

404938

Int. Cl. C 11 B



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

404938

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 CERAS FLUOROCARBONADAS"

Memoria Descriptiva

5      La presente invención concierne a un procedimiento para la obtención de ceras fluorocarbonadas de bajo peso molecular por disociación térmica de politetrafluoretileno o copolímeros de tetrafluoretileno con perfluorolefinas superiores a temperaturas y presiones elevadas, con simultánea intervención de fuerzas de corte y de fricción.

Se ha propuesto ya un procedimiento para la obtención de ceras fluorocarbonadas por disociación térmica de politetrafluoretileno o copolímeros de tetrafluoretileno con

404938

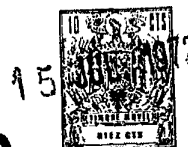


10 perfluorolefinas superiores a temperaturas y presiones ele-  
vadas, caracterizado por ejecutarse la pirólisis a tempera-  
turas comprendidas entre 350° y 700° C. y a presiones par-  
ciales de 5-100 atmósferas relativas de los productos de des-  
composición. Eventualmente, la pirólisis puede ejecutarse  
15 también en presencia de un gas inerte, así como en presencia  
de 0,1% en peso hasta 5% en peso, referido al polímero emplea-  
do, de aceleradores de reacción, como por ejemplo óxidos ní-  
tricos, óxidos de azufre, como compuestos de sulfurilo, de  
nitrosilo, nitrosos y de tionilo, o de compuestos de los cua-  
20 les, en condiciones de pirólisis, se forman los compuestos  
mencionados.

En este procedimiento, que no pertenece al nivel  
de la técnica, se necesitan para la descomposición en los  
distintos tipos de ceras del politetrafluoretileno, debido  
25 a su elevada estabilidad, unos tiempos de pirólisis bastante  
largos y precisamente, en promedio, de unas 2 a 8 horas.

Ahora bien, se ha comprobado que, en las mismas  
condiciones de temperatura y de presión empleadas en dicho  
procedimiento, pero con la adicional intervención de fuerzas  
30 de corte y de fricción, los tiempos de reacción pueden ser  
reducidos de aproximadamente 2 - 8 horas a 0,25 - 10 minutos  
aproximadamente, y preferiblemente a 0,5 - 5 minutos, lo que  
no deja de ser sorprendente.

Por consiguiente, constituye el objeto de la pre-



404938

35           sente invención un procedimiento para la obtención de ce-  
ras fluorocarbonadas por disociación térmica de politetra-  
fluoretileno o copolímeros de tetrafluoretileno con perfluoro-  
olefinas superiores, a temperaturas comprendidas entre 350-  
700° C., y preferiblemente de 450-600° C., y a presiones par-  
40           ciales de los productos de descomposición de 5-100 atmósferas  
relativas y preferiblemente de 15-60 atm. rel., caracteriza-  
do por verificarse la disociación térmica con la intervención  
adicional de fuerzas de corte y de fricción.

          Para ello, se ejecuta la disociación térmica, por  
45           ejemplo, en reactores constituidos por un recipiente resis-  
tente a la presión y susceptible de ser calentado a las tem-  
peraturas deseadas, en el cual se encuentran una o varias pa-  
las o ejes amasadores, en los cuales se encuentran dispuestos  
sucesivamente unos elementos de mezcla y de amasado de modo  
50           que producen un máximo de las fuerzas anteriormente mencio-  
nadas. La pared del reactor puede ser calentada, con preferen-  
cia, eléctricamente. En una forma preferida de ejecución, que  
permite trabajar de manera continua, los elementos de amasa-  
do y de mezcla están combinados con elementos de impulsión y  
55           de compresión.

          La presión de los productos de disociación, que se  
acumulan durante la pirólisis, depende, entre otras cosas, de  
la elección del recipiente de presión, de la temperatura, de  
la clase y de la estructura de los elementos de mezcla y de

404938



60 amasado y de la clase de la medición, estando comprendida en la mayoría de los casos entre 5 y 100 atm. rel., y preferiblemente entre 15 y 60 atm. rel.

