



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

28 MAR. 1977

11) NUMERO	448.135
22) FECHA DE PRESENTACION	21 Mayo 1.976

16) A1

30) PRIORIDADES:	32) FECHA	33) PAIS
31) NUMERO 25.23.570/5	28 Mayo 1.975	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

47) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08 C08F	62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	--	---------------------------------------

54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS DEL TETRAFLUORETIDENO"

71) SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA.

72) INVENTOR (ES)
1) Dr. Jurgen Kuhls 3) Dr. Herbert Fitz
2) Dr. Alfred Steininger

73) TITULAR (ES)
La misma solicitante.

74) REPRESENTANTE
D. Pablo Agudo Obregón.

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS
DEL TETRAFLUORETILENO"

Memoria Descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento para la homopolimerización de tetrafluoretileno y para la copolimerización de tetrafluoretileno con otras fluorolefinas, tanto según el procedimiento de suspensión como también el de emulsión en presencia de sistemas Redox como catalizadores.

5

Se sabe polimerizar fluorolefinas a temperaturas muy elevadas con ayuda de compuestos peroxídicos como catalizadores. Como tales compuestos peroxídicos se han empleado por ejemplo peróxidos o perácidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos inorgánicos y orgánicos etc. (Cf. por ejemplo copias de memorias de patentes estadounidenses 2 230 654, 2 393, 967, 2 513 312, 2 534 058). Se sabe además utilizar como catalizadores en la polimerización de fluorolefinas compuestos azóicos que llevan átomos terciarios de C en ambos átomos de N (Cf. por ejemplo copias de memorias de patentes estadounidenses 2 471 959, 2 510 783, 2 515 628, 2 520 338, 2 565 573 y 2 599 299). Igualmente se sabe polimerizar a temperaturas bajas de unos 0 a unos 50° C fluorolefinas con sistemas Redox como catalizadores (Cf. por ejemplo copia de la memoria de la patente estadounidense 2 393 967). Es

10

15

20 tos sistemas Redox constan por una parte de un componente oxi-
dante en forma de compuestos peroxidicos anteriormente mencio-
nados, por la otra de un agente reductor, como por ejemplo de
un bisulfito, tiosulfato, ditionito, sulfito de hidrógeno, sul-
finato o también por ejemplo trimetilamina. En este caso para
25 facilitar la desintegración de los componentes de oxidación se
pueden añadir iones de metales pesados en forma de sales de me-
tales pesados, como por ejemplo los de plata monovalente, del
hierro y cobre divalente o del cromo trivalente.

30 Se sabe además efectuar la polimerización de tetra-
fluoretileno con presiones relativamente bajas de 0,5 a 3 atmós-
feras y a temperaturas de unos 0 a 50° C aproximadamente en pre-
sencia de oxácidos de elementos del subgrupo 7^a del sistema pe-
riódico, especialmente de sales de ácido permangánico, en un me-
dio acuoso, ligeramente ácido (copia de memoria de patente esta-
35 dounidense 3 332 847).

Las fluorolefinas, especialmente el tetrafluoretileno,
se polimerizan según dos sistemas de procedimientos fundamental-
mente diferentes:

40 Por una parte según el procedimiento de polimerización
en suspensión, en el que resultan polvos de una granulación re-
lativamente gruesa del orden de 200 a 1000 μ m, pudiendo estar
eventualmente presentes cantidades muy pequeñas de emulsionan-
tes para mejorar la morfología de las partículas. (Cf. DBP 1
109 370) y empleándose en la mayor parte de los casos al mismo

45 tiempo precipitantes. Por otra parte se obtienen polímeros de
fluorolefina según el procedimiento de polimerización en emul-
sión en presencia de grandes cantidades de emulsionantes, de
los que resultan dispersiones coloidales, con tamaños de partí-
culas del orden de 0,05 a 0,8 μ m. Esta clase de dispersiones
50 pueden precipitarse y secarse formando polvos sólidos bajo la
influencia de agentes coagulantes.

Los polímeros en suspensión son polvos de granulación
gruesa con un grano relativamente duro. Por ejemplo se pueden
elaborar según el procedimiento llamado de moldeo-einterización
55 o por medio de extrusión de Ram para obtener cuerpos moldeados
grandes o de paredes gruesas. En cambio los polímeros en disper-
sión pueden utilizarse en forma de dispersiones para fines de
recubrimiento o impregnación; los productos coagulados, especial-
mente aquéllos que se obtienen mediante la polimerización por
60 siembra, debido a su estructura de partículas de mucha superfi-
cie, de tipo de bola de nieve, son idóneos para el procedimien-
to de la llamada extrusión de pasta, en el que el producto coagu-
lado se empasta con un lubricante adecuado y a continuación me-
diante extrusión con toberas de superficie reducida se elabora
65 hasta obtener piezas de paredes delgadas, como por ejemplo maca-
rrones delgados y mangas y tubos de paredes delgadas etc. Debi-
do a su peso molecular demasiado reducido o a la densidad estan-
dard específica demasiado elevada (SSG) y a la tendencia a cuar-
tearse relacionada con ésto, los conocidos polímeros en disper-

70 aión apenas son adecuados hasta ahora para la elaboración por
sinterización a presión para la extrusión de RAM.

