

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑬ AI
	⑫	448.136	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		21 Mayo 1976	

PATENTE DE INVENCION

AI 448136 371101 C O 8 F 21/476

⑭ PRIORIDADES:	⑮ PAIS
⑰ NUMERO	⑱ FECHA
P 25 23 569.2	28 Mayo 1975
P 26 17 829.0	23 Abril 1976
	República Federal Alemana
	República Federal Alemana

15 JUL. 1977

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C O 8 F	

㉒ TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS EN SUSPENSION DEL TETRAFLUORETILENO"

㉓ SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

㉔ INVENTOR (ES)
1) Dr. Jürgen Kuhls 3) Dr. Herbert Fitz
2) Dr. Alfred Steininger 4) Dr. Reinhard Sulzbach

㉕ TITULAR (ES)
La misma solicitante

㉖ REPRESENTANTE
D. PABLO AGUDO OBREGON



"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS EN SUSPENSIÓN DEL TETRAFLUORETILENO".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros del politetrafluoretileno según el procedimiento de suspensión con propiedades de elaboración mejoradas

5

10

15

20

Por la copia de memoria de la patente estadounidense 3 142 665 se sabe obtener mediante polimerización de tetrafluoretileno según el procedimiento de emulsión en presencia de cantidades reducidas de perfluoralquenos o perfluoralcoxitrifluoretilenos polímeros en dispersión del politetrafluoretileno con un tamaño medio de partículas de 0,05 a 0,5 μ m aproximadamente. A partir de los polímeros en dispersión modificados, obtenidos de este modo, se adquiere mediante coagulación y secado subsiguiente polvos que tras la adición con lubricantes corrientes pueden elaborarse según la técnica llamada de extrusión de pasta. Estos polímeros, debido a su reducido peso molecular (se señalan valores de SSG de 2,23 a 2,170 g/cm^3 ; SSG = peso estándar específico según ASTM D 1457 -T) y debido asimismo a la gran tendencia al cuarteamiento, relacionada con esto, son inadecuados para la obtención de piezas moldeadas y sinterizadas por presión de paredes gruesas.

Además se sabe (copia de memoria de patente estadounidense 3 655 611) obtener según la técnica de políme-



25 rización en suspensión polvos de politetrafluoretileno que
están modificadas para reducir la llamada fluidez en frío
con cantidades reducidas de 0,05 a 0,5 % de peso molecular
de hexafluorpropileno en el polímero. Finalmente se sabe
también por la copia de memoria de la patente británica
1 116 210 polimerizar tetrafluoretileno en la polimerización
30 en suspensión con 0,003 a 1,5% de peso molecular de un per-
fluoreter o de un perfluoralcoxi-etileno en presencia de
precipitantes.

Los polímeros en suspensión del politetrafluore-
tileno se elaboran entre otras cosas para formar bloques
35 sinterizados a presión que a su vez sirven para la obtención
de láminas cortadas. Debido a la progresiva racionalización
en la obtención de láminas cortadas actualmente se alargan
cada vez más los bloques sinterizados con el mayor diáme-
tro posible. En este caso, debido al grosor bastante eleva-
do, se producen asimismo grietas en el interior de estos
40 bloques incluso en condiciones de enfriamiento muy cuida-
dos, debido a la mayor tensión de contracción. Como debi-
do a esto todo el bloque o por lo menos su interior es inu-
tilizable para una reelaboración formando hojas cortadas,
45 el elaborador se ve obligado en el caso de los polímeros
utilizados actualmente a quedar por debajo de un determina-
do tamaño de bloque.

Además para obtener la elevada rigidez dieléctrica



50 deseada de las láminas cortadas obtenidas de bloques sinterizados se requiere una compactación elevada previa de la pieza bruta obtenida mediante moldeo por compresión en la primera etapa antes de la sinterización a partir del polvo de politetrafluoretileno. Para garantizar la compactibilidad necesaria, el polímero crudo que procede de la

55 polimerización en suspensión debe someterse primeramente a una molturación en húmedo y después de efectuado el secado a una molturación fina, por ejemplo en molinos de martinetes o de chorro de aire, hasta obtenerse un tamaño medio de partículas de unos 30 μ m. Por ello es de una importancia decisiva la molturabilidad de estos productos.

60 En la copia de memoria de la patente británica 1 116 210 se menciona sin duda la elaboración directa por moldeo de los polímeros crudos obtenidos allí y secados sin una molturación precedente. La consecuencia de esto es, sin embargo, una porosidad elevada de las hojas cortadas obtenidas a partir de estos bloques sinterizados y propiedades eléctricas insatisfactorias que resultan de aquí.

