



| | | | |
|----|----|-----------------------|-----|
| ES | 11 | NUMERO | A 1 |
| | 21 | 452.082 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 2.10.76 | |

P.- 64.150

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 60 PRIORIDADES: | | |
| 91 NUMERO | 92 FECHA | 93 PAIS |
| 75/11701 | 4.10.75 | Holanda |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01J | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA DISPERSION ESTABLE DE PARTI CULAS DE RESINA DE POLI-HIDROCARBURO FLUORADO CARGADAS POSITIVA MENTE" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| AKZO N.V. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Ijssellaan 82, Arnhem, Holanda | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Kees Helle y Robert Cornelis Groot | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ | | |

1 La invención se refiere a una dispersión estable de partículas de poli(hidrocarburo fluorado) cargadas positivamente, y, si se desea, partículas de un material diferente, partículas de resina que tienen un tamaño medio
5 de menos de alrededor de 10 micras, dispersión que contiene un tensioactivo de hidrocarburo fluorado catiónico y un tensioactivo no iónico, y a un procedimiento para prepararla.

10 Se conoce una dispersión del tipo indicado por la Solicitud de Patente Holandesa 7.203.718.

15 La dispersión conocida tiene la desventaja de que, al cabo de algún tiempo, las partículas en suspensión en una disolución de un electrolito fuerte tienden a flocular. Aunque este fenómeno puede solucionarse en parte por agitación continua de la dispersión, al cabo de un tiempo aún es necesario dispersar de nuevo las partículas. Esta desventaja se pone aún más de manifiesto si la dispersión se guarda durante un largo tiempo. La presente invención proporciona una dispersión que ya no tiene los inconvenientes de las dispersiones conocidas.

20 La invención consiste en que, en una dispersión conocida del tipo indicado anteriormente

- 25 a) el compuesto tensioactivo no iónico es un compuesto de hidrocarburo fluorado,
b) la proporción entre el compuesto tensioactivo catiónico de hidrocarburo fluorado y el compuesto tensioactivo no iónico de hidrocarburo fluorado está entre 25:1 y 1:3,5,
30 c) la proporción total de los compuestos ten-

1 sioactivos de hidrocarburo fluorado es al
 menos de 3×10^{-3} mmoles por m^2 de área
 superficial de las partículas resinosas
 de poli(hidrocarburo fluorado).

5 Para la determinación del área superficial
 de las partículas puede usarse ventajosamente el método
 de adsorción de nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller (BET)
 normalizado en el Método Estándar Industrial Alemán DIN
 66132.

10 Hay que añadir que el empleo de un tensioacti-
 vo no iónico de hidrocarburo fluorado en la deposición, a
 partir de un baño de recubrimiento electrolítico, de un re-
 cubrimiento de metal que contiene partículas de resina de
 poli(hidrocarburo fluorado), es conocido en sí mismo por la
15 Memoria descriptiva de la Patente de los Estados Unidos n.^o
 3 787 294. Sin embargo, en esta Memoria descriptiva se in-
 dica que, en las condiciones de la electrolisis, el com-
 puesto no iónico de hidrocarburo fluorado muestra propieda-
 des catiónicas. No se hace mención alguna de las posibles
20 ventajas de la combinación de un compuesto tensioactivo ca-
 tiónico y un compuesto tensioactivo no iónico. Además, las
 proporciones de agente humectante usado por gramo de polí-
 mero en los ejemplos son absolutamente insuficientes para
 obtener una dispersión razonablemente estable.

25 Es evidente que una dispersión estable es un
 requisito previo en la deposición electrolítica de un re-
 cubrimiento metálico que contiene partículas resinosas fi-
 namente divididas.

30 También en la Memoria de la Patente de los Es-
 tados Unidos n.^o 3 677 907 se da una enumeración de un gran

1 número de tensoactivos de hidrocarburo fluorado de un com-
puesto del tipo no iónico. Pero los agentes humectantes
usados en los ejemplos son todos de tipo aniónico. Para
5 el empleo de una mezcla de tensoactivos de hidrocarburos
fluorados, tanto del tipo catiónico como no iónico, no se
hace sugerencia alguna, y menos aún de las proporciones
propuestas en la presente solicitud.

En la Memoria descriptiva de patente citada
sí se dice que pueden obtenerse resultados favorables por
10 uso paralelo de diversos tipos de compuestos tensoactivos.
Pero después sólo se cita el uso de un compuesto tensoac-
tivo de hidrocarburo fluorado en combinación con un com-
puesto tensoactivo del tipo de hidrocarburo usual.