En la elaboración de polímeros en suspensión actual-
mente se tiende cada vez más a obtener productos extrusionados
según el procedimiento Ram de paredes gruesas o grandes bloques
75 sinterizados. Estos últimos son especialmente importantes para
una obtención racional de bocas cortadas. Pero con el tamaño
creciente de estos bloques sinterizados se produce asimismo una
tendencia cada vez mayor al cuarteamiento, que hace inútil para
la reelaboración un bloque de esta naturaleza o por lo menos
80 una parte del mismo.

Por eso se impone la necesidad de crear un procedimien-
to de polimerización según el cual también polímeros en emulsión
se hagan accesibles eventualmente a la elaboración por moldeo y
sinterización y en el que además se creen polímeros que no pre-
85 senten esta tendencia perturbadora a la formación de grietas.

Esta tarea se resuelve en el sentido de la invención
mediante un procedimiento para la homopolimerización de tetra-
fluoretileno y para la copolimeración de tetrafluoretileno con
otras fluorolefinas según el procedimiento de suspensión o emul-
90 sión a presiones y temperaturas habituales, en presencia de un
sistema Redox como catalizador y eventualmente en presencia de
emulsionantes, precipitantes, sustancias tampón, trazas de sa-
les de metales pesados o agentes anticoagulantes que se caracte-
riza por el hecho de que como catalizador se utiliza un sistema

95 Redox con una componente de oxidación peroxídica corriente y diimina como componente reductora, liberándose la diimina in situ a partir de un compuesto de nitrógeno soluble en agua, que proporciona diimina en las condiciones de la polimerización.

Como compuestos que proporcionan diimina, a partir de los cuales se libera la diimina en las condiciones de polimerización, es decir bajo la acción de agua, un medio ácido preferentemente alcalino y la temperatura de polimerización, hay que mencionar por ejemplo el ácido hidroxilamin-O-sulfónico $H_2N-O-SO_3H$ y sus sales $H_2N-O-SO_3Me$ (Me = metal, preferentemente un metal alcalino, especialmente Na, K así como también NH_4) así como cloramina H_2NCl . Hay que señalar preferentemente el ácido azodicarboxílico $HOOC-N=N-COOH$ y sus sales, preferentemente sus sales alcalinas, especialmente de K, Na así como también NH_4 ; además se prefiere la azodicarbonamida $N_2NOC-N=N-CO NH_2$.

110 Como componente de oxidación del sistema Redox según la invención pueden servir todos los compuestos peroxídicos conocidos, como percarbonatos, perboratos, peróxidos orgánicos, perácidos orgánicos y sus sales y a temperaturas superiores eventualmente también H_2O_2 (como se describen a manera de ejemplo en las copias de las memorias de patentes estadounidenses 2 230 654, 2 393 967, 2 513 312 y 2 534 058); se prefieren persulfatos, especialmente las sales alcalinas o amónicas.

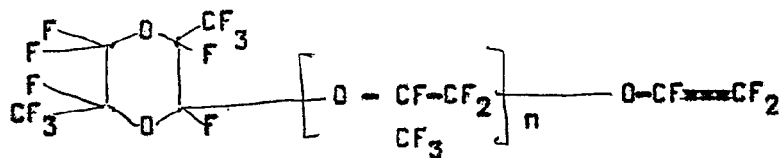
La componente oxidante del sistema Redox se deberá emplear ventajosamente en una cantidad de $0,07 \times 10^{-3}$ a 9×10^{-3} ,

120 especialmente $0,2 \times 10^{-3}$ a 3×10^{-3} % de peso, en relación con el baño de polimerización, el compuesto de nitrógeno soluble en agua que proporciona la diimina en una cantidad de $0,1 \times 10^{-4}$ a 45×10^{-4} , especialmente $0,4 \times 10^{-4}$ a 15×10^{-4} % de peso, igualmente referido al baño de polimerización.

125 Para facilitar la descomposición se pueden utilizar eventualmente trazas de metales pesados en una concentración de 1×10^{-5} a 4×10^{-4} % de peso, preferentemente de 3×10^{-5} a 2×10^{-4} % de peso, en relación con el baño total acuoso, en forma de sales de metales de transición, como por ejemplo del cobre, del hierro bivalente o trivalente, del cromo trivalente o del mercurio.