65 Si por otra parte se someten los polímeros crudos obtenidos según la copia de memoria de la patente británica

70 1 116 210 a una molturación en húmedo y a continuación a una molturación en seco, se observa un empeoramiento claro de la molturabilidad en comparación con los polímeros en suspensión de politetrafluoretileno no modificados, el cual



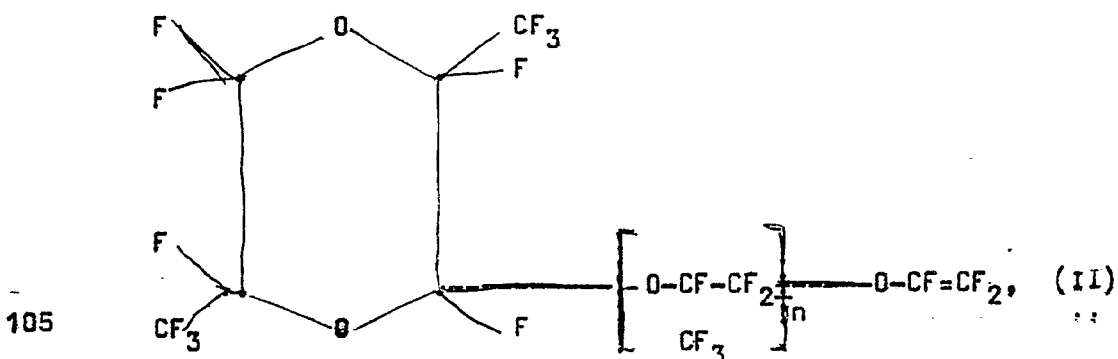
75 se pone de manifiesto a continuación en una estructura fibro-
sa del material molturado y en una proporción indeseada de
partículas gruesas de $> 100 \mu\text{m}$ debido a la llamada forma-
ción de motas en las hojas cortadas obtenidas de este modo.

80 Todos los productos obtenidos según el estado men-
cionado de la técnica presentan una gran tendencia a la for-
mación de grietas que no puede eliminarse tampoco con una
molturación fina de los productos. Por consiguiente existía
el problema de crear un polímero de politetrafluoretileno
mejorado, en el que se suprimiera totalmente o en la mayor
85 medida posible esta tendencia a la formación de grietas en
bloques sinterizados y otras piezas de elaboración de para-
des gruesas sin que en este caso se perjudicaran las demás
propiedades importantes especialmente para la obtención de
láminas cortadas.

90 Para resolver este problema se propone según la
invención un procedimiento para la polimerización de tetra-
fluoretilenos según la técnica de suspensión en presencia
de catalizadores habituales, así como eventualmente de sub-
tancias tampón precipitantes, y eventualmente pequeñas can-
tidades de emulsionantes y sales de metales pesados, que se
95 caracteriza por el hecho de que está presente como agente
modificador 0,0004 a 0,0029% de peso molecular, en relación
con un tetrafluoretileno utilizado, de un éter perfluorizado
de la fórmula $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{R}_f$ (I)

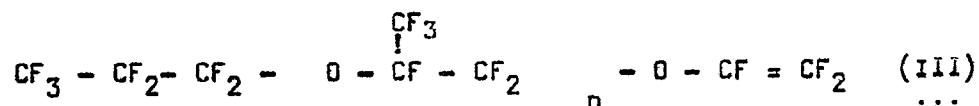
12 JUL 1976

100 en que R_f es un resto perfluoralquilo con 1 a 10 átomos de C, o de la fórmula:



en que $n = 0$ a 4 , o de una mezcla de estos éteres perfluorizados en la polimerización.

110 Objeto de la invención presente es además un procedimiento de polimerización que corresponde al señalado anteriormente, pero en el que como agente modificador se utiliza un éter perfluorizado de la fórmula,



115 en que $n = 1$ a 4 ó es una mezcla de estos éteres perfluorizados con diversos valores de n .

120 Los éteres perfluor (alquilvinílicos) de la fórmula general (I) utilizados como agentes modificantes son aquellos en los que R_f es un resto alquilo perfluorizado, preferentemente un resto alquilo perfluorizado lineal con 1 a 10 átomos de C, preferentemente 1 a 4 C. Preferentemente entran en consideración los éteres perfluormetílicos, perfluoretí-



licos, perfluorbutílicos y especialmente los éteres perfluorpropilperfluorvinílicos.

125 En los éteres de la fórmula (II) que se pueden utilizar además conforme a la invención n es preferentemente = a 0 ó 1, y especialmente a 0, mientras en los éteres de la fórmula (III) n es preferentemente = a 1 ó 2.

130 Los éteres de las fórmulas (I), (II) y (III) pueden utilizarse en la forma pura o como mezclas con restos diversos de R o con diferentes valores para n. Igualmente pueden emplearse también mezclas de los éteres (I), (II) y (III).

135 La cantidad del agente modificante debe ser de 0,0004 a 0,0029, preferentemente 0,001 a 0,0025 y especialmente 0,001 a 0,0020 de % de peso molecular, en relación con el tetrafluoretileno utilizado.