De este modo, se consigue desintegrar un polite-  
trafluoretileno de un peso molecular de aprox. 1 a 10 mi-  
65 llones - en tiempos de 0,25 a 10 minutos, y preferiblemente de 0,5 a 5 minutos - en ceras fluorocarbonadas de bajos pesos moleculares, y preferiblemente en ceras de un peso molecular de aprox. 2000 a 200000 y de puntos de fusión comprendidos entre 270º C. y 330º C., y preferiblemente entre 300º  
70 C. y 325º C.

Naturalmente, los tiempos mencionados anteriormente son los tiempos de reacción (pirólisis), sin los tiempos de calentamiento. Estos últimos pueden oscilar grandemente según la capacidad del recipiente de la reacción, la capacidad de calentamiento, etc., siendo por tanto distintos entre  
75 un caso y otro.

Independientemente de los tiempos de pirólisis, ya esencialmente más cortos, este perfeccionamiento de la técnica del procedimiento aporta la posibilidad de una producción  
80 continua y económica.

Como material para el reactor, son de considerar ante todo tanto los aceros nitrificados, como las aleaciones del hierro resistentes a las elevadas temperaturas y a los ácidos.



**404938**

85                   Es conveniente, mediante adecuados aparatos de medición y de regulación, mantener automáticamente las condiciones de dicha reacción entre los valores más favorables para el desarrollo de la reacción.

90                   Además de los aparatos corrientes de medición y de indicación de la presión y de la temperatura, es por tanto recomendable el uso de un mando y respectivamente de una programación automática del desarrollo de la temperatura. El calor tiene que ser transmitido a la mayor superficie posible, mejor por todos los lados, al recipiente de presión.

95                   Además, debido al previsible grande aumento de presión, es recomendable, por razones de seguridad, cargar solamente con una cantidad limitada de politetrafluoretileno al recipiente de presión. En una forma de ejecución preferida del procedimiento, el volumen de carga es aproximadamente el  
100                   30-40% del volumen total, aun cuando pueden también emplearse en todo momento otras proporciones de carga.

105                   Después de lavar el recipiente de presión lleno de politetrafluoretileno compacto con nitrógeno u otro gas inerte, se cierra herméticamente el recipiente y se empieza a calentar. Al aumentar la temperatura y al transcurrir el tiempo, se acumula una presión total constituida por la presión parcial del gas inerte empleado para el lavado y por las presiones parciales de los productos de disociación que se forman. La presión parcial procedente de los productos de diso-



**404938**

110           ciación se encuentra en una relación directa con el grado  
de desintegración correspondiente del polímero y proporcio-  
na así la posibilidad de mandar la pirólisis según el desa-  
rrollo de la presión.

115           Según la invención, puede acumularse durante la  
pirólisis una presión parcial de los productos de descompo-  
sición comprendida entre 5 y 100 atm. rel., pudiéndose sin  
embargo considerar suficiente, a los efectos de la obtención  
de la cera, una presión de - preferiblemente - 15-60 atm. rel.  
A veces, bastan ya presiones de 15-50 atm. rel.

120           Si se interrumpe la pirólisis en un momento en que  
la presión parcial de los productos de disociación es todavía  
más baja - por ejemplo de 10-30 atm. rel. - entonces se obtie-  
nen prevalentemente ceras fluorocarbonadas que funden princi-  
palmente en el campo comprendido entre 150 y 300° C. Por el  
125           contrario, si se termina la reacción sólo una vez que se ha  
acumulado una presión parcial de 30-60 atm. rel. o más, se ob-  
tienen en mayor medida ceras fluorocarbonadas de bajo punto  
de fusión y ya solubles.