El objeto del empleo del compuesto citado en
15 último lugar es que se extraen del baño impurezas orgáni-
cas tales como polvo, trazas de material de recubrimiento,
etc., en micelas, que de este modo se enmascaran. También
se emplea esta combinación en la Memoria descriptiva de la
Patente Holandesa nº 7203 718, citada en uno de los prime-
20 ros párrafos de la presente solicitud.

Aunque las dispersiones según la invención
tienen propiedades inesperadamente buenas, se ha encontra-
do sin embargo que, en algunos casos, la estabilidad de las
dispersiones no es completamente satisfactoria.

25 Por esta razón, la invención proporciona una
dispersión en la que la proporción total de tensoactivos
de hidrocarburo fluorado está en el intervalo de desde
 $6 \cdot 10^{-3}$ a $12 \cdot 10^{-3}$ mmoles por m^2 de área superficial de las
partículas. Como este último intervalo hace posible que
30 la estabilidad de las dispersiones sea excepcionalmente al-

1 ta, es particularmente ventajosa para aplicaciones industriales.

El uso de más de $12 \cdot 10^{-3}$ mmoles de compuestos tensioactivos de hidrocarburo fluorado por m^2 de partículas resinosas de poli(hidrocarburo fluorado) no conduce en general a ninguna ventaja adicional. Además, habría que tener entonces en cuenta el factor coste: porque el precio de los tensioactivos de hidrocarburo fluorado por unidad de peso es múltiple del de las partículas resinosas de poli(hidrocarburo fluorado) a incluir.

La proporción de tensioactivos no iónicos ha de estar estrictamente entre los límites indicados. Si los tensioactivos catiónicos y no iónico están en una proporción molar superior a 25:1, la calidad de la dispersión disminuye rápidamente al nivel en que tiene lugar la aglomeración. También tiene lugar la aglomeración a una proporción molar menor de 1:3,5, como resultado de lo cual, y por la menor carga sobre las partículas, se reduce muchísimo el grado en que están incluídas.

Hay que añadir que dicha proporción se aplica exclusivamente a compuestos tensioactivos de hidrocarburo fluorado. En algunos casos puede ser ventajoso añadir también a la dispersión un compuesto tensioactivo no iónico que no contiene flúor, para que las impurezas orgánicas que no contienen flúor, o raramente lo contienen, puedan reunirse en micelas y de este modo enmascararse.

Con este fin pueden usarse productos de condensación de octilfenol y óxido de etileno (comercializados por Rohm & Haas con la marca de fábrica de "Triton X-100"), de nonilfenol y óxido de etileno (conocidos con las marcas

1 de fábrica de NOP 9 y Kyolox NO 90 y comercializados por
Servo and Akzo Chemie, respectivamente) y de alcohol laurí
lico y óxido de etileno. Las cantidades a usar de los mis-
5 mos dependen muchísimo de las impurezas orgánicas conte-
nidas en la dispersión. Para un experto en la técnica no
será difícil elegir, para cada caso particular, la propor-
ción más favorable, que generalmente está en el intervalo
de desde 0,005 a 1 por ciento del peso de la dispersión.

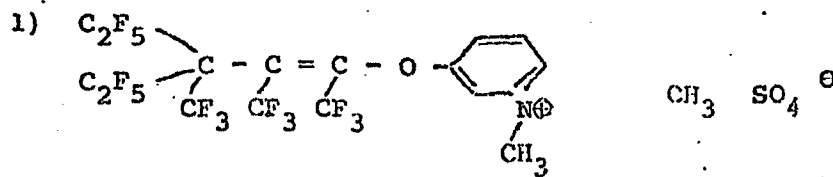
En algunos casos puede ser deseable que, ade-
10 más de las partículas resinosas de poli(hidrocarburo fluo-
rado), se incorporen en la dispersión según la invención
partículas de otros polímeros de materiales inorgánicos
tales como diamante, carborundum, Al_2O_3 , SiO_2 , pigmentos,
etc. En estos casos puede ser ventajosa la posterior adi-
15 ción de un compuesto tensioactivo catiónico que no contie-
ne flúor, en combinación o no con un compuesto no iónico
del mismo tipo. En cuanto a las cantidades a usar de los
mismos, pueden emplearse los mismos criterios empleados an-
teriormente para los compuestos de hidrocarburo fluorado.
20 Sin embargo, la proporción molar de no iónico a catiónico
es mucho menos crítica en este caso. Lo mismo puede decir-
se en cuanto a las cantidades totales a emplear.