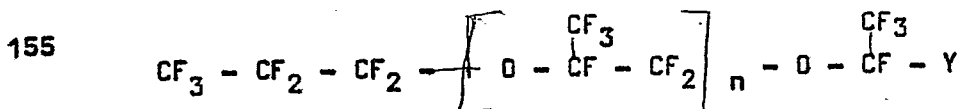
140 El agente modificante se pondrá dosificado en el recipiente de reacción preferentemente en su cantidad total al alcanzar la presión necesaria de polimerización. Igualmente se puede depositar también una cantidad parcial de la cantidad necesaria y el resto se añadirá dosificado posteriormente o se dosificará también posteriormente la cantidad total en un punto en el que se hayan transformado ya hasta el 70%, preferentemente hasta el 30% del tetrafluoretileno. La dosificación posterior podrá efectuarse continuamente o en cargas.

145 La obtención de los éteres (I) se puede efectuar por ejemplo según los procedimientos descritos en las copias



de memorias de las patentes estadounidenses 3 180,895 y 3.250,808, mientras los éteres (II) son accesibles por ejemplo según los procedimientos conforme a las solicitudes, de patente alemanas P 24 34 992.6 (DOS 2.434.992 y P 25 27357.3.

Los éteres de la fórmula (III) pueden obtenerse según la copia de memoria de la patente alemana 1.263.749 mediante termolisis de un compuesto de la fórmula general



en la que n = 1 a 4 e Y = COF o -COO Me (Me = metal monovalente, preferentemente metal alcalino). Estos derivados de los ácidos etercarboxílicos perfluorizados se pueden obtener a su vez mediante oligomerización de hexafluorpropanóxido, como se describe por ejemplo en las memorias de patentes británicas 928.315 y 1.033.574.

La polimerización en suspensión según el procedimiento conforme a la invención se efectúa en condiciones corrientes. Se pueden utilizar como catalizadores persulfatos, percarbonatos, perboratos, peróxidos, perácidos, compuestos azóicos o también permanganatos (Cf. memorias de patente estadounidenses 2.393.967; 2.394.243; 2.471.959; 2.510.783; 2.515.628; 2.520.338; 2.534.058; 2.565.573; 2.599.299; 3.632.847). Igualmente se pueden utilizar sistemas de catalizadores Redox con uno de los compuestos pero-



175 xidicos anteriormente mencionados (CF. por ejemplo copia de memoria de patente estadounidense 2 393 967, página 3, columna izquierda, líneas 22 ss), especialmente persulfato con una componente reductora como bisulfito, hidracina, ditionito o un compuesto de nitrógeno soluble en agua, que proporciona diimina, como por ejemplo ácido azodicarboxílico y sus sales o azodicarbonamida.

180 La polimerización se efectúa convenientemente a presiones comprendidas en la gama de unos 0,5 a 20, preferentemente 3 a 10 aty y a temperaturas de convenientemente unos 5 a 80°C, preferentemente 10 a 35°C. El medio de polimerización no es crítico y puede ser ácido, neutro o alcalino en la manera conocida. Si se emplean permanganatos o compuestos azoicos se utiliza preferentemente un medio ácido, en el caso de todos los demás catalizadores preferentemente un medio alcalino.

185 La polimerización puede efectuarse eventualmente en presencia de cantidades reducidas de sustancias tampón, como especialmente sales amónicas, por ejemplo amonio carbaminato, carbonato amónico, cloruro amónico, oxalato amónico etc. También pueden estar presentes eventualmente conocidos precipitantes, como por ejemplo borax o fosfatos inorgánicos, solubles en agua. Además eventualmente pueden estar presentes pequeñas 195 cantidades de sales de metales pesados para facilitar la desintegración de los iniciadores en concentraciones de



200 1×10^{-5} a 40×10^{-5} , preferentemente 3×10^{-5} a 20×10^{-5} %
de peso, en relación con la totalidad del baño, en forma
de sales de por ejemplo cobre bivalente, hierro bivalente
o trivalente, cromo trivalente o mercurio monovalente.

205 En determinados casos puede ser también ventajoso
que el baño contenga pequeñas cantidades de emulsionantes
totalmente inactivos, como por ejemplo sales de ácidos
perfluorcarboxílicos, la concentración de emulsionantes de
esta naturaleza no debe rebasar sin embargo la cantidad ne-
cesaria para la formación de emulsiones cubas, preferente-
mente será inferior a 30 ppm, particularmente a 20 ppm.