130           Para terminar la pirólisis, se interrumpe el funcio-  
namiento de los elementos de calentamiento una vez transcurri-  
do el tiempo necesario de reacción y, a continuación, se dejan  
enfriar el recipiente y su contenido, volviendo a bajar a po-  
cas atmósferas la presión en el recipiente de la reacción. Sin  
embargo, se puede también (como es conveniente, por ejemplo,



**404938**

135 en caso de funcionamiento continuo) realizar una expansión  
hacia la presión normal a temperaturas todavía relativamen-  
te elevadas, y condensar los productos de disociación en ade-  
cuados sistemas de enfriamiento de varios escalones. En una  
variante del procedimiento, se puede producir ya antes de em-  
140 pezar la pirólisis, en el recipiente de reacción, una deter-  
minada presión mediante un gas independiente inerte, por ejem-  
plo nitrógeno o argón, y respectivamente mediante un gas aná-  
logo a los productos gaseosos de la pirólisis, como por ejem-  
plo el tetrafluorometano, hexafluoretano, tetrafluoretileno,  
145 etc.

Como materias iniciales para el procedimiento según  
la invención, son indicados de manera general todos los com-  
puestos fluorocarbonados de peso molecular mediano y superior,  
como por ejemplo el politetrafluoretileno puro y sus copolí-  
150 meros con otras perfluorolefinas, como hexafluoropropeno y per-  
fluorisobutileno (peso molecular 0,5 a 7 Mio), y además las ce-  
ras de politetrafluoretileno de alto peso molecular, de un cam-  
po de fusión alrededor de - y superior a - 300º C. (peso mole-  
cular aprox. 10.000 a 100.000), así como las ceras fluorocar-  
155 bonadas ya capaces de sublimación, de un campo de fusión com-  
prendido entre 220º a 280º C. (peso molecular 1.000 hasta cer-  
ca de 10.000).

Los copolímeros mencionados anteriormente son, en  
primer lugar, los del tetrafluoretileno con otras perfluoro-



404938

160 lefinas, y preferiblemente hexafluoropropeno o perfluoriso-  
butileno, cuya proporción en el copolímero es conveniente-  
mente del 5 al 40% en peso, y particularmente del 20-30% en  
peso.

165 No sólo el politetrafluoretileno puro y sus copo-  
límeros pueden ser empleados como materiales iniciales para  
el procedimiento según la invención. Ante todo, pueden em-  
plearse para este fin también todos los desperdicios de cual-  
quier tipo obtenidos en la producción o en la elaboración de  
170 estas materias sintéticas y que no serían de otro modo sus-  
ceptibles de un útil aprovechamiento. Así por ejemplo, pueden  
emplearse como materias primas todas las cargas defectuosas  
y/o las partes de producto contaminadas, residuos de cribado  
y de elaboración de producción, y además todos los desperdi-  
cios de las fabricas de elaboración de politetrafluoretileno  
175 que emplean el arranque de virutas y la extrusión, así como  
los artículos perfilados mal logrados o rotos procedentes de  
la elaboración por sinterización a presión.

En general, el material destinado a la pirólisis no  
recibe otras adiciones. Sin embargo, se ha comprobado que pe-  
180 queñas cantidades de determinados catalizadores, cantidades  
de por ejemplo 0,1-5, y con preferencia de 0,5-2% en peso, re-  
feridas al polímero empleado aceleran la disociación de los  
compuestos fluorocarbonados de alto peso molecular, lo que lue-  
go se manifiesta en tiempos notablemente reducidos de pirolí-



**404938**

185        sis, en más bajas temperaturas de pirólisis o en una mayor  
formación de ceras de bajo peso molecular.

          Como catalizadores, se emplean con preferencia :  
          óxidos nítricos, especialmente NO, NO<sub>2</sub> o mezclas de los mis-  
mos, óxidos de azufre, especialmente compuestos de SO<sub>2</sub>, ni-  
190        trosilo, tionilo, sulfurilo y nitrosos, y especialmente fluo-  
ruros y cloruros, Además pueden también emplearse para dicho  
fin las substancias que, en condiciones de pirólisis, libe-  
ran los compuestos mencionados anteriormente, como por ejem-  
plo el ácido amidosulfónico, el nitrito potásico y el nitra-  
195        to de plata.