130 El procedimiento de polimerización según la invención es adecuado tanto según la técnica de suspensión como también según la técnica de emulsión, especialmente para la homopolimerización del tetrafluoroetileno. Sin embargo se puede aplicar también ventajosamente para la copolimerización de tetrafluoroetileno con otros compuestos fluorolefínicos en los que el tetrafluoroetileno constituye la componente predominante con más del 50, preferentemente más del 70 % de peso molecular. Como compuestos fluorolefínicos se han de entender en este caso todas las olefinas con 1 ó 2 enlaces dobles en los que por lo menos 1 átomo de H eventualmente hasta todos los átomos de H son substituidos por 1 o varios átomos de F, pudiendo ser substituidos otros átomos de H por Cl o grupos funcionales como grupos carboxilos, gru

145 pos carboxilalquílicos o grupos carboxifluoralquílicos o la ca
dena puede estar interrumpida por uno o eventualmente también
varios puentes de éter-oxígeno. En este caso están incluidas
las fluorefinas cíclicas. Como comonomeros fluoroalifáticos de
esta naturaleza hay que mencionar en especial el vinilfluoruro,
150 vinilidenfluoruro, perfluorciclobutano así como perfluoroalquenos
con 3 a 10, especialmente con 3 a 5 átomos de C. Los comonomeros
especialmente preferidos son el éter perfluor (alquilvinílico)
de la fórmula $CF_2=CF-O-R_p$ con R_p = resto perfluoroalquilo con 1 a
8 átomos de C, preferentemente lineal, especialmente el éter per
155 fluor-(metil-, perfluor(etil-, perfluor(n-butil- y sobre todo per
fluor (propilvinílico); además éteres cíclicos perfluorizados de
la fórmula



160 Con $n = 0$ a 4, preferentemente 0 y 1 y especialmente con $n = 0$.
Así como clortrifluoretileno y hexafluorpropileno.

Tanto la polimerización en suspensión como también la
polimerización en emulsión se puede efectuar fácilmente en un
medio ligeramente ácido así como también en un medio alcalino,
pero preferentemente los valores pH son de 7 a 10 y especialmen
165 te de 7 a 9. La graduación del valor del pH alcalino puede efec
tuarse con álcalis diluidos, preferentemente con amoníaco acuoso.
Los compuestos de nitrógeno que proporcionan diimina, utilizados

conforme a la invención, según su estabilidad hidrolítica en
170 función del pH, se disuelven antes de la dosificación en agua,
preferentemente en álcalis diluidos y especialmente en amoniaco
acuoso y se dosifican en esta forma, preferentemente como compo-
nente de última toma en los autoclaves de polimerización. Los
175 compuestos peroxídicos y eventualmente los precipitantes, emul-
sionantes y otras sustancias adicionales se colocan ventajosa-
mente con el baño de polimerización. La polimerización en emul-
sión se efectúa en presencia de emulsionantes telógenamente
inactivos, corrientes y conocidos, como especialmente las sales
de ácidos perfluorcarboxídicos, entre los que hay que mencionar
180 preferentemente las sales alcalinas y amónicas de ácidos per-
fluorcarboxílicos. También se pueden emplear otros emulsionan-
tes perfluorizados, como las sales de ácidos perfluordicarboxí-
licos, ácidos perfluorsulfónicos y de ácidos perfluorfosfónicos;
se pueden utilizar también compuestos análogos a los menciona-
185 dos anteriormente, en los que el átomo de F de terminación es
substituido por H ó uno o varios átomos de F son substituidos
por Cl. En la polimerización en suspensión los mencionados emul-
sionantes pueden estar igualmente presentes, pero su concentra-
ción no debería rebasar 30, preferentemente 20 ppm, en relación
190 con el baño acuoso. Además pueden estar presentes eventualmente
las sustancias tampón corrientes y conocidas, como especialmen-
te sales amónicas, como por ejemplo amonio carbamato, carbonato
amónico, cloruro amónico, además en la polimerización en suspen

195 sión precipitantes corrientes, como por ejemplo bórax o fosfatos inorgánicos, solubles en agua.

200 Con los catalizadores Redox utilizados conforme a la invención se pueden obtener según el procedimiento de la polimerización en suspensión polímeros pulverulentos de flujo libre con un diámetro medio de partículas de 200 a 1000, preferentemente 200 a 700 μm . Las presiones o temperaturas necesarias en la polimerización en suspensión son relativamente bajas y alcanzan aproximadamente 0,5 a 30, preferentemente 3 a 20 atmósferas, o unos 5 a 50° C, preferentemente 10 a 40° C.