210 Sorprendentemente se ha visto que por medio del
procedimiento conforme a la invención utilizando cantida-
des inhabitualmente reducidas de los mencionados agentes
modificantes se disminuye tan drásticamente la tendencia a
formación de grietas en bloques moldeados bajo compresión y
sinterización a presión que se han podido obtener tamaños,
215 hasta ahora totalmente desacostumbrados, de estos bloques
sinterizados de hasta 80 Kg (ésto corresponde a diámetros
de hasta 40 cm)., que no presentan formación alguna de grie-
tas hasta el núcleo, lo que se puede observar fácilmente
mediante una comprobación óptica de las hojas cortadas del
220 punto. Como resulta de la Tabla 1, los productos del proce-
dimiento son muy superiores en cuanto a esta propiedad res-
pecto a los del estado citado de la técnica.

1276
1276

T A B L A

Formación de grietas en bloques sinterizados de 14 kg obtenidos de politetrafluoretileno modificado

Memoria de Patente	Ejemplo	Agente modificador	% de peso molecular adicionado, en relación con TFE	% de peso molecular en el polímero	Formación de grietas a partir de mm Ø (XX)
225	US 3 142 665	Tabla II, nº 18, se señala ejemplo alguno, ensayos propios	CF ₃ -CF ₂ =CF ₂ 0,07 CF ₃ -(CF ₂)-O-CF ₂ 0,04 (con las demás condiciones como en la Tabla nº 18)		Totalmente agrietado
230	US 3 655 611	Tabla IV.S.A	CF ₃ -CF=CF ₂ 0,04		Totalmente agrietado
	GB 1 116 210	Tabla P.5, I	CF ₃ (CF ₂) ₂ -O-CF ₂ 0,037 =CF ₂ 0,0056		Totalmente agrietado Totalmente agrietado Totalmente agrietado

Los bloques cilíndricos (Altura 21 cm; diámetro: 20 cm) se calentaron con 220C/h, se dejaron durante 12 horas a 380C (temperaturas constantes) y a continuación se enfriaron con 220C/h

xx) Es decir la formación de grietas se puede observar al cortar el bloque de 20 cm a partir del diámetro mencionado.



240 Los productos obtenidos según el procedimiento conforme a la invención muestran por una parte ventajas sorprendentes respecto al politetrafluoretileno puro, no modificado, pero por otra ventajas sorprendentes respecto a productos que se obtuvieron con cantidades relativamente grandes ($> 0,0029$ % de peso molecular) de los agentes modificantes según la invención.

245 Las siguientes ventajas de los productos obtenidos según la invención resultan respecto al politetrafluoretileno no modificado:

- 250 1. La posibilidad de obtener grandes bloques sinterizados a presión sin grietas, para la preparación de hojas, Buena calidad de éstas en el diámetro total de los grandes bloques.
2. Aumento sorprendente de la transparencia de las hojas a pesar de las cantidades extremadamente reducidas de agentes modificantes utilizados.
- 255 3. Termostabilidad mejorada de las hojas, que se puede comprobar mediante la modificación de densidad después del tratamiento térmico.

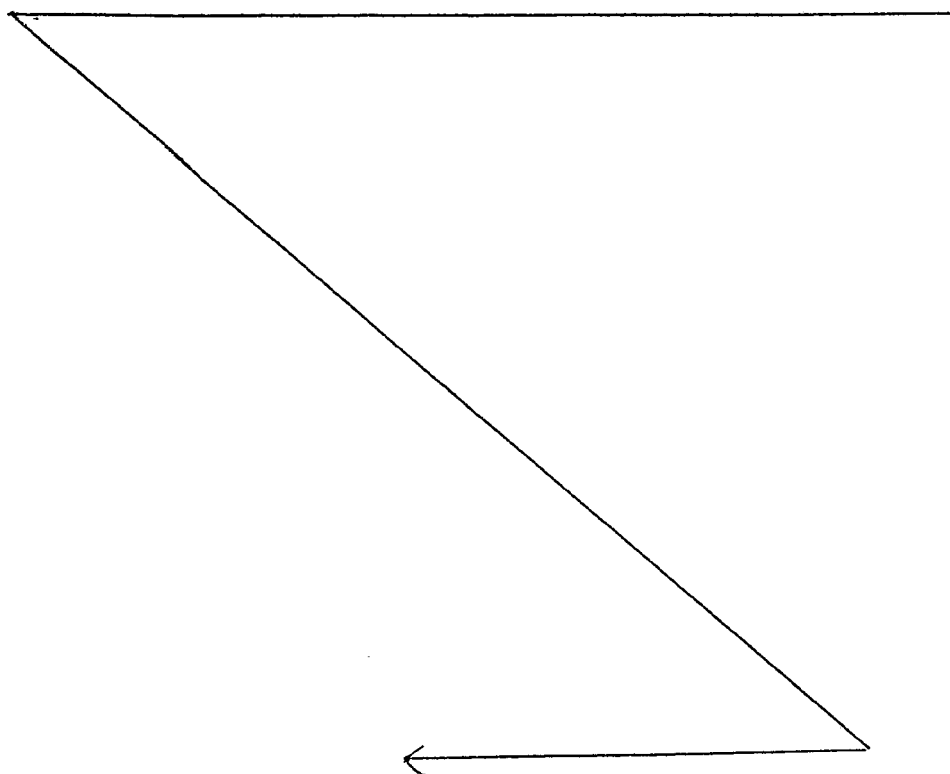
260 Respecto a productos que se obtuvieron con cantidades relativamente grandes ($> 0,0029$ % de peso molecular) de agentes modificantes perfluorizados (por ejemplo según copia de memoria de la patente británica 1 116 210), los productos obtenidos conforme a la invención presentan las siguientes ventajas:



1. La posibilidad de obtención de grandes bloques moldeados-sinterizados, sin grietas. Sorprendentemente, al utilizar grandes cantidades de agentes modificantes, se pone nuevamente de manifiesto en medida creciente la formación de grietas de manera que respecto a la formación de éstas y en relación con la concentración del agente modificante utilizado resulta una gama óptima, que se encuentra por debajo de 0,0029 % de peso molecular, preferentemente 0,0020% de peso molecular, en relación con el tetrafluoretileno utilizado. Este hecho se ilustra de manera más detallada por medio de la Tabla 2.
2. Mejores valores mecánicos. Se ha comprobado que la resistencia al desgarramiento del material sinterizado disminuye claramente si la cantidad de agente modificante utilizado rebasa el valor mencionado anteriormente.
3. Mejores valores eléctricos de las hojas que se obtuvieron a partir de las zonas exteriores de los bloques sinterizados. También aquí se puede comprobar un empeoramiento claro de la resistencia a la perforación eléctrica en las zonas marginales de los bloques al aumentar la cantidad de agentes modificantes utilizados.
4. Mejor molturabilidad. Se ha observado que con éteres



perfluorizados los productos modificados se pueden molturar
peor en los molinos tradicionales de chorro de aire o de
290 martinetes, si se utilizó una cantidad relativamente eleva
da de agentes modificantes. Como consecuencia de una mala
molturabilidad resulta un polvo con peso aparente inferior
en comparación con el polvo de politetrafluoretileno no mo
dificado. Las hojas cortadas obtenidas de aquí muestran zo
295 nas de transparencia diferente (motas, manchas blancas). Es
tos inconvenientes no se presentan si se utilizan cantida
des reducidas de agente modificante según la invención.





Texto respectó a la Tabla 2

1. Gama de elaboración:

330 Se tomaron como base las velocidades de calentamiento
y enfriamiento reproducidas en la Tabla 1 (Nota a pie
de página). El margen de temperatura señalado abarca
las posibles temperaturas constantes, dentro de las
cuales la hoja cortada producida no presenta sobresin
335 terización (marmolización) ni así como una resistencia
a la rotura de $> 30 \text{ Kg/cm}^2$.

2. Peso molecular:

La determinación del peso molecular medio se efectúa
según el método tracción-fluencia de G. Airoidi (C.
340 Airoidi, C. Carbuglio y M. Ragozzini, y J. appl. Polym.
Sc., 14, 79-88, 1970).

3. Velocidad de cristalización:

Con ayuda de un aparato dilatómetro de precisión (H.
345 Wilski, Makromol. Chemie 150 (1971), 209) se calenta
ron unidades probetas de muestra de 1,5 g de peso, to
madas de placas sinterizadas, con una velocidad cons-
tante de 30°C/h desde 25°C a 350°C y a continuación
se enfriaron con la misma velocidad. Los valores indi
cados se refieren a la disminución del volumen espe
350 cífico (- V. específico) durante el enfriamiento des
de 320°C hasta 250°C .

4. Resistencia a la perforación eléctrica:



355 El bloque de 14 kg (medidas unos 20 cm de altura, unos 20 cm de diametro) se corta desde fuera hacia adentro en un grosor de hoja de 200 μ m. La rigidez dieléctrica se determina con ayuda de un aparato de comprobación de rigidez dielectrica, concretamente el punto 1 corresponde a la zona de corte de 190 a 173 mm, el punto 2 a la zona de corte de 149 a 130 mm y el punto 360 3 a la zona de corte de 77 a 56 mm de diámetro de bloque.

Se utilizó el aparato de comprobación de rigidez dieléctrica de la Firma Messwandler, Bau GmbH, Bamberg, Forma JPG 30/0,5 (electrodos: superior electrodo esférico (20 mm \varnothing), en inferior, electrodos de placas (50 mm \varnothing), 365 según DE 0303/T 2 ó DIN 53 481. Para calcular el valor medio se utilizaron por lo menos 10 valores individuales. Los valores que son inferiores al 75% del segundo valor máximo no se utilizaron para el cálculo. El número de valores individuales por los que se 370 determina el valor medio debe ser por lo menos el 70 % del conjunto de valores individuales.