          Como se piroliza en sistema cerrado, no se producen  
apenas pérdidas de substancia. Al producirse la expansión del  
recipiente de presión que se enfría, salen primero los produc-  
tos gaseosos de la pirólisis, ante todo los fluoralcenos y  
200        -alquenos de C<sub>2</sub> hasta C<sub>4</sub>, de bajo punto de fusión, y varios  
otros compuestos de bajo peso molecular no mejor identifica-  
dos. Su proporción en el producto de la reacción es, en pro-  
medio, del 3 al 5%, pero a lo sumo del 10%.

          Una vez abierto el recipiente, se encuentra una ma-  
205        sa untuosa a modo de crema o sólida a modo de migas, según las  
condiciones del ensayo, y de color blanco-amarillento o pardo-  
miel, que constituye el 90-98% de la materia inicial empleada.  
En el procedimiento según la invención, no se produce carbón,  
como se describe en la Patente británica 1.074.768.



404938

- 210 La cera bruta obtenida de este modo está constituida por compuestos fluorocarbonados prevalentemente sólidos y bien cristalizados. La consistencia a veces cremosa del producto bruto es debida a proporciones mínimas de compuestos fluorocarbonados ya fluidos.
- 215 Las ceras obtenidas según la invención hallan empleo, sobre todo, como adiciones en el sector de las lacas, de los lubricantes y de las ceras, pudiendo mejorar considerablemente las propiedades de dichos productos. Las ceras fluorocarbonadas solubles pueden además ser empleadas como
- 220 chorros pulverizados para obtener el rechazo de agua y de aceite o la protección contra la corrosión. Las ceras fluorocarbonadas de más alto punto de fusión son valiosos lubricantes secos y aditivos de lubricación. Las mezclas de estas ceras con otras materias sintéticas, como los poliace-
- 225 tales, el polipropileno, el poliamideno y las resinas fenólicas o epoxídicas sirven, ante todo, para la obtención de cojinetes, rodillos, engranajes, tornillos sin fin o distribuidores autolubrificantes, así como de otras partes de aparatos sometidas a grandes sollicitaciones de fricción.
- 230 Todas las ceras fluorocarbonadas son valiosos medios auxiliares de la industria elaboradora de los metales, en la que son empleadas en medida creciente como agentes separadores de moldes y como agentes auxiliares de embutición.
- Ejemplo 1

404938



235                    En una amasadora de una capacidad de 3 litros,  
provista de dos fuertes palas amasadoras en forma de sigma  
y de calentamiento electrico, se cargaron 1,5 kgs. de des-  
perdicios triturados de politetrafluoretileno procedentes  
de la producción de articulos semielaborados. Despues de la-  
240 var con nitrógeno, se realizó un rápido calentamiento a 500g  
C. Luego, se pusieron en movimiento las palas amasadoras a  
una velocidad de 40 revoluciones por minuto, elevándose la  
temperatura hasta 520g C. - 530g C. aproximadamente. Después  
de un tiempo de reacción de 10 minutos, se interrumpieron el  
245 amasado y el calentamiento y se enfrió con aire el cuerpo de  
la amasadora. La presión que se acumuló en el espacio de la  
pirólisis era de 16-18 atm. rel. En cuanto la temperatura ba-  
jó de 400g C., se sacó por basculamiento el producto de la  
reacción lavando con nitrógeno.

250                    El producto frágil y de color blanco, obtenido con  
un rendimiento del 97%, tenía un campo de fusión de 321g C. -  
323g C. y una viscosidad de 16.500 cP a 370g C.

