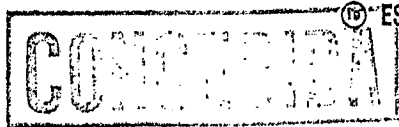


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



(11) NUMERO	451.988
(22) FECHA DE PRESENTACION	25-Septiembre-1976

(10) A 1

30 ENE. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	P 25 44 040.8	2-10-1.975	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 F	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS DEL TETRAFLUORETILENO EXTRUIBLES EN FORMA DE PASTAS".

(71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

1) Dr. Jürgen Kuhle Han cedido sus derechos a la solicitante
2) Dr. Thomas Martini (Ley alemana 25-7-1.957)
3) Dr. Alfred Steininger

(73) TITULAR (ES)

La misma solicitante

(74) REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBREGON

BAD ORIGINAL

*** PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS DEL TETRAFLUOR-
ETILENO EXTRUIBLES EN FORMA DE PASTAS***

Resumen Descriptivo

El invento se refiere a un procedimiento para la obten-
ción de polimerizados en dispersión modificados del tetrafluoroti-
lene mediante polimerización de tetrafluoroetileno en presencia
de catalizadores, agentes dispersantes y modificantes, eventual-
mente prepsado previamente una dispersión acuosa de siembra.

Es sabido que pueden obtenerse polimerizados del tetra-
fluoroetileno por dos métodos básicamente distintos: Por el proce-
dimiento de la polimerización en suspensión se obtienen polimeriza-
dos de grano grueso, con un tamaño medio de partícula de unas 20 μ
hasta aproximadamente 1000 μ , que una vez secos y molidos, o res-
pectivamente después de tratados para mejorar la fluidez en seco,
son apropiados para su transformación mediante prepsado y sinteri-
zación, o bien para la técnica de extrusión "Ram". Por el proce-
dimiento de la polimerización en dispersión, y empleando emulgen-
tes apropiados, se obtienen por otra parte dispersiones acuosas
estables de politetrafluoroetileno con un tamaño de partícula de
unas 0,05 a 0,6 μ , que son apropiadas en especial para fines de
impregnación y de recubrimiento. Mediante coagulación mecánica y
siguiente secado del polimerizado en dispersión precipitada, se pug-
den obtener polvos fluidos como la arena. Ahora bien, estos polvos

de politetrafluoretileno obtenidas a partir de la polimerización en dispersión no son apenas apropiadas para la llamada técnica de extrusión de pastas, en la que el polimerizado se masa por lo pronto con un lubricante líquido, por ejemplo, un hidrocarburo de alto punto de ebullición, y a continuación se extruye bajo presión a través de toberas. Esto se pone de manifiesto por el hecho de que a base de la falta de orientabilidad del material se observa una superficie áspera del producto extruido, así como la formación de nudos. Para conseguir un curso uniforme de la extrusión y eliminar las deficiencias mencionadas, hay que procurar obtener dispersiones, en las que las partículas dispersas posean a ser posible una forma aproximadamente esférica. Además es preciso rebajar la presión demasiado alta en la extrusión de la pasta del polimerizado en dispersión, adoptando para ello medidas especiales durante la polimerización, encaminadas a modificar el polimerizado.

Han sido descritos ya procedimientos que tienen como objeto el mejorar la aptitud de extrusión de polimerizados en dispersión del tetrafluoretileno en forma de pastas. Así, por ejemplo, se conoce por la patente estadounidense nº 3,086,941 un procedimiento, en el que la polimerización en dispersión del tetrafluoretileno se lleva a cabo preparando previamente una dispersión de sinter a partir del homopolimerizado de tetrafluoretileno. Las partículas en dispersión así obtenidas tienen no obstante una distribución indeseablemente amplia de los tamaños de grano. Para evitar este inconveniente se recomienda conforme a la patente

estadounidense nº 3.654,210 una dispersión previa de siembra consistente en copolimerizados en dispersión de preponderantemente tetrafluoretileno con fluorolefinas que contengan cloro, bromo yodo o hidrógeno, en especial con trifluorcloroetileno.

50 En los dos procedimientos citados se emplean sustancias de acción reguladora o respectivamente con propiedades terminadoras de cadena, no modificantes de la polimerización principal siguientes a la preparación de la siembra. Esto es en realidad una ventaja con respecto a la velocidad de la polimerización, puesto que
55 las adiciones modificantes tienen como consecuencia una reducción del rendimiento por espacio y tiempo, debido a su acción reguladora. Ahora bien, el inconveniente del citado procedimiento sin modificación en la polimerización principal, estriba en la viscosidad más alta en fusión de los polímeros así obtenidos, así como
60 una menor resistencia a la flexión alterna y menor transparencia, y asimismo una fragilidad más alta de los productos extruidos fabricados con ellos, por ejemplo, tubos o mangas. En los productos obtenidos empleando una dispersión previa de siembra a base de copolímeros, se observa además un aumento de la contracción
65 transversal en la sinterización, con lo que se influye desfavorablemente en la estabilidad dimensional, por ejemplo, en la producción de revestimientos de tubos.

 Por la patente estadounidense nº 3,142,865 se conoce un procedimiento para la obtención de polimerizados en dispersión
70 extruibles en forma de pastas, en el que al menos durante la últi

75 en parte de la polimerización del tetrafluoroetileno se agregan los
llamados agentes modificantes, tales como, por ejemplo, hidrógeno,
metanol o un perfluoroalqueno o un perfluoroalcohalqueno. Los po-
75 limerizados así obtenidos, y respectivamente los productos extrui-
dos de pasta producidos a base de ellos, poseen en realidad adem-
más de una mejor aptitud para la extrusión dentro de una amplia
gama de relaciones de reducción (es ésta la relación de superfi-
cies entre la sección transversal del preformado y la sección
transversal de la abertura de la tobera, relación que es importen-
80 te en la extrusión de pastas), también una viscosidad reducida en
fusión y una mayor transparencia y resistencia a la flexión alter-
na; ahora bien, también estos productos, al igual que los de los
procedimientos citados más arriba, adolecen de una serie de incon-
venientes, en especial respecto a sus propiedades como material
85 aislante para conductores eléctricos. En ensamblados de pared del-
gada de alambres resulta en el ensayo eléctrico de puntos defec-
tuosos un número relativamente alto de descargas disruptivas, de-
bidas a puntos defectuosos, en especial grietas en el aislamien-
to. Este número se multiplica y respectivamente origina la pre-
90 sencia de descargas disruptivas permanentes, cuando se pasa a re-
laciones de reducción más altas en la extrusión de pastas. Como es
necesario que tales puntos defectuosos sean extirpados de los con-
ductores aislados, origina ésto un acortamiento del largo de alam-
bre exento de defectos, y un alto porcentaje de desperdicio. Asimis-
95 mo se eleva el número de puntos eléctricos defectuosos cuando se