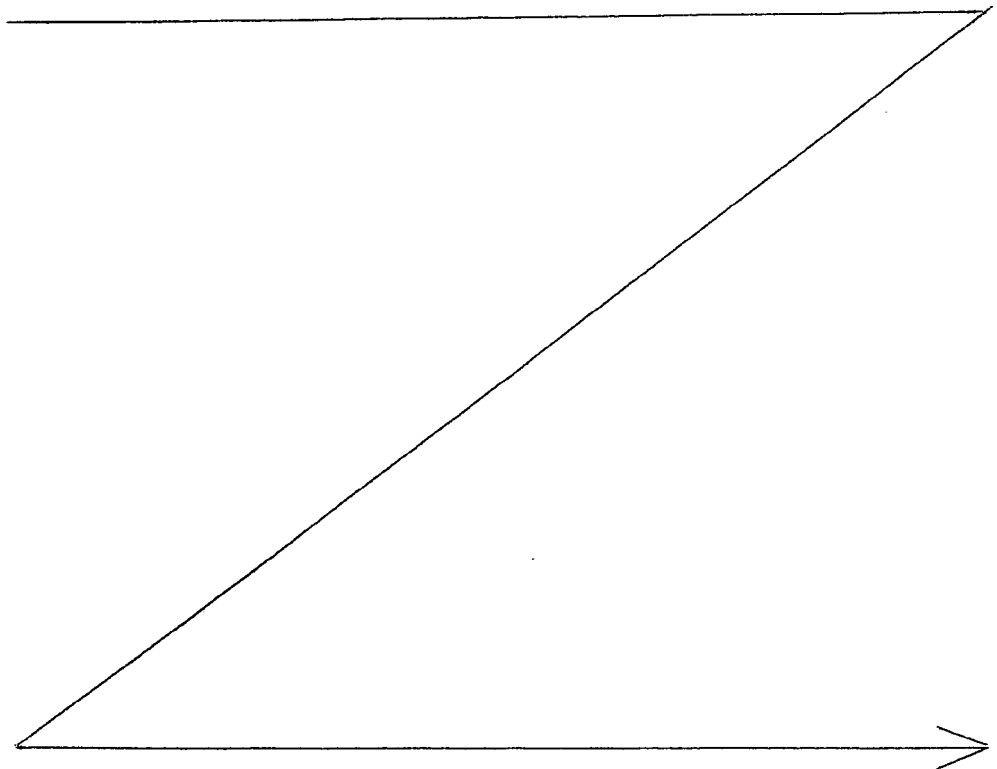
205 Por otra parte mediante la polimerización en emulsión, empleando las cantidades habituales de emulsionantes conocidos, se pueden obtener dispersiones acuosas estables con un diámetro medio de partícula de 0,05 a 0,8, preferentemente de 0,1 a 0,5 μm . También para esto sólo se requieren presiones y temperaturas relativamente bajas es decir de unos 5 a 30 ate, preferentemente de 8 a 20 ate, o unos 5 a 50° C, preferentemente 10 a 40° C.

215 Al utilizarse los catalizadores Redox conforme a la invención en la polimerización en suspensión se suprime casi totalmente la formación de recubrimientos de paredes conocida por otros sistemas. Esto podría atribuirse al elevado rendimiento de polímero en cuanto a tiempo y volumen que se puede observar al comienzo de la polimerización. Los polvos de polímero en suspensión obtenidos se molturan ventajosamente al principio durante algún tiempo en húmedo y después del secado se siguen moltu-

220 rando por ejemplo en molinos de chorro en espiral o de martinete hasta obtener un tamaño de partícula media de 20 a 70 μ m. Sorprendentemente partiendo de estos polímeros en suspensión se pueden obtener también piezas moldeadas - sinterizadas de paredes muy gruesas o productos extrusionados de Ram, que no presentan
225 ninguna formación de grietas. Así se ha podido comprobar que grandes bloques sinterizados de hasta 80 Kg pueden elaborarse hasta su núcleo en hojas cortadas, sin que estas hojas permitan observar grietas de ninguna clase en un examen óptico.

Por otra parte la polimerización en emulsión utilizando
230 los sistemas Redox conforme a la invención, se desarrolla con un rendimiento muy elevado de volumen-tiempo. En la polimerización en emulsión, para evitar la formación de coagulaciones, se requieren recubrimientos con los llamados aceites blandos o ceras de parafina (Cf. copias de memorias de patentes estadounidenses 3
235 142 665 y 2 612 484) o para obtener elevados contenidos de sustancias sólidas se añaden a las dispersiones anticoagulantes en cantidades reducidas, como por ejemplo polioxalquilatos. Estos agentes recubridores o anticoagulantes, si contienen grupos hidrocarburos, debido a su acción reguladora, producen una disminución del peso molecular medio o una elevación de la densidad
240 estándar específica (SSG, definición según ASTM D-1457-62 T). Como se puede ver por una confrontación de los valores SSG de los polímeros en emulsión obtenidos según el procedimiento conforme a la invención con un producto obtenido según el estado

245 de la técnica (DT-PS 1 720 738) (Cf. Tabla 1), a pesar de em-
plearse un polioxalquilato como anticoagulante de manera sorpren-
dente no se observa un aumento de la densidad estandard. Los an-
ticoagulantes mencionados en la copia de memoria de la patente
estadounidense 2 612 484 y en la copia de memoria de la paten-
250 te alemana 1 720 738 se pueden emplear también ventajosamente
en el procedimiento según la invención (polimerización en emul-
sión). Además de los polioxalquilatos mencionados allí entran
también en consideración para esto glicoles superiores, como el
dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilen-
255 glicol y análogos superiores como también glicoles mixtos de
etilenóxido y propilenóxido.