5. Peso específico:

375 Las determinaciones se efectuaron a 23°C según el método de empuje en rodajas moldeadas a 352 bar (\varnothing 25 mm), que se sinterizaron durante 1 hora a 380 °C.

6. Resistencia a la rotura y alargamiento a la rotura:



380 Medidas según ASTM D 1457 - 62 T, barra de comprobación ASTM D 1708. Los valores indicados son valores medios de diez mediciones que se efectuaron en hojas cortadas de diferentes zonas del bloque de 14 kg.

Ejemplos (NR 1-16, Cf. Tabla 3)

a) Polimerización en suspensión:

385 Se trabaja en un autoclave de polimerización con una capacidad de 180 litros con superficie interior esmalada, que está equipado de un perturbador de corriente. Primeramente se introducen 120 litros de agua desionizada así como las sustancias adicionales señaladas cada vez en la Tabla 2. El agitador se gradúa a una

390 velocidad de 100 R/min. Después de unos 15 lavados con nitrógeno y 2 lavados con tetrafluoretileno (2 ate) se somete el tetrafluoretileno a la presión deseada, señalada en la Tabla. Después de aumentar el número de

395 revoluciones del agitador hasta 180 R/min, se dosifican a continuación los componentes que todavía faltan (columna 3 de la Tabla 3) y se vuelve a lavar con 900 cm³ de agua. Se polimeriza a las presiones y temperaturas señaladas en cada caso hasta obtener el contenido de sustancia sólida en % de peso indicado en la

400 última columna, en relación con el baño.

Elaboración

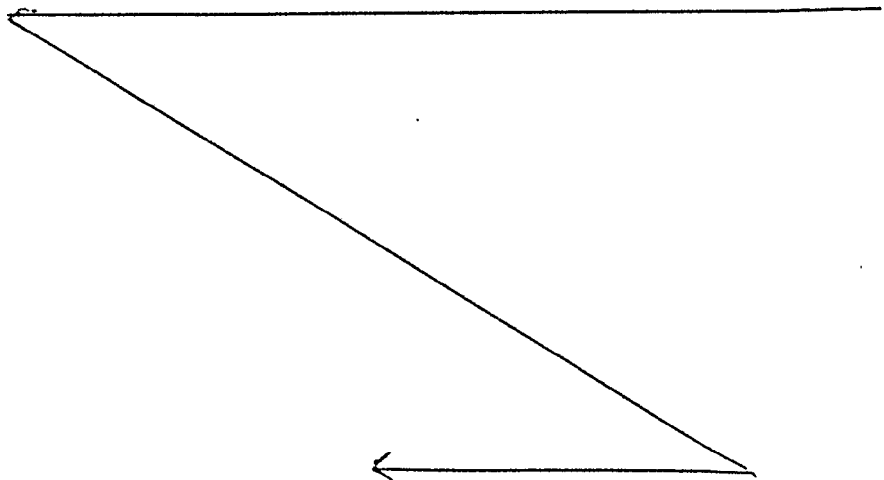
Después de la expansión del preparado se lava 3 veces



405 con nitrógeno (4 a 5 atms) mientras se agita y a continuación se descarga el baño. El polímero se lava en el autoclave de polimerización 3 veces cada 5 minutos con 100 litros de agua a una velocidad de agitación de 110 R/min. A continuación se moltura por porciones unos 1/3 del polímero mientras intermedariamente se renueva el agua, dos veces en un recipiente

410 de vidrio de 100 litros con 50 litros de agua cada vez durante 10 minutos en húmedo hasta obtener un tamaño medio de partículas de 200 a 400 μm . Mediante descarga en un recipiente de filtrado se elimina el agua de lavado excedente y se seca el producto en una altura

415 de apilado de 5 a 7 cm durante 6 horas a 240°C en un armario de secado por aire en circulación. La molturación del producto se efectúa en un molino de chorro en espiral o molino de martinets hasta obtener un tamaño medio de partículas de 50 a 70 μm .





T A B L A 3

Polymerization in suspension of tetrafluoroethylene in presence of reduced quantities of ether perfluorovinyls.

Después de alcanzar la presión de polimerización se introduce dosificado.

Polimerización Temperatura Presión at

Contenido de sustancias solidas.

Ejemplo cargado en el auto-clave junto con el baño.

420

22

8

32

(NH4)2S2O8 (580 mg) después de una transformación del 10% 0,4 g I; Rf=n-C3F7 de dosificación posterior

N2H4.H2O (108 mg) NH3 (al 18%) (90 cm3) CF3-(CF2)6COONH4 (90 mg) CuSO4 (al 2%) (2 cm3)

425

19

8

32

idem. iden 0,8 g de dosificación posterior.