Se ha encontrado que siempre se obtienen muy
buenos resultados si la cantidad molar de compuestos ten-
25 sioactivos de hidrocarburo fluorado no iónicos es de alre-
deor de 17 a 36 por ciento de la cantidad molar total de
compuestos tensioactivos de hidrocarburo fluorado usados
para la dispersión de las partículas. Generalmente se ob-
tienen resultados óptimos si la cantidad molar de compues-
30 tos no iónicos de hidrocarburo fluorado es de alrededor de

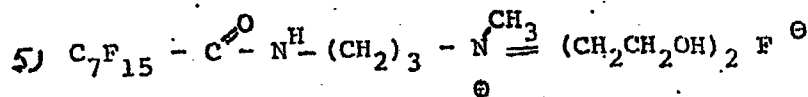
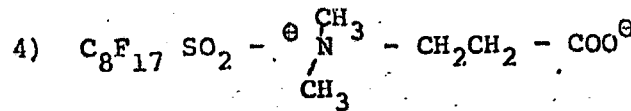
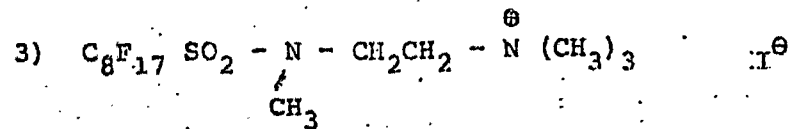
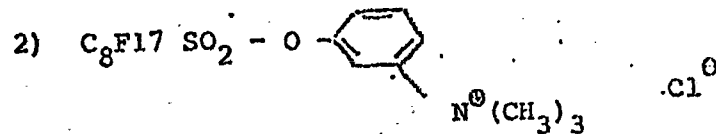
1 26 por ciento de la cantidad molar total de compuesto ten-
sioactivo de hidrocarburo fluorado usada para la dispersión
de las partículas. Por compuestos tensioactivos catiónicos
de hidrocarburo fluorado ha de entenderse aquí cualquier
5 compuesto tensioactivo simple o compuesto que tiene enla-
ces flúor-carbono (enlaces C-F) y que es capaz de dar una
carga positiva a las "partículas de resina de hidrocarburo
fluorado en la dispersión.

Se prefiere usar compuestos perfluorados que
10 tengan un grupo de amonio cuaternario. Son compuestos ten-
sioactivos catiónicos adecuados del tipo simple los descri-
tos en la Memoria de la Patente Británica nº 1.424.617.
Los compuestos tensioactivos compuestos del tipo de hidro-
carburo fluorado se preparan preferiblemente in situ ver-
15 tiendo una dispersión cargada negativamente de partículas
de resina de hidrocarburo fluorado, humectadas con un com-
puesto tensioactivo de hidrocarburo fluorado aniónico, en
una disolución acuosa, agitada suavemente, de un compuesto
tensioactivo catiónico. Este compuesto no necesita ser del
20 tipo de hidrocarburo fluorado. Ha de estar presente en
un exceso molar con relación al compuesto aniónico usado
para la dispersión de las partículas de hidrocarburo fluora-
do.

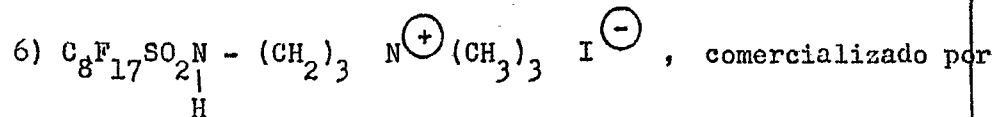
Se prefiere usar una proporción molar superior
25 a 3. Se describen ejemplos de dispersiones catiónicas de
partículas de resina de hidrocarburo fluorado, en, por ejem-
plo, la Memoria descriptiva de la Patente Británica nº
1 388 479. Algunos ejemplos de compuestos tensioactivos
catiónicos de hidrocarburo fluorado adecuados, del tipo
30 simple, son:



que está comercializado por ICI con la marca de fábrica de Monflor 71,



comercializado por Hoechst con la marca de fábrica de Hoechst S 1872.



Minnesota Mining & Manufacturing Company con la marca de fábrica de FC 134.

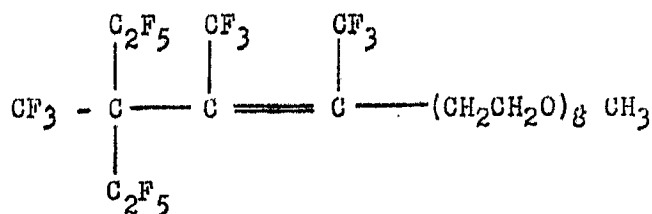
En cuanto al anión, generalmente se prefiere usar, en lugar del ión I^{\ominus} , aniones conocidos como más inertes químicamente. Como ejemplos de tales aniones pueden citarse el Cl^{\ominus} , SO_4^{2-} ó CH_3SO_4^- .