T A B L A 1

Determinación comparativa de la densidad standard, tendencia al cuarteamiento y superficie específica de

ficie de polímeros en emulsión

Polímero E según	Anticoagulante (ppm)	SSG 3 g/cm	Formación de grietas en 1 Kg de bloques sintorizados	Valor BET cm^2/g , (*)
Copia de memoria de patente ele- mena 1 720 738	polipropilenoxi- policlister (12,6)	2.185	con grandes grietas	10
Ejemplo 3	" "	2.155	sin grietas	9,8
Ejemplo 19 (Tabla 4) Segun invención				

(*) Determinación de la superficie específicamente interior según Brunauer, Emmet y Teller
J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, pág. 309

Empleando el sistema de catalizadores Redox según la invención se pueden obtener de manera sorprendente, incluso según el procedimiento de la polimerización en emulsión, polímeros, especialmente homopolímeros de tetrafluoretileno, en una gama de peso molecular que habitualmente está reservada a los polímeros en suspensión, es decir con una SSG $< 2,17 \text{ g/cm}^3$ (los polímeros corrientes en dispersión tienen valores de SSG $> 2,17$ hasta llegar a $2,24 \text{ g/cm}^3$). Como muestran los valores BET indicados en la Tabla 1, en este caso se conserva la elevada superficie interior específica. Sorprendentemente los polímeros en emulsión obtenidos de esta manera, después de la coagulación y secado utilizando métodos conocidos, se pueden elaborar asimismo según la técnica de la elaboración de moldeo-sinterización y la extrusión de Ram, lo que es totalmente desacostumbrado en relación con los polímeros en emulsión. Se pueden obtener de aquí bloques sinterizados con peso de hasta 1 Kg, que igualmente carecen en absoluto de grietas. La obtención de polímeros en emulsión para la elaboración de moldeo-sinterización y extrusión de Ram ofrece la ventaja de la preparación directa de productos de flujo libre mediante una sencilla coagulación mecánica de la dispersión y secado subsiguiente sin que estos productos coagulados pulverulentos necesiten de una molturación u otro tratamiento posterior. En cambio en la polimerización en suspensión para este procedimiento de elaboración es imprescindible una molturación, y si se utilizan máquinas de recubrimiento automáticas se requiere ade-

más mejorar la fluidez y el peso aparente del polvo mediante procedimientos especiales de tratamiento en estado húmedo o seco, por ejemplo mediante una granulación en agua o líquidos o sistemas orgánicos, que comprenden agua y líquidos orgánicos. Si se emplean polímeros en emulsión obtenidos según el procedimiento conforme a la invención para la extrusión de Ram se efectuará ventajosamente el secado a temperaturas superiores en la gama de unos 200 a 300° C, efectuándose una sinterización inicial. En este caso debido a la reducida dureza del polvo se pueden obtener superficies especialmente lisas del producto extrusionado.

La polimerización en emulsión, empleando los sistemas Redox conforme a la invención, se puede efectuar también presentando una dispersión de siembra (según procedimientos que se describen por ejemplo en la copia de memoria de la patente estadounidense 3 088 941 ó de la copia de memoria de la patente alemana 1 795 078) a partir de politetrafluoretileno ó de copolímeros de tetrafluoretileno con otras fluorolefinas, especialmente con clorotrifluoretileno. Los productos obtenidos en este caso poseen en virtud de su elevado peso molecular de pasta una viscosidad en fusión bastante elevada, que en determinados usos, por ejemplo en la elaboración para formar cintas no sinterizadas, impide un fluir de los poros por encima del punto de sinterización del politetrafluoretileno y por tanto permite la obtención de la estructura porosa. Esto es importante

para la obtención de membranas porosas. También se pueden obtener con las dispersiones adquiridas impregnaciones especialmente estables de amianto y otras sustancias.

320 Ejemplos:

A. Polimerización en suspensión (ejemplos 1 - 12; Tabla 2)

a) Polimerización

Se emplea un autoclave de polimerización con una capacidad de 100 l y una superficie interior esmaltada, que esté equipada de un perturbador de corriente. Tras la colocación en un recipiente de 90 l de agua desionizada así como de las sustancias adicionales que están indicadas cada vez en la columna 2 de la Tabla 2, se gradúa el agitador a 100 R/min. Después de lavar 15 veces con nitrógeno así como un lavado doble con tetrafluoretileno (2 at), se eleva el tetrafluoretileno hasta la presión deseada (cada vez marcada en la Tabla 2). Después de aumentar el número de revoluciones del agitador a 180 R/min y haber alcanzado la presión de polimerización se dosifican a continuación las sustancias adicionales señaladas en la columna 2 de la Tabla 2, y se vuelve a lavar con 900 cm³ de agua. Se polimeriza en las condiciones señaladas en la Tabla 2 hasta lograr el contenido de sustancia sólida señalada igualmente cada vez.