eleva la llamada relación de retirada. Se entiende como tal el cociente resultante de dividir la superficie de la sección transversal de la abertura de la tobera (restando la sección transversal del conductor metálico) por la superficie de la sección transversal del aislamiento no sinterizado. En la práctica es deseable desplazar esta relación de retirada a ser posible hacia valores más altos, de más de 1 : 1, ya que con ello se puede conseguir una superficie sustancialmente más lisa y un brillo mejorado de la superficie del ferro. Ahora bien, los productos obtenidos de acuerdo con el estado actual de la técnica no solamente presentan en toda la gama de la relación de retirada un marcado aumento de puntos eléctricos defectuosos, a la vez que una tendencia marcadamente creciente al elevarse la relación de retirada, sino que también su comportamiento todavía relativamente favorable con relación a estas propiedades está limitado a una gama muy estrecha de transformación con respecto a la relación de retirada. Ello obliga al elaborador a operar en condiciones lo más constantes posibles, lo que en la práctica resulta extraordinariamente difícil.

La menor transparencia de los productos elaborados empleando una dispersión previa de siembra, llega en muchos casos hasta un enturbiamiento del aislamiento de los conductores (el llamado efecto calcáreo), lo que especialmente en calentamientos de color se pone desagradablemente de manifiesto en una oscureción del color.

El invento se ha propuesto crear un polisinterizado en dis-

paración de tetrafluoroetileno con buenas propiedades de extrusión en forma de pasta, concediéndose una importancia especial a una propiedad mejorada en calidad de material aislante para conductores eléctricos.

125

De acuerdo con el invento se resuelve este problema por medio de un procedimiento para la obtención de polimerizados en dispersión modificados de tetrafluoroetileno en presencia de catalizadores usuales, agentes dispersantes y modificantes, así como eventualmente anticongulantes; así mismo eventualmente preparando

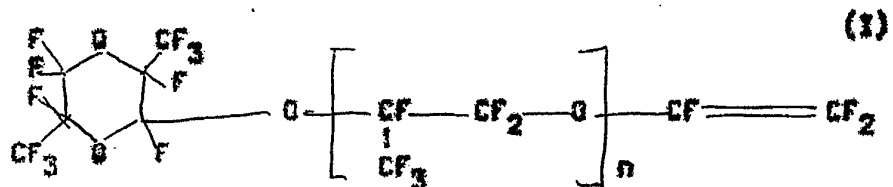
130

previamente una dispersión acuosa de alambre, consistente en partículas en dispersión de politetrafluoroetileno o de un copolímero de tetrafluoroetileno que contenga al menos 90% en peso de unidades de tetrafluoroetileno y un compuesto fluorolefínico, así como siguiente coagulación y secado de la dispersión obtenida, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que la polimerización del tetrafluoroetileno se lleva a cabo en presencia de

135

0,0005 a 1,5 % en peso (con relación al tetrafluoroetileno empleado, sin tener en cuenta una posible dispersión previa de alambre) de un éter vinílico perfluorado de la fórmula:

140

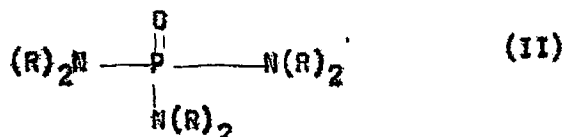


145

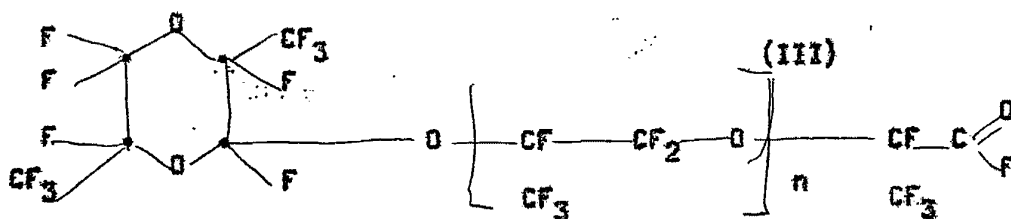
en la que n es igual a 0 hasta 4, ó de una mezcla de tales éteres vinílicos perfluorados, en calidad de agente modificante.

El invento se refiere asimismo a un polimerizado en dis-
persión modificado de tetrafluorostileno, que está caracterizado
por el hecho de haber sido obtenido por el procedimiento de acuerdo
con el invento, en presencia de 0,0005 a 1,5 % en peso (con rela-
ción al tetrafluorostileno empleado, sin tener en cuenta una dis-
persión previa de siembra) de un éter vinílico perfluorado de
la fórmula I precedente, siendo n = 0 a 4, o de una mezcla de
tales éteres vinílicos perfluorados, en calidad de agente modi-
ficante.

La obtención del éter vinílico perfluorado que se emplea
como agente modificador dentro del marco del procedimiento confor-
me al invento, tiene lugar haciendo reaccionar hexafluorpropeno-
óxido con una trietanolamina fosfórica de la fórmula.



en especial con tris-dimetilamina fosfórica, para formar un flug-
ruro ácido de la fórmula



Los mencionados fluoruros ácidos de la fórmula III se

hidrolizan entences para obtener los correspondientes ácidos fluor
carboxílicos; éstos se neutralizan con álcali, y las sales carbo
xílicas obtenidas se calientan a temperaturas de por encima de
150°C, transformándose con ello por vía pirrolítica en el corres
175 pondiente éter vinílico perfluorado de la fórmula I. La vía sinté
tica para estos éteres vinílicos perfluorados de la fórmula I ha
sido descrita en las solicitudes de patente alemanas P 24 34 992.6
(solicitud de patente alemana publicada no 2,434,992) y
P 25 17 357.3. Pueden emplearse también mezclas de tales éteres
180 vinílicos perfluorados de la fórmula I, en los que n tenga valo
res distintos. Preferentemente sirven como agentes modificantes
ésteres vinílicos perfluorados de la fórmula I con $n = 0$ ó 1 , o
mezclas de estos compuestos.

La parte de agente modificante que debe ser agregada
185 durante la polimerización en dispersión asciende a 0,0005 hasta
1,5 % en peso, con preferencia 0,01 hasta 1,0% en peso, con rela
ción al tetrafluoretileno empleado (sin tener en cuenta una posi
ble dispersión previa de alambre), indiferentemente de si la poli
merización en dispersión se lleva a cabo con o sin una dispersión
190 previa de alambre. El agente modificante se agrega preferentemen
te en su totalidad antes del comienzo de la polimerización, ver
tiéndose en el reactor. Ahora bien, se puede agregar también pos
teriormente en el curso de la polimerización, a saber, en el mo
mento en que no se ha alcanzado todavía una conversión del 70 %,
195 con preferencia de 40%. Asimismo se puede disponer previamente

parte de la cantidad necesaria de agente modificante, y agregar posteriormente la parte restante durante la polimerización. Eventualmente pueda tener lugar la adición de agente modificante de manera continua o en porciones a partir del comienzo de la polimerización en marcha, hasta una conversión del tetrafluoretileno de 70%, con preferencia hasta 40 %.