1 El compuesto de 4) es de hecho anfótero, pero
 tiene propiedades catiónicas en condiciones adecuadas, ta-
 les como un bajo pH (por ej. 4). De los compuestos antes
 citados se ha encontrado que dan resultados más satisfac-
 5 torios los agentes humectantes que tienen una cadena de
 hidrocarburo fluorado recta.

Los compuestos tensioactivos no iónicos de
 hidrocarburo fluorado usados en las dispersiones según la
 invención son, por regla general, compuestos perfluorados
 10 de polioxietileno.

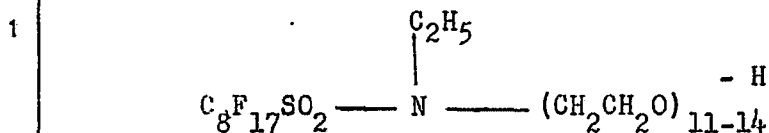
ICI comercializa, con la marca de fábrica
 de Monflor 52, un compuesto tensioactivo adecuado de hi-
 drocarburo fluorado, disponible en el comercio, con pro-
 piedades no iónicas.

15 Este compuesto se caracteriza por tener la
 fórmula estructural siguiente:



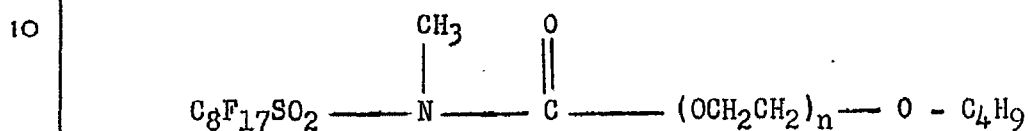
20 Una desventaja de este compuesto es la ca-
 dena de hidrocarburo fluorado no lineal, que es causa de que
 se una menos fácilmente a las partículas de resina de po-
 25 li(hidrocarburo fluorado).

Para eliminar este inconveniente, la in-
 vención proporciona un procedimiento en el que, como agen-
 te humectante no iónico que contiene hidrocarburo fluorado,
 se usa un compuesto que tiene la fórmula estructural si-
 30 guiente:

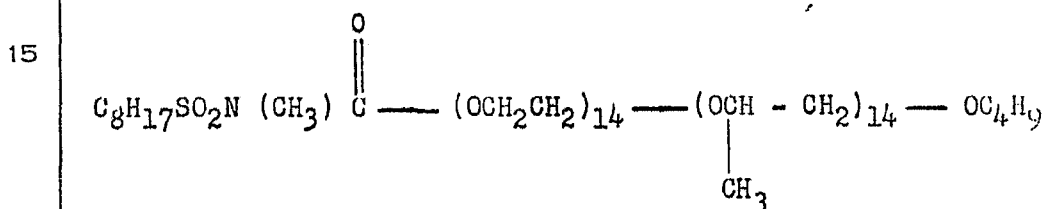


donde C_8F_{17} representa una cadena recta. Este último agente humectante citado es comercializado por Minnesota Mining & Manufacturing Company con la marca de fábrica de FC 170.

Otros ejemplos de compuestos tensioactivos no iónicos de hidrocarburo fluorado que pueden usarse en la dispersión según la invención son:



donde $n = 3$ a 20 , y en promedio alrededor de 6 ; y



El número de grupos de óxido de etileno de los compuestos tensioactivos no iónicos de hidrocarburo fluorado que pueden usarse ventajosamente según la invención es de al menos 2 , y en general es no superior a 18 .

Naturalmente, las propiedades hidrófilas del compuesto tensioactivo no iónico de hidrocarburo fluorado pueden obtenerse también usando grupos distintos de los derivados de óxido de etileno. Como ejemplos de estos grupos pueden citarse el poli(óxido de propileno), la pentaeritrita y la poliglicerina.

Como ejemplos de resinas de poli(hidrocarburos fluorados) que pueden usarse ventajosamente en la dispersión según

1 la invención pueden citarse el politetrafluoroetileno,
polihexafluoropropileno, policlorotrifluoroetileno, poli(fluo
ruro de vinilideno), copolímero de tetrafluoroetileno-hexa
5 fluoropropileno, elastómeros de fluorosilicio, polifluoro
anilina, copolímero de tetrafluoroetileno-trifluoronitroso
metano, y fluoruro de grafito.

En todos estos compuestos, las propiedades
pueden variarse incorporando sustancias tales como pimen-
tos, colorantes, compuestos químicos solubles, compuestos
10 con grupos terminales reactivos rematados o no, inhibido-
res y agentes dispersantes.