NH3 (al 18%) (30 cm3) CuSO4 (al 2%) (2 cm3) CH6N2O2 1) (7,8 g)

430

22

7

15

(NH4)2S2O3 (580 mg) NH3 (al 9%) (60 cm3) N2(CONH3)2 1) (250 mg) en NaOH al 10% (6 cm3) CuSO4 (al 2%) (2 cm3) Después de una transformación del 10% de I; Rf=n-C3F7.

435

22

6

25

(NH)2S2O8 (1160 mg) NH3 (al 12%) (65 cm3) N2(COONa)2 1) (835 mg) CuSO4 (al 2%) (2 cm3) 1,2 g I; Rf=n-C3F7.

CF3-(CF2)6-COONH4 (270 mg) NH3 (al 18%) (30 cm3) CuSO4 (al 2%) (2 cm3) CH6N2O2 1) (7,8 g)

440

1976



T A B L A 3

Polimerización en suspensión de tetrafluoretileno en presencia de cantidades reducidas de éteres perfluorvinílicos.

Ejemplo No	Cargado en el autoclave junto con el baño	Después de alcanzar la presión de polimerización se introduce dosificado	Polimerización Temperatura °C	Presión atm	Contenido de substancia sólida
445	5 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 N ₂ O ₂ (1) (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (290 mg) NH ₃ (al 9%) (60 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (1) (125 mg) NaOH (al 10%) (6 cm ³) CuSO ₄ (al 2%) (2 cm ³) 0,9 g I; Rf=n-C ₃ F ₇	24	8	20
450	6 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 (1) (7,8 g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1160 mg) NH ₃ (al 9%) (60 cm ³) N ₂ (CONH ₂) ₂ (500 mg) NaOH (al 10%) (6 cm ³) CuSO ₄ (al 2%) (2 cm ³) 1,2 g I; Rf=n-C ₃ F ₇	34	4	22
455	7 (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (1) (1,1 g)	I; Rf=n-C ₃ F ₇ (1,6 g) (KMnO ₄) (200 mg)	15	6	20
460	8 (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (1) (1,1 g)	I; Rf=n-C ₃ F ₇ (0,8 g) KMnO ₄ (200 mg)	15	6	20
	9 Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O (290 g) (CF ₃ -(CF ₂) ₆ -COONH ₄) (2,2 g) NH ₃ (al 18%) (5,8 ml) CuSO ₄ (al 2%) (1,3 ml)	I; Rf= n-C ₃ F ₇ (1,6 g) Na ₂ S ₂ O ₈ (800 mg) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (800 mg)	25	9	20



T A B L A 3

465	Ejemplo cargado en el auto-clave junto con el baño.	Después de alcanzar la presión de polimerización se introduce dosificado	Polimerización Temperatura Presión atm	Contenido de sustancia sólida.
470	10 $CF_3-(CF_2)_6COONH_4$ (270 mg) $CH_6N_2O_2$ (7,8 g) $CuSO_4$ (al 2%) (2 ml) NH_3 (al 18%) (30 ml)	11; n=0 (1,85 g) $(NH_4)_2S_2O_8$ (1,16 g) $N_2(COONa)_2$ (835 mg) NH_3 (al 9%) (120 ml) $CuSO_4$ (al 2%) (2 ml)	25 6 20	
475	11 $CF_3-(CF_2)_6COONH_4$ (270 mg) $CH_6N_2O_2$ (7,8 g) $CuSO_4$ (al 2%) (8 ml) NH_3 (al 18%) (30 ml)	1; Rf=n-C ₃ F ₇ (1,6 g) $(NH_4)_2S_2O_8$ (580mg) NH_3 (al 9%) (120 ml) $N_2(CONH_2)_2$ (125 mg) en NaOH al 10% (6 ml.)	15 8 20	
480	12 $CF_3-(CF_2)_6COONH_4$ (540 mg) $CH_6N_2O_2$ (7,8 g) $CuSO_4$ (al 2%) (8 ml) NH_3 (al 18%) (30 ml)	1; Rf=n-C ₃ F ₇ (1,6 g) $(NH_4)_2S_2O_8$ (1,16 g) NH_3 (al 9%) (120 ml) $N_2(CONH_2)_2$ (70 mg) Dosificación posterior $N_2(CONH_2)_2$ (20 mg)	15 8 20	
485	13 ²) $C_7F_3O_3K$ (0,84 kg) CH_6N_2O (210 g) $CuSO_4$ (al 2%) (18,6 ml)	$N_2(COONH_2)$ (1600 mg) $NaOH$ (al 10%) (18 ml) $(NH_4)_2S_2O_8$ (18 ml) N_2 ; n=0 (5,2 g)	15 4,5 25	



T A B L A 3
Polimerización en suspensión de tetrafluoretileno en presencia de cantidades reducidas de ésteres perfluorvinílicos.