La polimerización en dispersión se efectúa bajo presiones usuales de 5 a 30, con preferencia de 8 a 16 atmósferas manométricas, así como a temperaturas de 10 a 72°C, con preferencia de 20 a 40°C. La polimerización en dispersión tiene lugar en presencia de catalizadores usuales, siendo preferibles sistemas redox, o sea, combinaciones a base de un compuesto peroxídico, tal como un peróxido orgánico o inorgánico, un perácido, un persulfato, perborato o percarbonato, con un componente reductor, tal como, por ejemplo, un bisulfito, tiosulfito, ditionito, un sulfito hidrogenado, sulfinato, o también un compuesto que proporcione una diamina, tal como ácido azodicarboxílico y sus sales, o azodicarboxilato. Son preferibles combinaciones de persulfato alcalino o amónico con bisulfitos alcalinos. En cualquier caso es condición que el catalizador empleado sea hidrosoluble, especialmente en la gama alcalina.

Asimismo se emplean los emulgentes usuales para la polimerización en dispersión del tetrafluoretileno, tales como, por ejemplo, los descritos en la patente estadounidense nº 2,559,752, y de los que a manera de ejemplo pueden ser citados los

sales alcalinas y amónicas de ácidos perfluorcarboxílicos de cadena más larga, ácidos ω -hidroperfluorcarboxílicos, ácidos clorofluorcarboxílicos, ácidos perfluordicarboxílicos, así como también ácidos perfluorsulfónicos y ácidos perfluorfosfónicos, Emulgentes preferidos dentro del marco del procedimiento conforme al invento son las sales amónicas del ácido perfluoroctánico y del ácido ω -hidroperfluoroctánico. A ser posible, no debe el emulgente empleado poseer propiedades tóxicas. Ahora bien, la polimerización en dispersión pueda efectuarse eventualmente en presencia de cantidades menores (0,0001 a 0,01, con preferencia 0,0005 a 0,01 % en peso, con relación al baño acuoso) de compuestos de acción reguladora, a la vez que el agente modificador mencionado, para el que se pueden citar, por ejemplo, hidrógeno, propano, cloroformo, tetracloruro de carbono o también metanol. Asimismo pueden estar presentes en la polimerización agentes anticoagulantes y respectivamente dispersantes-estabilizantes, tales como hidrocarburos parafinados de cadena larga, ceras parafinadas o los llamados aceites blancos, que deben estar líquidos en las condiciones de la polimerización. Igualmente se pueden emplear como estabilizadores de la dispersión éteres cíclicos, tales como el dioxano o el tetrahidrofureno, y asimismo polialcoholes o sus ésteres, tales como, por ejemplo, éteres alcohilfenolpoliglicólicos, por ejemplo, el éter nonilfenolpoliglicólico o el éter trileobutilfenolpoliglicólico, pero también ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, o polialcoholes de aminas grasas. Estos agentes estabilizantes han

sido descritos en la patente estadounidense nº 2.612.484 y en la patente alemana nº 1.720.738. Al mismo tiempo son apropiados también como estabilizadores de la dispersión polialcoholenglicoles tales como, por ejemplo, glicol dietilénico, trietilénico, dipropilénico, o tripropilénico, así como análogos más elevados y también glicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno. Se polimeriza hasta alcanzarse un contenido de sólidos de 10 a 40 % en peso, con preferencia de 15 a 30 % en peso.

La polimerización en dispersión del tetrafluoretileno en presencia del agente modificante empleado conforme al invento, describe más arriba, puede efectuarse sin adición de siembra. Ahora bien, de manera preferente se prepara previamente una dispersión-siembra de politetrafluoretileno o, de manera especialmente preferente, una dispersión-siembra a base de un copolímero del tetrafluoretileno con un compuesto fluorolefínico, que contenga al menos 90% en peso de unidades de tetrafluoretileno.

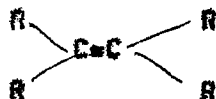
La preparación de esta dispersión-siembra puede efectuarse por los métodos usuales más arriba descritos de la polimerización en dispersión de fluorolefinas, con los mismos catalizadores y emulgentes mencionados más arriba, y bajo las mismas presiones y a las mismas temperaturas, si bien sin adición del agente modificante. En la preparación de una dispersión-siembra a base de politetrafluoretileno es necesaria la estabilización de la dispersión por medio de uno de los agentes estabilizantes citados más arriba, mientras que en la preparación de una dispersión-siem

bra previa a base de los copolímeros citados puede estar presente un agente estabilizante. La copolimerización en dispersión para una muestra de copolímero tiene lugar en principio del mismo modo. De los compuestos fluorolefínicos que puedan ser empleados a este particular en calidad de comonomeros, pueden ser citados en especial:

175

a) Fluoroalquenos de la fórmula

180



en la que

uno de los radicales R es igual a Fílor,

uno o 2 de los radicales R son H, Br, Cl ó J;

siendo el radical R restante o respectivamente los dos radicales

185

R restantes Fílor, un grupo perfluoroalcoholo o un grupo perfluoro-

alcoxi; los grupos alcoholos o alcoxi perfluorados citados po-

sean 1 a 4, con preferencia 1 a 2 átomos de carbono en la cade-

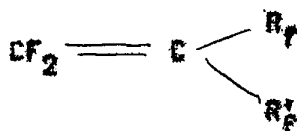
na ramificada o preferentemente recta; los grupos alcoholos o

alcoxi perfluorados pueden, caso de consistir en ellos dos radi-

190

cales R, ser iguales o diferentes dentro de los límites indicado;

b) Perfluoroalquenos de la fórmula



En la que R_p y R'_p son un radical alcoholo perfluorado con 1 a 4, con preferencia 1 a 2 átomos de carbono (ramificado o preferentemente de cadena recta), siendo R'_p ó bien igual a R_p , o bien distinto del mismo (con preferencia CF_3);

200

c) Perfluor-(alcoholivinil)-éter de la fórmula $CF_2=CF-OR_p$,

en la que R_p es un radical alcoholo perfluorado con 1 a 5, con preferencia 1 a 3 átomos de carbono (ramificado o preferente mente de cadena recta);

d) Eter vinílico perfluorado de la fórmula I citada más arriba;

205

e) Perfluor-(2-metilan-4-metil-1,3-dioxolano).