340

b) Elaboración

Después de la expansión del preparado se lava 3 veces con nitrógeno (4 a 5 ate) bajo agitación y se purga el baño. El producto polimerizado se lava en autoclaves de polimerización 3 veces cada 5 minutos con 100 l de agua con una agitación de 110 R/min. A continuación se moltura por porciones aproximadamente el 1/3 del polímero substituyendo entre tanto el agua dos veces, en un recipiente de vidrio con 50 l de agua cada vez 10 minutos hasta obtener un tamaño medio de partículas de 200 a 400 μm . Mediante la descarga en un recipiente de cribado se elimina el agua de lavado excedente y se seca el producto en una altura de apilado de 5 a 7 cm durante 6 horas a 240 $^{\circ}$ C en un armario de secado por aire en circulación. La molturación del producto se efectúa en un molino de chorro en espiral o en un molino de martinetes hasta un tamaño medio de partículas de 20 a 70 μm .

B) Polimerización en emulsión (ejemplos 13-20, Tabla 3)

360 a) Polimerización

Se utiliza el mismo autoclave de polimerización como en la polimerización en suspensión. El baño consta en todos los ejemplos de 80 l de agua (eventualmente reducida en la parte que se incluye con la dispersión de siembra previamente colocada en el recipiente),

96cm³ de NH₃ (18 % de peso, en agua).

8 cm³ de Cu SO₄ (2 % de peso en agua).

1,4 g de dietilenglicol

370

10,6 g de amonio carbaminato

70 g de perfluorooctanato amónico.

Graduando el agitador a 80 R/min se lavan unas 15 veces con nitrógeno y a continuación 2 veces con tetrafluoretileno y a continuación se introduce el tetrafluoretileno hasta alcanzarse una presión deseada, señalada en la Tabla 3. Después de aumentar el número de revoluciones del agitador hasta 120 R/min y haber alcanzado la presión de polimerización se incluyen dosificadas las sustancias adicionales señaladas en la Tabla 3, columna 3. Se polimeriza a las presiones y temperaturas señaladas cada vez en la Tabla 3 hasta obtener un contenido de sustancia sólida igualmente indicado en % de peso, en relación con el baño total.