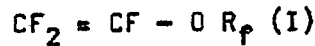
Ejemplo No	Cargado en el autoclave junto con el baño	Después de alcanzar la presión de polimerización se introduce dosificado	Polimerización Temperatura °C	Presión atm	Contenido de substancia sólida
490	como 13	I; n= 1 (7,3 g) por lo demas como 13	15	4,5	25
495	como 13	II; n=1 (2,6 g) por lo demas como 13	15	4,5	25
500	como 13	III; n=1 (5,2 g) por lo demas como 13	15	4,5	25

Explicaciones de los signos:

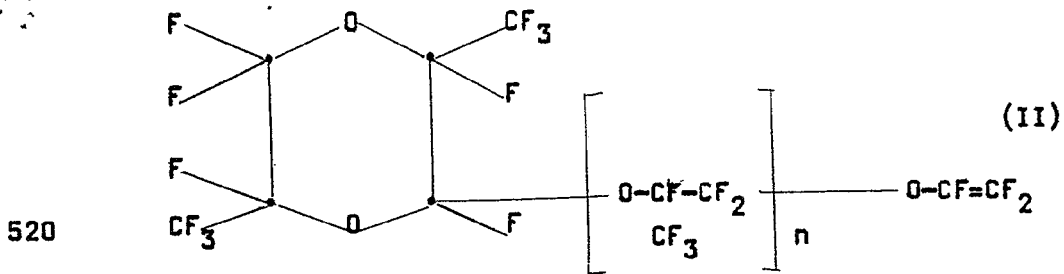
- 1) $CH_6N_2O_2$ = Carbaminato amónico
 $(NH_4)_2C_2O_4$ = oxalato amónico
 $N_2(CONH_2)_2$ = amida de ácido azodicarboxílico,
 $N_2(COONa)_2$ = ácido azodicarboxílico, sal de Na.
 2) Caldera de 250 l, recubierta de 210 l de agua desionizada
 Los datos como NH_3 (al 2%) se refieren a soluciones acuosas, concentraciones en % de peso.

REIVINDICACIONES

505 1.) Procedimiento para la obtención de polimeros en suspensión del tetrafluoretileno según el procedimiento de suspensión en presencia de catalizadores habituales como habitualmente sustancias tampón, precipitantes y eventualmen
 te pequeñas cantidades de emulsionantes y sales de metales pe
 sados, que se caracteriza por el hecho de que está presente
 510 como agente modificante en la polimerización 0,0004 a 0,0029 % de peso molecular, referido al tetrafluoretileno utilizado, de un éter perfluorizado de la fórmula



515 en que R_p es un resto perfluoralquilo con 1 a 10 átomos de C, o de la fórmula

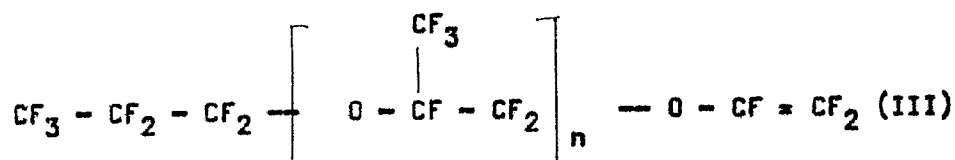


en que $n = 0$ a 4

o de una mezcla de estos éteres perfluorizados.

525 2.). Procedimiento para la obtencion de polimeros en suspensión del tetrafluoretileno según el procedimiento en suspen
 sión en presencia de catalizadores habituales así como eventual
 mente de sustancias tampón, precipitantes y eventualmente de

cantidades reducidas de emulsionantes y sales de metales pesados, que se caracteriza por el hecho de que como agente modificante están presentes 0,0004 a 0,0028 % de peso molecular, referido al tetrafluoretileno utilizado, de un éter perfluorizado de la fórmula:



en que n es igual a 1, a 4 o una mezcla de estos éteres con valores diferentes de n en la polimerización.

3.) Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza por el hecho de que el agente modificante está presente en una cantidad de 0,001 a 0,0020 de % de peso molecular referido al tetrafluoretileno utilizado, en la polimerización.

4.) Procedimiento según reivindicación 1 que se caracteriza por el hecho de que el resto perfluoralquilo de la fórmula (I) es lineal y tiene 1 a 4 átomos de C

5.) Procedimiento según reivindicación 1 que se caracteriza por el hecho de que la fórmula (II) n es 0 ó 1.

6.) Procedimiento según reivindicación 2 que se caracteriza por el hecho de que en la fórmula (III) n es 1 ó 2.

7.) " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS EN SUSPENSION DEL TETRAFLUORETILENO".

550

Esta memoria consta



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

Madrid, 21 de Mayo de 1.976

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'bau', written in dark ink.