Además de los compuestos citados en d) y e), se citan a manera de ejemplo los siguientes de los comenúmeros de los gru pos a), b) y c): 1,2-difluoretileno, 1,1 y 1,2-diclorodifluoretileno, 1,1 y 1,2-dibromodifluoretileno, 1,1 y 1,2-diiododifluor 210 etileno, 1-cloro-1-bromodifluoretileno, 1-cloro-2-bromodifluor etileno, trifluorbrometileno, trifluoryodometileno, 1-cloro, 1-bromo y 1-yodo-2,2-difluoretileno, 1-cloro, 1-bromo y 1 yodo- 1,2-difluoretileno, 1H-pentafluorpropeno-(1), 2H-pentafluor propeno-(1), 1,1H y 1,2H-tetrafluorpropeno-(1), 1 y 2-cloropenta 215 fluorpropeno-(1), 1 y 2-bromopentafluorpropeno-(1), 1-yodopenta fluorpropeno-(1), 1,1 y 1,2-cloro o bromotetrafluorpropeno-(1), 1H y 2H-heptafluorbuteno-(1), 1,1H y 1,2H-hexafluorbuteno-(1), 2H-heptafluorbuteno-(2), 1H-heptafluorisobuteno-(1), y 2-cloro heptafluorbuteno-(1), 1-cloroheptafluorisobuteno-(1), 1H y 1-clo

rononafluorpenteno-(1), trifluorometil y pentafluoretil-1-fluor
-2,2-diclorovinil-éster, 1-trifluorometil y 1-tetrafluoretil-(2,2-
difluorvinil)-éster, perfluorbuteno-(1) y (2), perfluorisobutano,
perfluorpenteno-(1) y (2), perfluor-[2-metilbuten-(1)], [2-metil
225 buten-(2)] y [2-metilbuten-(3)], perfluor-(metilvinil)-, perfluor-
(etilvinil)-, perfluor-(butilvinil)-, perfluor-(isopropilvinil)- y
perfluor-(isobutilvinil)-éster.

Como comómeros preferentes, además del perfluor-
(2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano) ya indicado, pueden citarse:
230 Trifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, perfluorpropo-
no, perfluor-(propilvinil)-éster, así como, en calidad de comón-
mero especialmente preferente, trifluorocloroetileno. De manera
preferente pueden asimismo los éteres vinílicos perfluorados de
la fórmula I, en especial los dotados de un índice $n = 0$ ó 1 ,
235 o bien mezclas de estos éteres perfluorados, que se emplean en
la polimerización principal como agentes modificadores, ser uti-
lizados en la preparación de una dispersión-siembr a base de
copolímeros, en calidad de comómeros y en una proporción de
hasta 10% en peso.

240 La proporción de los compuestos fluorolefínicos en ca-
lidad de comómeros en la siembra de copolímeros (con relación
al copolímero en forma de sólido), debe ascender a 0,1 hasta 10%
en peso, con preferencia a 0,3 hasta 5% en peso. La parte res-
tante, complementada hasta 100%, consiste en unidades del tetra-
245 fluoroetileno. En principio pueden emplearse también dos o más

de los compuestos fluorolefínicos citados como comonomeros en la mezcla. La cantidad del tetrafluoretileno empleada en la polimerización por siembra se calcula de modo que las dispersiones de siembra obtenidas tengan un contenido de sólidos de 3 a 15, con preferencia de 5 a 12% ón peso.

El punto de transformación de la fase cristalina del sólido de uno de estos copolimerizados oscila entre 290 y 322°C, con preferencia entre 300 y 317°C. Estas dispersiones de siembra contienen preponderantemente partículas dispersas de forma esférica, uniformemente grandes, con un diámetro medio de 0,01 a 0,2, con preferencia de 0,03 a 0,15 μ .

La dispersión siembra así descrita se prepara previamente en la polimerización principal de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, a saber, en una cantidad tal, que el sólido de la siembra se encuentra en el sólido del ulterior polimerizado total en dispersión en una proporción de 0,5 a 15, con preferencia de 4 a 12 % en peso. La preparación de la siembra puede efectuarse de modo que la dispersión acuosa de siembra se vierte en el reactor junto con la solución acuosa del catalizador y de las sustancias auxiliares precisas para la polimerización principal, mientras que además se agrega al mismo tiempo el agente modificador, o bien se añade posteriormente de la manera descrita más arriba, y se introducen a presión en el reactor las cantidades necesarias de tetrafluoretileno gaseoso. Ahora bien, es posible también agregar ya en la polimerización por siembra las can

tidades de catalizador y además sustancias precisas para la polimerización principal, para una vez finalizada la polimerización en dispersión de la sifbra, proceder a una breve distensión intermedia, y proseguir después la polimerización principal, bajo adición de tetrafluoretileno y del agente modificante.

Tanto la polimerización en dispersión del medio de sifbra, como también la del proceso de la polimerización principal, deben efectuarse en forma neutra en un medio alcalino, es decir, en valores pH de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 8, con preferencia de 5 hasta 7. Para este fin se agregan al baño adicionalmente agentes alcalinos, tales como lejía sódica o potásica, y con preferencia una solución acuosa de amoníaco.

Las dispersiones modificadas de politetrafluoretileno obtenidas de este modo por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden coagularse por los procedimientos usuales y conocidos. Puede efectuarse ésto mediante coagulación mecánica, por ejemplo, con ayuda de un agitador muy revolucionado, o mediante pulverización bajo presión; igualmente pueden precipitarse las dispersiones, por ejemplo mediante la adición de ácidos o electrolitos. El secado del polvo húmedo así obtenido se efectúa a temperaturas de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 200°C, con preferencia a 50 hasta 180°C, en estufas de desecación estacionarias o con circulación de aire. La consecución de una presión de extrusión lo más baja posible en la extrusión de la pasta, se favorece cuando el secado se lleva a cabo a temperaturas bajas de

unos 40 a unos 800C, por la llamada técnica de leche fluidizado.

Los productos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento gozan de toda una serie de propiedades mejoradas de manera sorprendente. En la tabla I se muestra que, tanto en relaciones bajas de reducción, como también en relaciones altas de reducción, son claramente superiores en cuanto al número de puntos eléctricos defectuosos (descargas disruptivas por 1000 m de largo del conductor aislado), así como también en cuanto a la transparencia del aislamiento. Es de hacer observar a este respecto que los productos de comparación son prácticamente inservibles a la relación elevada de reducción de 2400 : 1. Así mismo muestra la tabla II que la gama de transformación está mejorada considerablemente con respecto a la relación de retirada. Mientras el producto obtenido conforme a la patente estadounidense nº 3.142.665 no proporciona resultados satisfactorios prácticamente nada más que en una gama muy pequeña ("ventana") de la relación de retirada, se ha reducido a un óptimo el número de puntos eléctricos defectuosos en el producto obtenido de acuerdo con el invento. La calidad de la transparencia varía poco en relaciones de retirada más altas. Por consiguiente, también la mejora del brillo superficial y de la lisura de superficie provocada generalmente mediante elevación de la relación de retirada puede ser agotada de manera mejor.