375

380

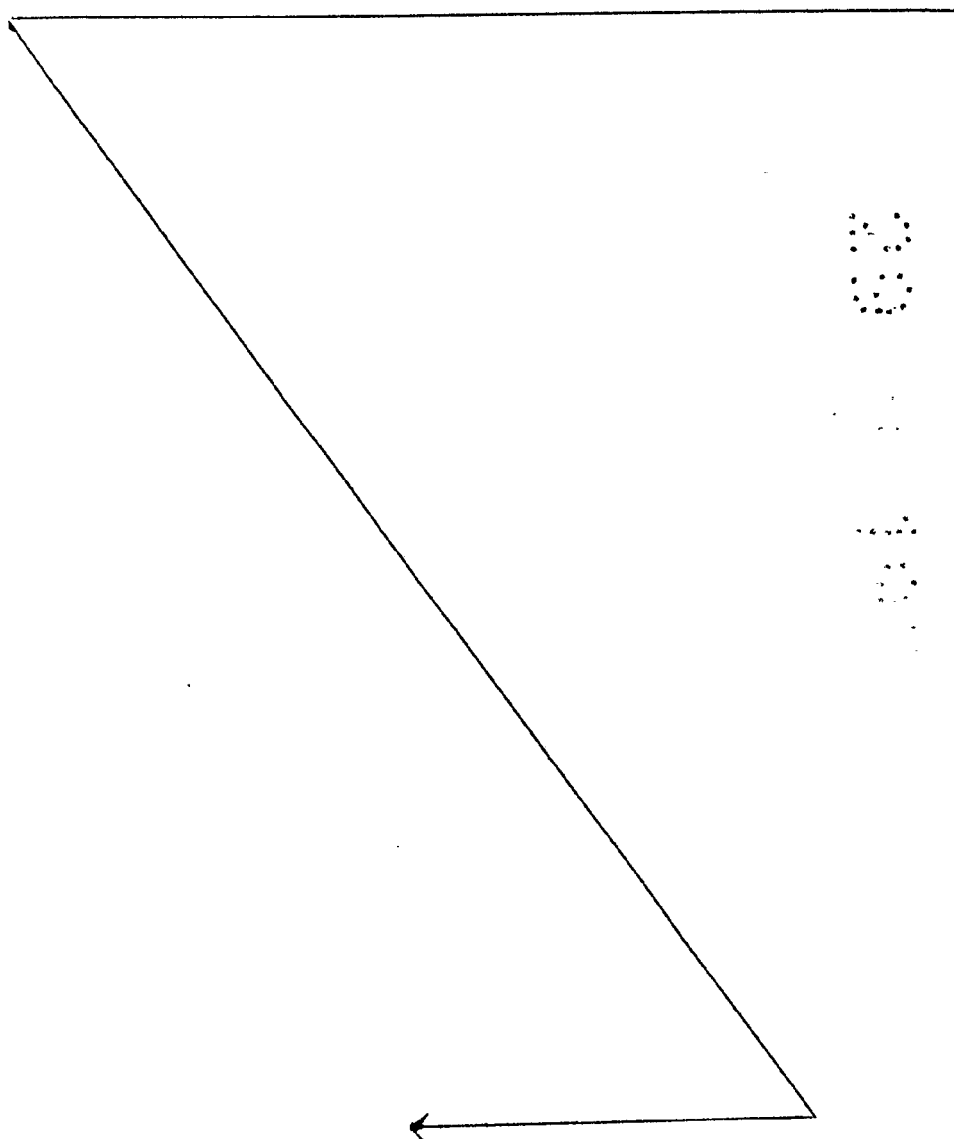
b) Elaboración

En una caldera esmaltada de 600 l equipada de un agitador MIG (en el que están dispuestos distribuidos sobre el eje 4 agitadores de 4 hojas, estando alternadas entre sí sus hojas) y equipada también de un perturbador de corriente la dispersión obtenida se diluye mediante adición de agua hasta un 10 % de peso de contenido de sustancia sólida en relación con el baño, y se agita a una temperatura de 22 a 25º C. Des -

385

390

pués de un lavado doble con 150 l de agua cada vez el polvo se seca en las condiciones indicadas en la columna penúltima, Tabla 3.



T A B L A 2

Ejemplos para la polimerización en suspensión

Ejemplo No	En el autoclave con be No incluido	Después de haber alcanzado la preparación de polimerización incluye dosificado	Polimerización temperatura ° C	Contenido de sustancia sólida en % de peso en el baño.	Densidad SSG (x) g/cm ³
1	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -COONH ₄ (270 mg) NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) CH ₆ H ₂ O ₂ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₃ al 12% (65 cm ³) N ₂ (COONa) ₂ (835 mg) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	25	23	2.141
2	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -COONH ₄ (420 mg) NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) CH ₆ N ₂ O ₂ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₃ al 9% (60 cm ³) N ₂ (CONH) ₂ (500 mg) en NaOH al 10% (6 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	34	20	2.142
3	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -COONH (270 mg) NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) CH ₆ N ₂ O ₂ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (580 mg) NH ₃ al 9% (60 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (250 mg) en NaOH al 10% (6 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	25	19	2.145
4	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -COONH (270 mg) NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) CH ₆ N ₂ O ₂ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (290 mg) (NH ₃) al 9% (60 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (125 mg) en NaOH al 10% (6 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	24	22	2.147

395

400

405

410

415

420

T A B L A 2

Ejemplo No	En el autoclave con bg No incluido	Despues de haber alcanzado la presion de polimerizacion incluye desulficado	Polymerizacion tempratura GC	Contenido de substancia solida en % de peso en relacion con el baño.	Densidad SSG (x) g/cm ³		
425	5	NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) CH ₆ N ₂ O ₂ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (580 mg) NH ₃ al 9% (60 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (250 mg) en NaOH al 10% (6 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	15	7	21	2.142
430	6	NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) (NH ₄) ₂ CO ₃ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (290 mg) NH ₃ al 9% (60 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (80 mg) en NaOH al 10% (6 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	16	8	20	2.148
435	7	NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) (NH ₄) ₂ CO ₃ (7,8 g)	Como el ejemplo 2	10	8	19	2.144
440	8	NH ₃ al 18% (5,8 cm ³) CuSO ₄ al 2% (4 cm ³) Na ₂ B ₄ O ₇ ·12H ₂ O (290 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₃ al 9% (90 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (500 mg) en NaOH al 10% (6 cm ³)	25	9	20	2.142

T A B L A 2

445	Ejemplo No	En el autoclave con ba No incluido	Despues de haber alcanzado la pre sion de polimeri zacion incluye dosificado	Polimerizacion temper tura en C	Contenido de substancia solida en % de peso en relacion con el baño.	Densidad SSG (x) g/cm ³
450	9	NH ₄ Cl (15 g) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³) (NH ₄) ₂ CO ₃ (7,8 g)	como el ejemplo 2	32	20	2.145
455	10	NH ₃ al 18% (30 cm ³) NgNO ₃ al 2% (6 cm ³) (NH ₄) ₂ CO ₃ (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₆ (580 mg) NH ₃ al 12% (65 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (250 mg) AgNO ₃ al 2% (2 cm ³)	15	17	2.143
460	11	NH ₃ al 18% (30 cm ³) CH ₆ N ₂ O ₂ (7,8 g)	H ₂ O ₂ al 25% (6 cm ³)	45	17	2.145
	12	NH ₃ al 18% (30 cm ³) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160mg) NH ₂ -O-SO ₂ H (963 mg) CuSO ₄ al 2% (2 cm ³)	28	19	2.139

Datos como NH₃ al 18% son % de peso y se refieren a soluciones acuosas.