Ejemplo 2

255                    A una prensa de tornillos sin fin y de discos ama-  
sadores de dos ejes, calentada eléctricamente y de funciona-  
miento continuo, de la Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart-  
Feuerbach (longitud de ejes 2.265 mm, diámetro de los elemen-  
tos de impulsión, de mezcla, de amasado y de compresión 53 mm),  
se alimentaron, mediante un tornillo sin fin de dosificación,



404938

260 desperdicios de politetrafluoretileno de una granulometría  
de 200  $\mu$  hasta 2.000  $\mu$ . El calentamiento se verifica en  
5 zonas de temperatura que tienen sucesivamente las tempe-  
raturas de 380 $\pm$  C., 490 $\pm$  C., 530 $\pm$  C., 530 $\pm$  C., y 450 $\pm$  C. El  
número de revoluciones del eje era de 200 r.p.m., el paso  
265 de 45 kgs./h. La presión que se acumuló en la cámara de pi-  
rólisis era de 80 atm. rel., medida aproximadamente 20 cm  
antes de la tobera de salida. El producto de disociación que  
salía de la placa perforada (8 agujeros de un diámetro de 4  
mm), por el extremo de la prensa de tornillos sin fin, des-  
270 pués de un tiempo de permanencia de 1 minuto, fue granulado  
mediante una cuchilla rotatoria, enfriado en agua, desaguado  
sobre una criba y secado a 180 $\pm$  C. en armario de secado por  
circulación de aire.

275 Durante el ensayo, se cubrió el interior de la ma-  
quina con nitrógeno, impidiendo la aspiración en la abertu-  
ra de carga y de salida, una salida al exterior de productos  
gaseosos de descomposición.

280 La cera fluorocarbonada, obtenida con un rendimien-  
to del 98%, tenía un campo de fusión de 324 $\pm$  C. - 326 $\pm$  C. y  
una viscosidad a 370 $\pm$  C. de 48.600 cP.

### Ejemplo 3

En una prensa de tornillos sin fin y de discos ama-  
sadores provista de dos ejes, del mismo tipo de construcción,  
con una longitud de ejes de 770 mm y de un diámetro de 28 mm,



404938

285 de los elementos de impulsión, de mezcla, de amasado y de  
comprensión, se condujeron - a unas temperaturas medias de  
380º C., 480º C., 550º C., 550º C. y 430º C. en las distin-  
tas zonas de temperatura, y a un número de revoluciones de  
200 r.p.m. - 5,3 kg/h desperdicios de politetrafluoretileno  
290 de una granulometría de 200  $\mu$  hasta 2.000  $\mu$ . Las condi-  
ciones restantes del ensayo eran análogas a las descritas  
para el Ejemplo 2, pero, aquí, la presión que se acumulaba  
en el espacio de la pirólisis era de 40-50 atm. relativas,  
medida aproximadamente 20 cm antes de la tobera de salida.

295 El producto de disociación, obtenido con un ren-  
dimiento del 97% después de un tiempo de permanencia en la  
máquina de aprox. 3 minutos, poseía un campo de fusión de  
317º C. - 320º C. y una viscosidad de 3.400 cP a 370º C.

300 Esta patente de invención se corresponde a la de-  
positada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el núm  
P 21 36 639.2 y tiene la prioridad de fecha 22 de julio 1971  
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-  
tututo sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del  
Convenio de la Unión de París.

305

REIVINDICACIONES  
=====

1).- Procedimiento para la obtencion de ceras fluo-  
rocarbonadas por disociación térmica de politetrafluoretile-  
no o de copolimeros de tetrafluoretileno con perfluorolefinas  
superiores, a temperaturas comprendidas entre 350º y 700º C.



**404938**

310 y a presiones parciales de los productos de la descomposi-  
ción de 5-100 atmósferas relativas, caracterizado por eje-  
cutarse la pirólisis con la adicional intervención de fuer-  
zas de corte y de fricción.

315 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), ca-  
racterizado por el hecho de producirse las fuerzas adiciona-  
les por adecuados elementos amasadores.

320 3).- Procedimiento según la reivindicación 1), ca-  
racterizado por emplearse los elementos de amasado en un pro-  
cedimiento continuo, en combinación con elementos de compre-  
sión y de impulsión.

4).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CERAS  
FLUOROCARBONADAS"

Esta memoria consta de 14 hojas foliadas y meca-  
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de julio de 1.972

*bo*

*M*