TABLE I

320 Frecuencia de descargas disruptivas y transparencia de conductores encamisados en relaciones de reducción distintas

Producto	Relación de reducción RV *	Relación de retirada **	Presión extr. atm. mm. mercurio	Descargas disruptivas 1000 m.	Transparencia del aislamiento
325 Ejemplo 15, Tabla 3, del procedimiento conforme el invento	1450 ± 1	1,26	550	0	1
330	2400 ± 1	1,275	770	3	1 -
Ejemplo 8 de la US 3 088 041	1450 ± 1	1,27	650	52	4
335	2400 ± 1	1,275	720	descarga continua	4-5
Ejemplo 27 de la US 3 654 210	1450 ± 1	1,27	650	0	3
340	2400 ± 1	1,275	800	descarga continua	4-5
Ejemplo 17 de la US 3 142 685	1450 ± 1	1,27	560	10	1
340	2400 ± 1	1,275	770	62	1-2

* El diámetro de la tobera encendió en la relación de reducción de 1450 ± 1 a 1,47 mm, y en la relación de reducción de 2400 ± 1, a 1,244 mm. Por relación de reducción se entiende en la extrusión de conductores eléctricos encamisados la relación de superficies

Sección transversal de perforado

sección transversal de abertura de la tobera - sección transversal del conductor

** Como relación de retirada se define el cociente resultante de dividir la sección transversal de la abertura de la tobera por el aislamiento sin entarizar. En el cálculo de la superficie de la

345

350

355 abertura de la tobera se deduce la superficie de la sección transversal del conductor.

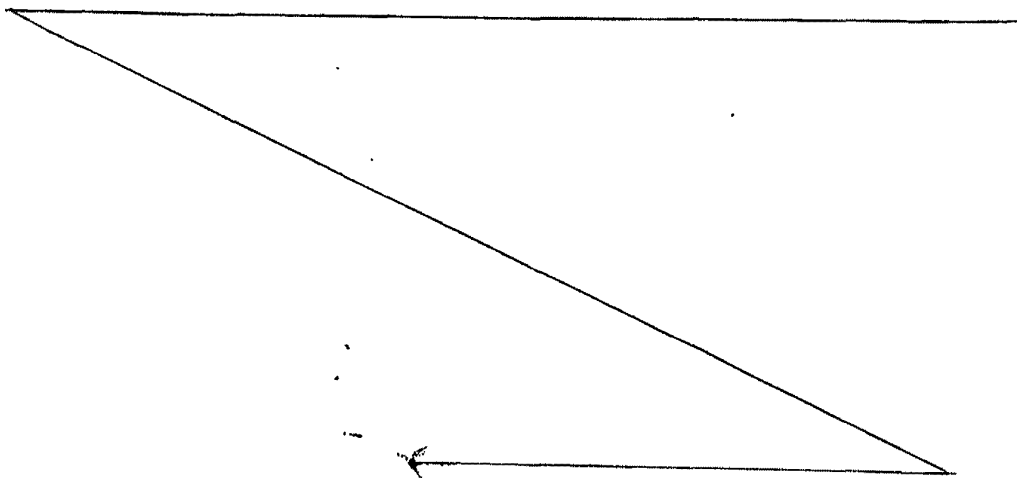
360 La extrusión de conductores eléctricos se llevó a cabo con una extrusora de alambre "Jennings", modelo 688 233-05. Se empleó cable de cobre plateado (capa de plata de 2μ) de siete conductores, conforme a la norma AWG no 22 (= American Wire Gauge con un diámetro total de conductor de 0,76 mm de diámetro. Como lubricante se empleó gasolina especial Shell, con una gama de ebullición de 100 a 125°C. La relación de lubricante con respecto a la mezcla total con el polimerizado en dispersión de PTFE (politetrafluoretileno) ascendió a 15% en peso. El preforma de polimerizado y lubricante precomprimido con una presión de 100 bar se introduce a este respecto en el cilindro de presión de la extrusora de cable, conduciéndose el conductor a través del mandril perforado, la conducción de cable y la tobera. A efectos de absorción del lubricante, el cable pasa seguidamente por un tramo de secado de 4 m de largo, así como finalmente por un tramo de sinterización de 6 m de largo, con temperaturas dispuestas de manera ascendente desde aproximadamente 200°C hasta 450°C, hasta llegar a un dispositivo de retirada, pudiendo ser variada la velocidad de retirada. Al mismo tiempo se provoca una elevación de la relación de retirada por el hecho de que a una velocidad constante del cable de 15 m/minuto, se reduce la velocidad de extrusión del polimerizado disminuyendo la velocidad de avance del ánulo (véase la tabla II). La elevación de la relación de reti-

365

370

375

380 reda tiene como consecuencia una reducción del espesor de la co-
pa aislante, y por consiguiente, una disminución del diámetro del
cable; El valor para la relación de retirada resulta del cocien-
te resultante de dividir la superficie de la sección transversal
de la abertura de la tobera (deducida la sección transversal del
395 conductor) por el aislamiento sin sinterizar. Detrás del dispo-
sitivo de retirada sigue el conductor aislado para pasar por el
aparato eléctrico buscador de defectos y llegar al dispositivo de
desarrollamiento. Como aparato eléctrico buscador de defectos
se utilizó un aparato de prueba de descargas disruptivas de la ca-
se Richter Dabring del Somborg), tipo HT 1. La prueba se realizó
400 con una tensión de ensayo de 3,5 kV (según la prescripción de
medida 0472 del VDE); así como con una frecuencia de 100 Hertz.
Se registró el número de descargas disruptivas por 1000 m de lar-
go del conductor encendido. El grueso del aislamiento sinterize-
do en la relación de retirada elegida en la tabla I ascendió a
395 250 μ , lo que corresponde a un diámetro de 1,25 mm del conductor
aislado, sinterizado.



T A B L A II

Procedimiento conforme a	Relación de retirada	Número de descargas disruptivas por 1.000 m	Transparencia del aislamiento.	
400	Ejemplo 16,	0	1	
	Tabla III, del	1	1	
	procedimiento	0	1	
	conforme al <u>in</u>	0	1	
	405	1,30	0	1
		1,33	0	1
		1,35	1	1 - 2
		1,38	0	- 2
		1,42	0	- 2
	410	1,43	1	2
415	Patente USA	3	1	
	Nº 3 142 665	5	1	
	Ejemplo 17	6	1	
		1	1	
		4	1	
		2	1 -	
		15	1 -	
		12	1 - 2	
		16	- 2	
	420	1,33	17	2
	1,36	descarga conti nua	2 - 3	
	1,42	descarga conti nua	- 3	

425 La relación de reducción fue en todos los casos de 1450 : 1 (diámetro de la tobera: 1,47 mm), y la velocidad del cable ascendió a 15 m/minutos.