La presente invención proporciona también
un procedimiento para preparar una dispersión estable de
partículas de resina de poli(hidrocarburo fluorado) carga-
15 das positivamente, y, si se desea, de partículas de un ma-
terial diferente, partículas de resina que tienen un tama-
ño medio de menos de aproximadamente 10 micras, incorporan-
do en ellas un tensioactivo catiónico de hidrocarburo fluo
rado y un tensioactivo no iónico, caracterizado porque:

- 20 a) como compuesto tensioactivo no iónico se
usa un compuesto de hidrocarburo fluorado,
b) la proporción molar entre el compuesto
tensioactivo catiónico y el compuesto
tensioactivo no iónico de hidrocarburo
25 fluorado se elige entre 25:1 y 1:3,5,
c) la cantidad total de compuestos tensioac-
tivos de hidrocarburo fluorado es al me-
nos de 3×10^{-3} mmoles por m^2 de área
superficial de las partículas de poli(hi-
drocarburo fluorado).
- 30

1 Las dispersiones de partículas de resina de
poli(hidrocarburo fluorado) según la invención se caracte-
rizan esencialmente por sus cargas positivas y su alta es-
tabilidad. Su estabilidad es al menos tan alta como la de
5 las dispersiones con partículas cargadas negativamente es-
tabilizadas con un tensioactivo no iónico del tipo de hi-
drocarburo. No son propensas a la coagulación causada,
por ejemplo, por agitación o vibraciones, y son estables
a temperatura ambiente, durante varios años. No necesi-
10 tan agitarse periódicamente para evitar una sedimentación
demasiado elevada. Un precipitado, si es que se forma, pue-
de redispersarse fácilmente por simple agitación. Incluso
la adición de electrolitos no hace que coagulen. Esta úl-
tima característica, combinada con su carga positiva, las
15 hace extraordinariamente adecuadas para uso en procedimien-
tos de recubrimiento electrolítico tal como el descrito en
la Memoria de la Patente Británica nº 1.424.617.

También pueden usarse en formulaciones de re-
cubrimiento tales como las descritas en la Memoria de Pa-
20 tente de los EE.UU. nº 3.692.727.

Otros usos industriales de las dispersiones
según la presente invención son la fabricación de aislado-
res eléctricos y correas transportadoras. Otra aplicación
interesante es la impregnación, con las dispersiones de la
25 presente invención, de capas de recubrimiento porosas.

En la preparación de las dispersiones según
la presente invención pueden emplearse métodos conocidos
en las técnicas de preparación de pinturas y pigmentos.
Tal preparación se efectúa preferiblemente de modo que una
30 parte de un compuesto de poli(hidrocarburo fluorado) en

1 polvo se mezcla con 1 ó más partes de agua, seguido de la
inclusión en ella de sucesivamente los compuestos tensio-
activos, y mezclado vigoroso. Las suspensiones pueden di-
5 luirse hasta la concentración deseada usando agua o una di-
solución de un electrolito.

La invención se describe ahora en los ejem-
plos que siguen, que son realizaciones de la invención,
con fines ilustrativos y no limitativos.

En los ejemplos se emplean dos tipos de pol-
10 vos de politetrafluoroetileno, comercializados por ICI con
las marcas de fábrica de FLUON L 169 y FLUON L 170. Además,
se usa una dispersión de copolímero de tetrafluoroetileno-
hexafluoropropileno en agua, comercializada por DuPont con
la marca de fábrica de FEP 120. El Fluon L 170 es frágil
15 y está presente principalmente en forma de aglomerados. La
distribución del tamaño de partículas depende del método
de dispersión usado.

Empleando, por ejemplo, una técnica de aná-
lisis por sedimentación descrita por H. E. Rose en "La
20 medida del tamaño de partícula en polvos muy finos", Lon-
dres (1953), puede determinarse qué tanto por ciento de
partículas hay aún presente en forma de aglomerados. Hay
que advertir que la distribución del tamaño de partículas
depende también de la cantidad de electrolito contenida
25 en el líquido del baño.

Todas las medidas se realizaron en disolu-
ciones que contenían 2% en peso de partículas.

En la preparación de la dispersión de
PTFE, 1 parte en volumen de PTFE en dos partes de agua se
30 agitaron durante 20 minutos con un agitador "turrax" de

1 alta velocidad. La velocidad del agitador "turrax" era
de 10.000 revoluciones por minuto. En la preparación de
proporciones mayores de dispersión de PTFE (unos kilogra-
mos de PTFE) se usó un agitador Silverson del tipo TEFG
5 (1,0 CV) que tenía una velocidad de 3.000 r.p.m.

