger modificado). El punto

375778

21 FEB



de fusión por examen óptico (etapa caliente de Kofler) fué 295-325°. La calorimetría de exploración diferencial demostró una endotermia de fusión de 284 a 309°. Se detectó una exotermia entre -2 y -15° al enfriar el copolímero por debajo de la temperatura ambiente.

La pirólisis en nitrógeno a 800°C dió 47,5% de tetrafluoretileno, 12,5% de fluoruro de tiocarbonilo, 19,9% de hexafluoroetetano, 16,7% de compuestos cíclicos superiores (principalmente decafluorotiano) y 3,4% de hexafluoropropeno; porcentajes calculados a partir de las áreas en la traza de la cromatografía gas-líquido.

EJEMPLO II

Con condiciones equivalentes a las indicadas en el Ejemplo I, pero con monómeros en relación equimolecular se obtuvo un copolímero de punto de fusión 240-270°, de proporción $CF_2S:C_2F_4$ 1:1 aproximadamente, calculada a partir de la evaluación de los productos de la pirólisis.

EJEMPLO III

Se condensaron fluoruro de tiocarbonilo (0,012 moles), tetrafluoretileno (0,036 moles) y yoduro de perfluoroetilo (0,0002 moles) en un tubo Pyrex de 15 ml que contenía triclorotrifluoretano asimétrico (Arklone P, vendido por I.C.I. Ltd.), (10 ml) que se había desgasificado previamente. Se cerró herméticamente el tubo y se calentó a la temperatura ambiente. Se sometió el tubo a radiación ultravioleta por espacio de 3 horas, durante cuyo tiempo se formó en la solución una masa aglomerada de copolímero. El rendimiento de copolímero, p.f. 295-310° (óptico) fué de 62%. El copolímero contenía 7,7% de azufre. El examen por D.S.C. reveló una exotermia en la región atravesada desde

375778



5 -4 a -37°, y una endotermia de fusión entre 290 y 320°. La pirólisis a 800° en nitrógeno dió 46,4% de tetrafluor-etileno, 14,0% de fluoruro de tiocarbonilo, 26,3% de hexafluortietano, 1,6% de hexafluoropropeno, y 11,7% de com-
puestos cíclicos superiores.

EJEMPLO IV

10 Se condensaron fluoruro de tiocarbonilo (0,002 moles), tetrafluoretileno (0,002 moles) y peróxido de bis-trifluorometilo (0,00005 moles) en un tubo Pyrex de 15 ml y se cerró herméticamente el tubo. Cuando se calentó el tubo a 200° durante 16 horas, se formó el copolímero (ren-
dimiento de 55%), prácticamente el mismo que se ha descri-
to en el Ejemplo II.

15 El recubrimiento puede formarse por cualquier método adecuado; en la Patente Británica Núm. 1.050.241 de los mismos inventores se describen métodos típicos. Preferiblemente, el copolímero se aplica como suspensión
o solución en un medio líquido, calentándose después de
ello la cuchilla a una temperatura adecuada en una atmós-
fera inerte o reductora.

20 El calentamiento subsiguiente mejora la adhesión del recubrimiento y hace que éste fluya hasta formar un perfil adecuado en el borde cortante o filo y/o a los la-
dos del mismo. Se han utilizado satisfactoriamente ciclos
25 de calentamiento con temepaturas máximas comprendidas en-
tre 270 y 375°, pero para facilidad de fabricación se pre-
fieren temperaturas comprendidas en el campo de 300 a 350°C. Frecuentemente se mantienen las cuchillas a las temperatu-
ras máximas durante hasta 15 minutos cuando se utilizan
30 temperaturas máximas de 300°C ó ligeramente superiores a

375778



este valor, mientras que se puede dejar enfriar inmediatamente de alcanzarse el máximo elegido cuando se utilizan temperaturas más altas.

5 La cuchilla recubierta puede plastificarse después recalentándola en contacto con un plastificante adecuado, por ejemplo perfluorokeroseno.

10 Las suspensiones adecuadas para aplicación de recubrimientos pueden prepararse enfriando rápidamente una solución del copolímero, y diluyendo la suspensión resultante con un no-disolvente miscible para obtener una cantidad adicional de cristales si se requiere. Preferiblemente, los cristales no-aglomerados finamente divididos que así se forman se centrifugan para separarlos del líquido dispersante, y la fase continua se completa con un líquido más volátil. Pueden prepararse también suspensiones adecuadas por métodos de trituración, por ejemplo moliendo lentamente en la fase líquida mediante las pequeñas esferas de vidrio conocidas comúnmente como Ballotini.