La calidad de la transparencia de los aislamientos obtenidos se valora en las tablas I, II y IV por vía óptica, conforme a la escala siguiente:

430

Calificación 1: Aislamiento absolutamente claro. El conductor metálico se transluce en su color original.

435 Calificación 2: Aislamiento ligeramente enturbiado. No se aprecia ya el color original del conductor metálico.

440 Calificación 3: El aislamiento presenta puntas parcialmente recubiertas. El conductor metálico es todavía reconocible ópticamente. Enturbiamiento incrementado en general.

Calificación 4: Más de 50 % del aislamiento en estado recubierto. El conductor metálico es reconocible ya tan solo parcialmente.

445 Calificación 5: Aislamiento casi totalmente recubierto. El conductor metálico ya no es reconocible.

Los productos obtenidos por el procedimiento conforme al invento pueden ser transformados también por el procedimiento de la extrusión en forma de pasta en otras clases de perfiles, por ejemplo, tubos, revestimientos de tubos, manguas y similares, empleando para ello lubricantes. Después de absorbido el lubricante, se sinterizan tales perfiles de la manera usual. Otro tipo de transformación viene dado por la extrusión de barras no sinterizadas que, por ejemplo, con ayuda de una calandra, pueden ser laminadas en forma de bandas sin sinterizar. Estas 455 bandas pueden seguir estirándose para conseguir densidades rebajadas, y a continuación ser liberadas del lubricante mediante extracción, por ejemplo, con hidrocarburo clorado. Se emplean en calidad de mastic para juntas en robinetería, o bien para

460 aislamientos de cables confeccionados conforme a la técnica del
bobinado. Sinterizando estos productos en estado fijado, se pue-
den obtener membranas muy pesadas.

465 Los polimerizados en dispersión modificados de tetra-
fluoretileno obtenidos de acuerdo con el invento pueden mezclarse
con cargas usuales a efectos de mejorar sus propiedades mecá-
nicas o, eventualmente, también para disminuir la resistencia
de rozamiento. El entremezclado de las cargas puede tener lugar,
tanto en estado de dispersión, como también en estado coagulado
de polvo. Pueden agregarse cargas en hasta 50% en peso, con re-
lación a la mezcla total, con preferencia 5 a 30% en peso.

470 Son apropiadas toda clase de cargas no metálicas y metálicas,
granulosas y fibrosas. A manera de ejemplo pueden citarse: fi-
bras de vidrio, esenta, mica, grafito, negro de humo, dióxido
silíceo, si bien también metales pulverulentos, tales como co-
bre, aluminio, plata, o aleaciones, tales como bronce o latón.

475 Asimismo se pueden dotar los productos del procedimiento con-
forme al invento también con otras materias auxiliares, tales
como, por ejemplo, pigmentos o colorantes inorgánicos u orgáni-
cos, blanqueadores ópticos y similares, siempre que sean esta-
bles a la temperatura de sinterización, o que se haya previsto
480 un coples en estado no sinterizado.

Los productos así cargados pueden ser empleados para
la fabricación de los perfiles citados más arriba, tales como
tubos, mangas, cintas y similares, por ejemplo, para cables

485 Baeden. Cargas tales como, por ejemplo, óxido de bismuto, suman
tan el contraste radiológico en la fabricación de tubos flexibles
médicos para catéteres. Los polimerizados en dispersión de poli-
tetrafluoroetileno modificados conforme al invento pueden ser em-
pleados también en forma de sus dispersiones acuosas, eventual-
mente después de reconcentrados, para el recubrimiento de super-
490 ficies metálicas, o también para impregnar elementos porosos,
tales como, por ejemplo, filtros de fibra de vidrio o textiles.

Los ejemplos de la tabla III (n^o 1 a 27) servirán pa-
ra explicar la obtención de los productos de acuerdo con el pro-
cedimiento conforme al invento. En la tabla IV y la tabla V se
495 han registrado asimismo otras propiedades respecto a puntos
eléctricos defectuosos, transparencia, y para mangas extruidas.

En la polimerización conforme a la tabla III se pro-
cede en principio de la manera siguiente:

1. Etapas de siembra

500 El autoclave para la polimerización, de una capa-
cidad de 400 l, está esmaltado y equipado con un agitador de
ancla. Una vez vertido previamente en él el baño, que consis-
te en 120 l de agua decionizada, 5,3 c.c. de solución de
sulfato de cobre-(II) al 2 % de peso, así como en las canti-
505 dades indicadas en la tabla III, columna 2, de emulgente
(sal NH_4 del ácido perfluoracténico) y de solución de amonia-
co (en todos los casos solución en agua al 15 % en peso),
se agregan después de diversos lavados con nitrógeno en contr-

510 de una débil corriente de tetrafluoroetileno, de manera dosifi-
cada y en forma gaseosa las cantidades de monómeros (a excep-
ción de los ejemplos 26 y 27, siembra pura de politetrafluoreti-
leno) indicadas en la tabla III, columna 2. A continuación se
515 eleva la presión hasta 14 atmósferas manométricas mediante la
alimentación de tetrafluoroetileno, y se inicia la polimerización
agregando para ello 8 g de hidrosulfato sódico y 7,7 g de per-
sulfato amónico en soluciones acuosas, y agitando. Se polimeri-
za a una temperatura de 35°C, hasta alcanzarse un contenido de
sólido de 10% en peso.