Para las suspensiones preparadas en estas
condiciones, se encontró que el área superficial especí-
fica, determinada por el método de adsorción de nitrógeno
según la norma DIN 66132, concordaba bien con el área su-
10 perfi- cial específica calculada a partir del tamaño de par-
tícula medido con un análisis por sedimentación.

A un diámetro medio medido de alrededor de
0,3 micras, se encontró que el área superficial específi-
ca era de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fluon L 170), mientras que a un diáme-
15 tro medio medido de > 5 micras (Fluon L 169), se encontró
que el área superficial específica era de menos de $0,5$
 m^2/g .

En la tabla siguiente se muestra que estos
valores concuerdan bien con los calculados, suponiendo que
20 el PTFE consta de esferas no porosas.

| <u>diámetro de partícula, en</u> | <u>área superficial calculada</u> |
|----------------------------------|--|
| <u>micras</u> | <u>en m^2/g</u> |
| 0,1 | 28,6 |
| 0,2 | 14,3 |
| 25 0,3 | 9,5 |
| 0,5 | 5,3 |
| 1,0 | 2,9 |
| 2,0 | 1,4 |
| 3,0 | 1,0 |
| 30 5,0 | 0,5 |

(cont.)

| <u>diámetro de partícula, en</u> | <u>área superficial calculada</u> |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| <u>micras</u> | <u>en m²/g</u> |
| 10,0 | 0,3 |

En los ejemplos se emplean principalmente los tensioactivos de hidrocarburo fluorado antedichos, FC 134 y FC 170, comercializados por M.H.M.

En la conversión de las cantidades en peso usadas a las cantidades en moles se supuso que el grado de pureza de los tensioactivos anteriores era de alrededor de 85 por ciento y 70 por ciento en peso, respectivamente.

Ejemplo I (comparación)

Con un agitador "turrax" de alta velocidad, 100 g de PTFE (Fluon L 170) se agitaron durante 20 minutos en 100 ml de agua a la que se habían añadido 4 g (6,5 mmol) de un agente humectante catiónico (FC 134). El contenido se llevó después a un baño de níquel de Watt de 5 l de la composición siguiente:

| <u>sustancia</u> | <u>g/l</u> |
|---|------------|
| Ni SO ₄ · 6 H ₂ O | 190 |
| Ni Cl ₂ · 6 H ₂ O | 90 |
| H ₃ B O ₃ | 30 |

Durante la electrolisis (alrededor de 1 hora a 40°C y una densidad de corriente de 2 A/dm²), el baño tuvo que agitarse continuamente para impedir que depositase el PTFE.

Ejemplo II

Se repitió el experimento del ejemplo I, se

1 modo que en la preparación de la suspensión de PTFE también
se usó 1 g (1,35 mmoles) de un compuesto tensioactivo no
iónico de hidrocarburo fluorado (FC 170). En este caso, el
tanto por ciento de no iónico era de alrededor de 17 moles
5 por ciento, y en conjunto había presentes $5,5 \text{ mg/m}^2$, ó
bien $8,7 \times 10^{-3} \text{ mmoles/m}^2$, de compuesto tensioactivo.

Se observó que era completamente innecesaria la
agitación del baño para impedir que depositara la suspen-
sión.

10 Ejemplo III

Se repitió el experimento del Ejemplo II, de mo-
do que para la preparación de la suspensión de PTFE sólo
se emplearon 250 mg (0,34 moles) de FC 170 y 4750 mg (7,7
moles) de FC 134 (proporción molar de agente humectante ca-
15 tiónico a agente humectante no iónico, 23:1).

En conjunto había presentes $5,5 \text{ mg/m}^2$ de compues-
to tensioactivo. La estabilidad de la suspensión era con-
siderablemente menor que la de la suspensión preparada en el
Ejemplo II.

20 Ejemplo IV

Se repitió el experimento del Ejemplo II, de modo
que, para la preparación de la suspensión, se usaron 4 g
(5,4 mmoles) de FC 170 y 1 g (1,6 mmoles) de FC 134 (pro-
porción molar agente humectante catiónico a no iónico,
25 1:3,4).

La suspensión resultante era estable, pero tenía
cierta tendencia a aglomerarse después de reposar durante
una noche.

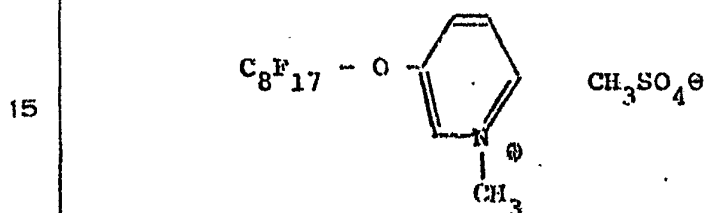
Ejemplo V

30 Se repitió el experimento del Ejemplo I, de modo

1 que se usó el Fluon L 169 B, más grueso. Este se humectó
 con 450 mg de FC 134 y 150 mg de FC 170 (alrededor de 20
 moles por ciento de no iónico). La dispersión resultante
 no mostró tendencia alguna a aglomerar, pero las partícu-
 5 las relativamente gruesas precipitaron lentamente.