EJEMPLOS DE PROCEDIMIENTO DE RECUBRIMIENTO

20

EJEMPLO V

Un copolímero (0,05 g) de proporción aproximada $CF_2S:C_2F_4$, 1:1, se calentó con 10 ml de aceite Kel-F 3 a 300°C. La solución resultante se enfrió rápidamente, con lo que se formó una fina suspensión cristalina. Esta se diluyó con 6 ml de Arklone P. por centrifugación y lavado sucesivos se reemplazó el Kel-F 3 por Arklone P. Una parte alícuota de la suspensión resultante del copolímero cristalizado en Arklone P (5 ml) se pulverizó sobre los bordes de una pila de 50 cuchillas de afeitar de acero inoxidable que se habían precalentado a 400°C en una atmósfera

30

375778



de amoníaco descompuesto, y se habían dejado enfriar en dicha atmósfera. Después de la pulverización, se calentaron las cuchillas a 300°C durante 5 minutos en una atmósfera de amoníaco descompuesto. El examen demostró que el recubrimiento se había sinterizado, fluído, y recristalizado.

EJEMPLO VI

Un copolímero (0,05) g de proporción aproximada $CF_2S:C_2F_4$, 1:5, se calentó con 5 ml de Kel-F 10 a 300 °C, se enfrió rápidamente, y la suspensión, después de haberse diluido con 5 ml de acetona, se convirtió en una suspensión en Arklone P como se detalla en el Ejemplo V.

Se trataron cuchillas de afeitar con esta suspensión, como en el Ejemplo V. Se dejó que el recubrimiento se sinterizase y fluyera por calentamiento a 275°C durante 15 minutos.

EJEMPLO VII

Una parte del copolímero preparado en solución como en el Ejemplo III, pero sin tratamiento subsiguiente se transfirió desde el tubo de polimerización a un vaso de precipitados que contenía Arklone P (50 ml) y se mantuvo en un baño de ultrasonidos por espacio de 30 minutos, durante cuyo tiempo se dispersó el material para dar una suspensión fina. Una pila de cuchillas previamente calentada a 400°C en una atmósfera de amoníaco descompuesto, y dejadas enfriar en dicha atmósfera, se pulverizó con una parte alícuota de la suspensión anterior y se calentó a 350°C en una atmósfera de amoníaco descompuesto, haciendo que el recubrimiento se sinterizase, fluyese y recristalizase.

375778



20 JUN 1970

EJEMPLO VIII

Una suspensión fina de copolímero que tenía una proporción $C_2F_4:CF_2S$ de 1:4, se obtuvo mecánicamente como sigue: Un disco plano de acero templado se unió por su

5 eje a un extremo de una varilla de acero y el disco se mantuvo horizontalmente a 12,7 mm por encima del fondo de un vaso de precipitados de vidrio. Se introdujeron en el vaso

10 bolas Ballotini hasta una altura de 2,5-3,75 cm y se añadió aceite de silicona (Midland Silicone Ltd., MS 200) para cubrir las bolas Ballotini. Se puso en marcha el agitador y se añadió el copolímero (0,05 g). Se continuó la agitación durante 5 horas y después se separaron las

15 bolas Ballotini por filtración a través de un disco perforado. Las bolas Ballotini se lavaron con Arklone P y se obtuvo una suspensión de copolímero en Arklone P por centrifugación y lavado sucesivos, como en el Ejemplo V. Se recubrieron cuchillas con esta suspensión como en el Ejemplo VII.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

375778

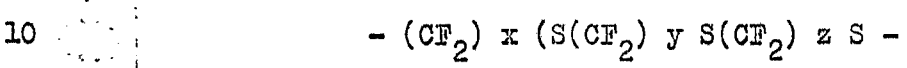
30

29.5.70



1.- Método de fabricar una hoja de afeitar que comprende depositar un recubrimiento de copolímero en, y/o adyacente a, su filo de corte, caracterizada porque dicho recubrimiento es, o contiene, un copolímero de fluoruro de tiocarbonilo y tetrafluoroetileno.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho copolímero consiste en cadenas de fórmula general



en donde x, y y z son enteros no superiores a veinte.

3.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada además porque el copolímero tiene una proporción molecular de $CF_2S:C_2F_4$, de 2:1 a 1:30.

4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada además porque el copolímero tiene una proporción molecular de $CF_2S:C_2F_4$, de 1:2 a 1:5.

5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque el copolímero está plastificado.

6.- Método según la reivindicación 5, caracterizada además porque el plastificador es un aceite de cloro-fluorocarbono o un aceite de perfluorocarbono.

7.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque después de la deposición del copolímero la hoja es calentada para hacer que el copolímero se adhiera a ella.

8.- Método según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque el copolímero es depositado en una

375778

29,570

20.



suspensión o solución.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque el copolímero es plastificado recalentando la hoja recubierta, en contacto con un plastificador.

10.- Método de fabricar una hoja de afeitar.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La Presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 JUN. 1970

P.A.

ROBERTO DE LA ROSA
por Poder

29.5.70

- 13 -

375778