2. Etapas de polimerización principal

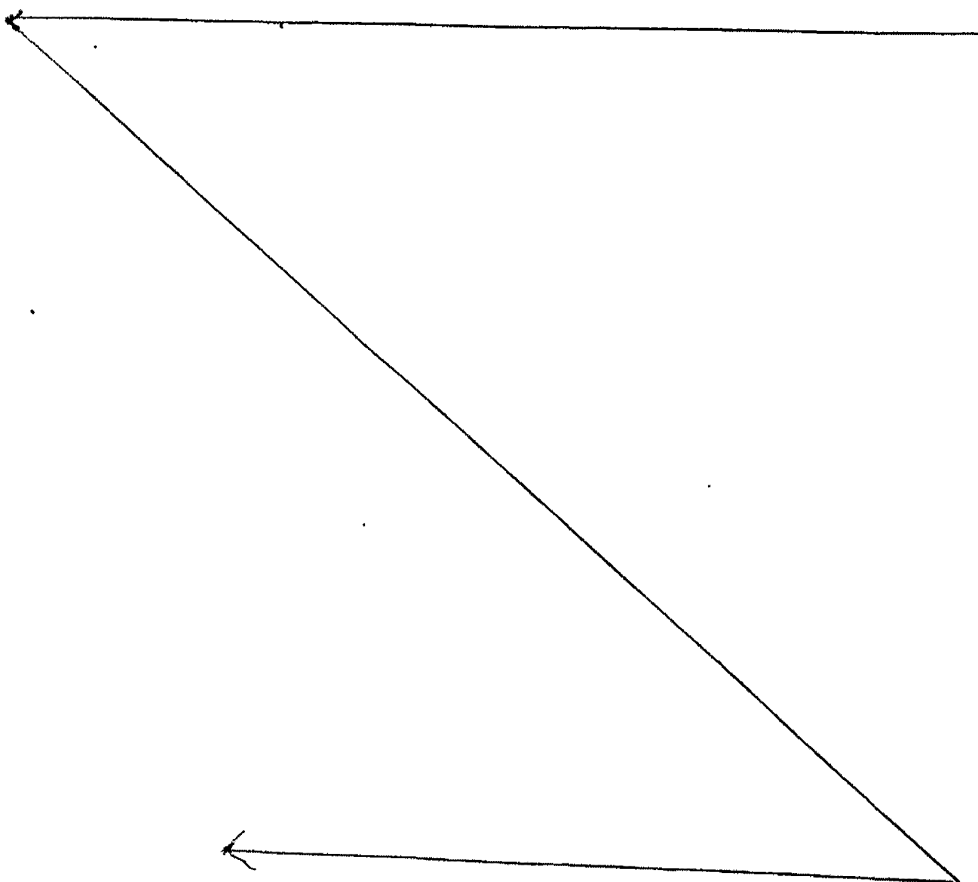
520 En un autoclave de polimerización de 400 l de capaci-
dad de vierta previamente un baño consistente en 210 l de agua
desionizada, 104 g de sal NH_4 del ácido perfluorotélico, 252
c.c. de amoníaco (al 10% en peso en agua), 5,3 c.c. de solución
de sulfato de cobre-(II) (al 2% en peso), así como las adiciones
525 indicadas en la tabla III, columna 3. Por dispersión de siembra
debe entenderse en cada caso la etapa de siembra obtenida se-
gún la línea correspondiente de la columna 2 (contenido de só-
lido: 10 % en peso).

530 Después de múltiples lavados con nitrógeno, y median-
te la alimentación de tetrafluoroetileno, se eleva la presión
hasta 14 atmósferas manométricas, y al mismo tiempo se agrega
la cantidad indicada en la tabla III, columna 3, de éter viní-
lico perfluorado de la fórmula I. Se calienta el baño a 28°C,

535 y se inicia la polimerización agregando 9,5 g de hidrosulfito
ácido y 14,7 g de persulfato amónico en soluciones acuosas, y
agitando.

3. Elaboración

540 En una caldera acaldata, equipada con agitador MIE
y de entrespeador de la corriente, se diluye la dispersión obte
nida hasta 10 % en peso de contenido de sólido, y se termina de
agitar a una temperatura de 20°C. Después de un triple lavado,
cada uno de ellos con 150 l de agua desionizada, se seca el pol
vo durante 20 horas a 110°C.



T A B L A III

Ejemplo	Etapa de siembra (vertida adicional y previamente en el autoclave, vease texto)	Etapa de polimerización principal (vertida adicional y previamente en el autoclave vease texto)
1	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	31,5 Kg de dispersión de siembra 6,68 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
2	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	31,5 kg de dispersión de siembra 27,8 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
3	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	47,3 kg de dispersión de siembra 77,5 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
4	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	44,0 kg de dispersión de siembra 83,4 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
5	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	37,8 g de dispersión de siembra 139 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
6	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	47,3 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
7	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	37,8 kg de dispersión de siembra 166,8 g de compo I (n = 0) 0,42 g de dietilenglicol
8	750 g de $CF_2 = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	18,85 kg de dispersión de siembra 166,8 g de compo I (n = 0) 0,42 g de dietilenglicol
9	750 g de $CF = CFC1$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	37,8 kg de dispersión de siembra 166 g de compo I (n = 0)

T A B L A III (continuación)

Ejemplo no	Etapo de siembra (vertida adicional y previaente en, el autoclave, vease texto)	Etapo de polimerización princi- pal (vertida adicional y previg- ante en el autoclave, vease tex- to)
10	750 g de $CF_2 = CFCI$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	37,8 kg de dispersión de siembra 278 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
11	750 g de $CF_2 = CFCI$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	37,8 kg de dispersión de siembra 556 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
12	750 g de $CF_2 = CFCI$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	37,8 kg de dispersión de siembra 77,8 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
13	750 g de $CF_2 = CFCI$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 77,8 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
14	750 g de $CF_2 = CFCI$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 100 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
15	750 g de $CF_2 = CFCI$ 152 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 96 c.c. de solución NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 4,2 g de dietilenglicol
16	232 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol
17	150 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 110 g de compo I (n = 0) 1,65 g de dietilenglicol

T A B L A III : (Continuación)

Ejemplo nº	Etapa de siembra (vertida adicional y previamente en el autoclave, véase texto)	Etapa de polimerización principal (vertida adicional y previamente en el autoclave, véase texto)
18	150 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 55 g de compo I (n = 0)
19	150 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 55 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol
20	150 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 110 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol
21	150 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	37,0 kg de dispersión de siembra 55 g de compo I (n = 0) 1,95 g de dietilenglicol
22	150 g de $CF_2 = CFCI$ 184 g $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol
23	450 g de $CF_3(CF_2)_2OCF = CF_2$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	44,1 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol
24	350 g de compo 2 (n = 0) 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	37,0 kg de dispersión de siembra 110 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol
25	450 g de $CF_2 = CR_2$ 184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3	31,5 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 2,1 kg de dietilenglicol
26	184 g de $CF_3(CF_2)_6COONH_4$ 116 c.c. de solución de NH_3 4,2 g de dioxano	44,1 kg de dispersión de siembra 155 g de compo I (n = 0) 2,1 g de dietilenglicol

T A B L A III

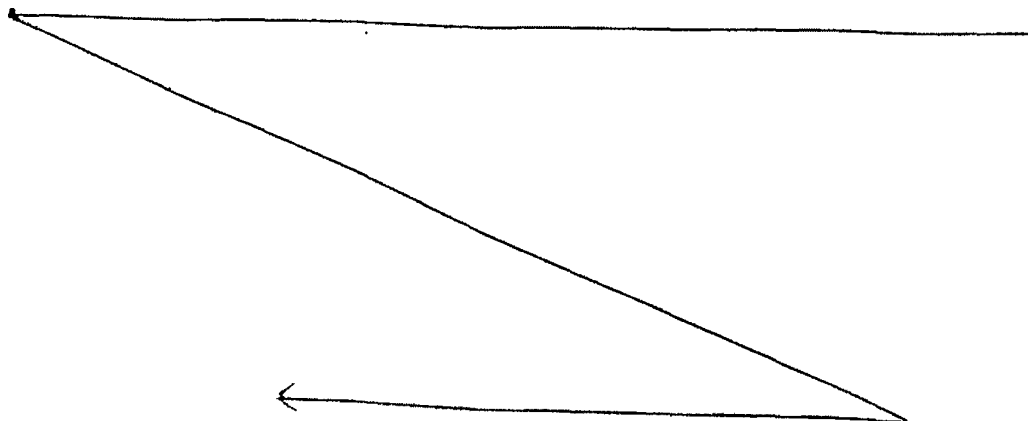
Ejemplo	Etapas de siembra (vertida adicional y previamente en el autoclave, véase texto)	Etapas de polimerización principal (vertida adicional y previamente en el autoclave, véase texto)
650	27	37,8 kg de dispersión de siembra
	184 g de $CF_3(CF_2)_6COOH$	100 g comp I (n = 0)
	116 c.c. de solución de NH_3	2,1 g dietilenglicol
655	4,2 g de dioxano	