Ejemplo VI

Con un agitador "turrax" de alta velocidad, 100
 g de PTFE (Fluon L 170) se agitaron durante 20 minutos en
 10 100 ml de agua, a la que se habían añadido 4,2 g (6,5 mmoles)
 de un agente humectante catiónico de la siguiente fórmula
 estructural



20 Como agente tensioactivo no iónico se usó 1 g de FC 170
 (1,35 mmoles).

El contenido se llevó después a un baño de
 níquel de Watt de la composición siguiente:

| | <u>g/l</u> |
|--|------------------|
| NiSO ₄ · 6H ₂ O | 215 |
| 25 NiCl ₂ · 6H ₂ O | 70 |
| H ₃ BO ₃ | 30 |
| PTFE (Fluon L 170) | 40 |
| Tensioactivo catiónico de hidrocarburo fluo- 30 rado | 1,7 (2,6 mmoles) |

1

(cont.)

g/l

FC 170

0,4 (0,54 mmoles)

5

El pH de la disolución de electrolito fuerte así preparada era de 4,5.

Se observó que era completamente innecesaria la agitación del baño para evitar la precipitación.

Ejemplo VII

10

En este ejemplo se muestra que, en lugar de los compuestos tensioactivos catiónicos simples del tipo de hidrocarburo fluorado empleados en los ejemplos anteriores, pueden usarse, según la invención, tensioactivos del tipo de hidrocarburo fluorado obtenidos invirtiendo la polaridad de un tensioactivo aniónico de hidrocarburo fluorado.

15

Se prepararon dos baños de níquel de Watt que tenían la composición siguiente:

20

| | <u>g/l</u> |
|---|------------|
| Ni SO ₄ · 6H ₂ O | 240 |
| Ni Cl ₂ · 6 H ₂ O | 60 |
| H ₃ BO ₃ | 30 |
| pH | 4,7 |
| temperatura | 40°C |

25

En ambos baños el ánodo era un electrodo de níquel de forma de placa, y el cátodo estaba formado por un tubo de acero inoxidable.

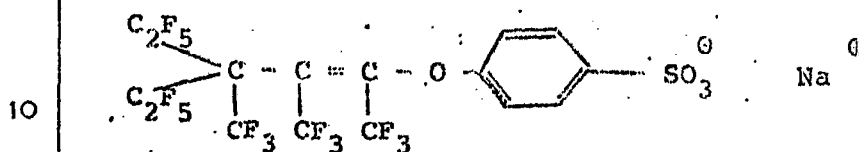
Ambos baños contenían una dispersión de PTFE cargado positivamente (alrededor de 50 g/l) (Fluon L 170).

30

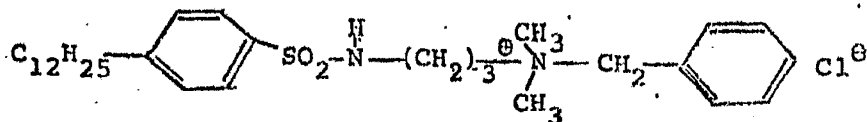
En ambos casos la dispersión cargada positivamente se ob-

1 tuvo invirtiendo la polaridad de una dispersión que conte-
 nía 50 g por litro de PTFE, humectada con un tensioactivo
 aniónico de hidrocarburo fluorado (6 g de una disolución
 al 30%), comercializado por ICI con la marca de fábrica
 5 de Monflor 31.

La estructura del Monflor 31 corresponde a la
 fórmula estructural siguiente:



15 Para invertir la polaridad se usó una diso-
 lución acuosa que contenía 6 g/l de un tensioactivo catióni-
 co de la fórmula siguiente:



25 La proporción molar del tensioactivo catiónico al tensioac-
 tivo aniónico era de alrededor de 4.

Una vez llevada la dispersión así preparada
 a un baño de niquelado de Watt de la composición antedicha,
 25 el baño tuvo que agitarse continuamente para impedir que
 sedimentase el PTFE.

30 Como el área superficial especificada antes
 del Fluon L 170 era de 9 m²/g, el tensioactivo aniónico
 de hidrocarburo fluorado estaba presente en una cantidad
 de 5,9 x 10⁻³ mmoles/m².