CH₃N₂O₂ = carbaminito amoniac.

N₂ (COONa)₂ = ácido azodicarboxídico, sal sódica.

N₂ (CONH₂)₂ = azodicarbonamida

x) para determinar el valor SSG (ASTM D-1457 -62 T) se molturó el polímero crudo hasta obtener un diámetro medio de partícula de 50-100 /um con un Ultra-Turraz en húmedo y se secó a 200° C.

T A B L A 3

Ejemplos para la polimerización en emulsión

Ejemplo No	Incluido en el autoclave con baño	Dosificación después de haber alcanzado la preparación de polimerización.	Polimerización Temp. aC. Presión etc	Contenido de substancias solidas % de peso, referido al baño	Secado Temp. aC. Tiempo horas	Densidad SSG (x) g/cm ³
470						
475	Dispersión de siembra de 96,5 % de TFE/3,5% CF ₂ =CFC1 10% de 2 paso (14,4kg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (520 mg) NH ₃ al 4,5% (160 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (200 mg)	32 14	22	105 20	2.164
480	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (520 mg) NH ₃ al 4,5 % (160cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (200 mg)	31 16	18	a)105 20 b)200 20 c)300 20 d)350 6	2.155
485	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₃ al 24% (10 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (200 mg)	28 10	20	Empleado como dispersión	
490	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₂ -O-SO ₃ H (963 mg)	28 14	20	Empleado como dispersión	
	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₃ al 24 % (15 cm ³) N ₂ (COONa) ₂ (835 mg)	34 14	20	Empleado como dispersión	

T A B L A : 3 :

Ejemplo No	Incluido en el autoclave con baño	Desificación despues de haber alcanzado la presión de polimerización.	Polymerización Temp. en C	Contenido de substancias sólidas % de peso.	Secado Temp. en C	Tiempo en horas	Densidad SSC (x) g/cm ³
495	18	CF ₂ -CFCl (360g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ NH ₃ al 24% N ₂ (COONa) ₂ (1160 mg) (15 cm ³) (835 mg)	36	14	10	Empleado como dispersión
500	19	CF ₂ -CFCl (360g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ NH ₃ al 24% N ₂ (CONH ₂) ₂ en NaOH al 10% (1160 mg) (15 cm ³) (500 mg) (6 cm ³)	37	14	11	Empleado como dispersión
505	20	Dispersión de estambre de PTFE al 10% de peso (14,4 Kg)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ NH ₃ al 4,5% NH ₂ (CONH ₂) ₂ (520 mg) (160 cm ³) (200 mg)	14	18	20	2.159

CF. Notes a pie de página debajo de la Table 2.

REIVINDICACIONES

- 510 1).- Procedimiento para la obtención de homopolímeros y copolí-
meros del tetrafluoretileno con otras fluorolefinas según el
procedimiento de suspensión o emulsión a presiones y temperatu-
ras habituales, en presencia de un sistema Redox, como catali-
zador, que comprende una componente de oxidación peroxídica co-
nocida en sí y una componente de reducción y eventualmente en
515 presencia de emulsionantes, precipitantes, sustancias tampón,
trazas de sales de metales pesados o anticoagulantes, caracte-
rizado por el hecho de que como componente de reducción se uti-
liza diimina en el sistema Redox, liberándose "in situ" la di-
mina a partir de un compuesto de nitrógeno soluble en agua,
que proporciona diimina, en condiciones de polimerización.
- 520 2).- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por
el hecho de que el compuesto que suministra diimina es ácido
azodicarboxílico, una sal de ácido azodicarboxílico, azodicar-
bonamida o una mezcla de estos compuestos.
- 525 3).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracteriza-
do por el hecho de que la polimerización se efectúa en un baño
de polimerización de graduación alcalina a un valor pH de 7 a
10.
- 530 4).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracte-
rizado por el hecho de que la cantidad de la componente de oxida-
ción peroxídica añadida del sistema Redox es de $0,07 \times 10^{-3}$ a

9×10^{-3} , preferentemente de $0,2 \times 10^{-3}$ a 3×10^{-3} % de peso en relación con el baño, y la cantidad del compuesto que suministra diimina es de $0,1 \times 10^{-4}$ a 45×10^{-4} % de peso, preferentemente $0,4 \times 10^{-4}$ a 15×10^{-4} % de peso en relación con el baño.

535

5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por el hecho de que en la polimerización según el procedimiento de emulsión se utiliza una dispersión de siembra, que comprende un homopolímero del tetrafluoretileno o un copolímero del tetrafluoretileno con otras fluorolefinas, preferentemente clorotrifluoretileno.

540

6).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DEL TETRAFLUORETILENO"

Esta memoria consta de 25 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

545

Madrid, 21 de Mayo de 1.975