T A B L A IV

Otros resultados de las pruebas de la extrusión del cable

Ejemplo nº	Presión de extrusión (bar)	Transparencia	Descargas dieléctricas por 1000 m	
660	1	580	1 -	3
	2	575	1 -	4
	3	635	1 -	2
	5	610	1 -	1
	6	565	1 -	2
665	10	580	1 - 2	2
	11	600	1	2
	13	530	1	0
	15	560	1 -	2
	16	550	1	0

670 Relación de reducciones: 1450 : 1, diámetro de la tubería 1,47 mm, Relación de retiradas 1,27



T A B L A V

Resultados de las pruebas de la extrusión de la manga

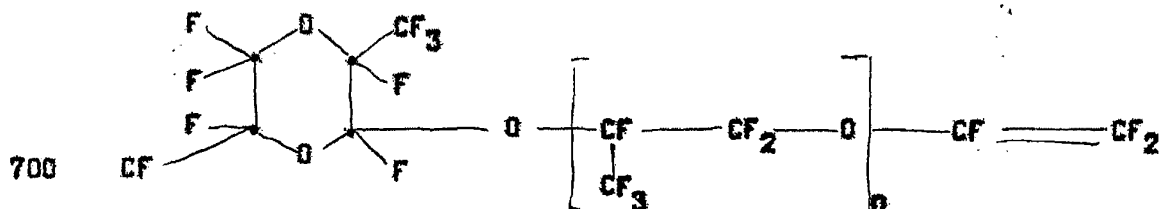
(Dimensión exterior de la manga: 14,6 mm ϕ Interior: 13,3 mm ϕ
 Relación de reducción: 90 : 1)

Ejemplo Nº	Resistencia a la rotura *)		Alargamiento de rotura **)		
	A lo largo	A lo ancho	A lo largo %	A lo ancho	
675	3	36,4	26,6	340	610
	6	29,3	26,4	300	620
680	16	31,4	27,1	370	600

*) Determinado conforme a la norma ASTM D1457 - 69T

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de polimerizados del tetrafluoretileno extruibles en forma de pastas, mediante polimerización de tetrafluoretileno en presencia de catalizadores usuales, agentes dispersantes y modificantes y, eventualmente, anticoagulantes, y asimismo preparando eventualmente con anterioridad una dispersión acuosa de siembra, consistente en partículas dispersas de politetrafluoretileno o de un copolímero a base de tetrafluoretileno y un compuesto fluorolefínico y que contenga al menos 90% en peso de unidades de politetrafluoretileno, así como mediante coagulación y secado siguientes, caracterizado porque la polimerización del tetrafluoretileno se lleva a cabo en presencia de 0,0005 a 1,5 % en peso (con relación al tetrafluoretileno empleado, sin tener en cuenta una eventual dispersión previa de siembra) de un éter vinílico perfluorado de la fórmula



siendo $n = 0$ hasta 4, o de una mezcla de estos ésteres vinílicos perfluorados, en calidad de agente modificante.

705 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente modificante se vierte en el reactor al comienzo de la polimerización, eventualmente junto con la dispersión de siembra.

710 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente modificante se vierte posteriormente en la polimerización en curso, en una conversión del tetrafluoroetileno de a lo sumo 70%.

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente modificante se agrega de manera continua o en porciones a partir del comienzo de la polimerización, hasta una conversión del tetrafluoroetileno de a lo sumo 70%.

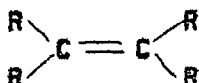
715 5). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las partículas dispersas de la dispersión de siembra empleada consisten en un copolímero con 90 a 99,9% en peso de unidades de tetrafluoroetileno y 0,1 a 10% en peso de unidades de un compuesto fluorolefínico.

720 6). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de compuestos fluorolefínicos

para la obtención del copolímero de siembra se emplean:

a) Fluoralquenos de la fórmula

725



en la que

uno de los radicales R es flúor,

uno o 2 de los radicales R son H, Br, Cl o yodo, mientras

que el radical restante o respectivamente los dos radicales

730

restantes son flúor, un grupo perfluoralcohilo o un grupo perfluoralcoxi (en cada caso con 4 átomos de carbono, con preferencia 1 a 2 átomos de carbono)

b) perfluoralquenos de las fórmulas

735



en las que R_f y R'_f es un radical alcohilo perfluorado con 1 a 4, preferentemente con 1 a 2 átomos de carbono, pudiendo R'_f ser igual que R_f o distinto del mismo;

740

c) perfluor (alcoholvinil)-éter de la fórmula $CF_2=CF-OR_f$,

en la que R_f es un radical alcohilo perfluorado con 1 a 5, preferentemente con 1 a 3 átomos de carbono;

d) éter vinílico perfluorado de la fórmula I citada más arriba,

ó

745

e) perfluor-(2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano).

7). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

1 a 4, caracterizado por vertarse previamente en el reactor una dispersión de siembra a base de partículas dispersas de politetrafluoretileno puro, preparandose la dispersión de siembra en presencia de un estabilizador de la dispersión.

750

8). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en el reactor se vierte previamente una dispersión de siembra con un contenido de sólido de 3 a 15% en peso.

755

9). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 8, caracterizado porque la dispersión de siembra se vierte en el reactor previamente en una parte de 0,5 a 15 % en peso de su sólido, con relación al polimerizado final.

760

10). Polimerizado en dispersión modificado de tetrafluoretileno, caracterizado por haber sido obtenido por el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9.

765

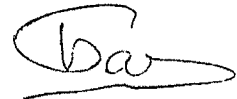
11). Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas, en especial aislamientos para conductores eléctricos, caracterizado porque se emplean los polimerizados en dispersión modificados de tetrafluoretileno de acuerdo con la reivindicación 10.

12). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS DEL TETRAFLUORETILENO EXTRUIBLES EN FORMA DE PASTAS";

Esta memoria

consta de 35 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 25 de Septiembre de 1.976

A handwritten signature in black ink, appearing to be the letters 'ba' enclosed in a circular flourish.