1 Teniendo en cuenta la anterior definición de
tensioactivos catiónicos de hidrocarburo fluorado, puede
decirse que, después de invertir su polaridad, estaban pre-
sentes también en una cantidad de $5,9 \times 10^{-3}$ mmoles/m².

5 El experimento se repitió usando una segunda
dispersión de PTFE (Fluon L 170) cuya polaridad se invirtió
del mismo modo. Sin embargo, a esta dispersión se le ha-
bían añadido 750 mg del tensioactivo no iónico de hidrocar-
buro fluorado antes citado, FC 170, por 50 g de PTFE. Esto
10 corresponde a una cantidad de alrededor de 2,2 mmoles/m².
De modo que el tanto por ciento molar del tensioactivo no
iónico de hidrocarburo fluorado era de alrededor de 27 por
ciento de la cantidad molar total de tensioactivos de hidro-
carburo fluorado presentes.

15 Se encontró completamente innecesario el agi-
tar el baño para evitar la precipitación.

Ejemplo VIII

20 100 ml de dispersión acuosa de copolímero de
tetrafluoroetileno-hexafluoro-propileno, comercializada
por Du Pont con la marca de fábrica de FEP 120, se centri-
fugaron a 6000 r.p.m. durante 30 minutos.

25 Se decantó la capa de líquido transparente
que sobrenadaba. En una bandeja de porcelana, el FEP se
extrajo con 200 ml de metanol hirviendo durante aproxima-
damente media hora. Una vez decantado el metanol, el pol-
vo obtenido se secó durante la noche a 40°C. Con ayuda de
un ultra agitador "turrax", 42 g de FEP en polvo se disper-
saron en agua con 35 mg de FC 134 y 15 mg de FC 170 por
30 gramo de FEP. El área superficial específica del FEP era

1 de 9 m²/g.

Al mezclarla con 2 l de baño de níquelado de watt, la dispersión permanecía estable, incluso después de evaporado el baño a su concentración original.

5

“
- REIVINDICACIONES -

10

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

15
20
25
30

1ª.- Un procedimiento para preparar una dispersión estable de partículas de resina de poli-hidrocarburo fluorado cargadas positivamente, y, si se desea, partículas de un material diferente, partículas de resina que tienen un tamaño medio de menos de aproximadamente 10 micras, incorporando en ella un tensioactivo de hidrocarburo fluorado catiónico y un tensioactivo no iónico, caracterizado porque a) se usa, como compuesto tensioactivo no iónico, un compuesto de hidrocarburo fluorado, b) se elige la proporción molar entre el compuesto tensioactivo catiónico y el compuesto de hidrocarburo fluorado tensioactivo no iónico entre 25:1 y 1:3,5, c) la can

1 tidad total de compuesto de hidrocarburo fluorado tensio-
activo es de al menos 3×10^{-3} mmoles por m^2 de área su-
perficial de las partículas de poli(hidrocarburo fluorado).

5 2^a.- Un procedimiento según la reivindicación
1^a, caracterizado porque la cantidad molar total de los
compuestos de hidrocarburo fluorado tensioactivos está en-
tre 6.10^{-3} y 12.10^{-3} mmoles por m^2 del área superficial
de las partículas de resina.

10 3^a.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1^a ó 2^a, caracterizado porque la cantidad molar de
compuesto de hidrocarburo fluorado tensioactivo no iónico
es de alrededor del 17 al 36% de la cantidad molar total
de compuestos de hidrocarburo fluorado tensioactivos usa-
dos para la dispersión de las partículas de resina.

15 4^a.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1^a ó 2^a, caracterizado porque la cantidad molar de
compuestos de hidrocarburo fluorado no iónicos es de alre-
dedor del 26 por ciento de la cantidad molar total de
compuestos de hidrocarburo fluorado tensioactivos usados
20 para la dispersión de las partículas de resina.

25 5^a.- Un procedimiento según una o más de
las reivindicaciones 1^a a 4^a anteriores, caracterizado
porque, como agente humectante que contiene compuesto de
hidrocarburo fluorado no iónico, se usa un agente que sa-
tisface la fórmula estructural siguiente:

$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2 - \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11-14} - \overset{-\text{H}}{\text{H}}$$

representa un hidrocarburo fluorado de cadena recta.

6^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA

~~30~~

1 DISPOSICION ESTABLE DE PARTICULAS DE RESINA DE POLI-HIDRO-
CARBURO FLUORADO CARGADAS POSITIVAMENTE.

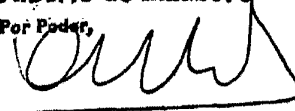
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veintitrés hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29.OCT.1976

P.A.

10 **Alberto de Elizaburu**
Por Poder,




15

20

25

30


ib.