



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 351**

51 Int. Cl.:  
**C08J 3/12** (2006.01)  
**F26B 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07700387 .9**  
96 Fecha de presentación : **16.01.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1987086**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2008**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales en polvo de fluoropolímero.**

30 Prioridad: **16.01.2006 GB 0600823**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.05.2011**

73 Titular/es: **WHITFORD LIMITED**  
**10 Christleton Court, Manor Park**  
**Cheshire WA7 1ST, GB**

72 Inventor/es: **Coates, Michael;**  
**Whitlow, Robert, Iain y**  
**Anderson, Terry**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 351 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de materiales en polvo de fluoropolímero

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la preparación de materiales en polvo de fluoropolímero.

5 Los fluoropolímeros son polímeros de cadena larga que comprenden principalmente unidades repetidoras lineales etilénicas en las que algunos o todos los átomos de hidrógeno se sustituyen por flúor. Los ejemplos incluyen Poli(tetrafluoretileno), Éter perfluorometil vinílico (MFA), Etileno propileno fluorado (FEP), Perflúor alcoxi (PFA), Poli(clorotrifluoroetileno) y Poli(vinilfluoruro). Se encuentran entre los polímeros más químicamente inertes de todos y se caracterizan por una resistencia inusual a los ácidos, bases y disolventes. Excepcionalmente, tienen bajas propiedades friccionales y tienen la habilidad de soportar extremos de temperaturas. Por consiguiente, los fluoropolímeros se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones en las que la resistencia a medios extremos es necesaria. Las aplicaciones actuales incluyen la formación de tuberías y materiales de embalaje dentro de plantas químicas, equipamiento semiconductor, piezas de automóviles y revestimiento estructural.

10 Hay diversos procedimientos de aplicación, uno de los cuales requiere la forma en polvo del fluoropolímero. Aquí, el fluoropolímero se aplica típicamente a una superficie mediante pulverización electroestática del polvo. Los usos incluyen el revestimiento de los utensilios de cocina domésticos para incrementar sus propiedades antiadherentes y su resistencia a la abrasión, y el revestimiento de piezas de automóviles para incrementar su resistencia al desgaste ambiental.

15 En la actualidad, se usan dos procedimientos para producir la forma en polvo de un fluoropolímero. Los procedimientos de secado por pulverización comprenden el bombeo de una dispersión acuosa del fluoropolímero introducida en un sistema de atomización, generalmente localizado en la parte superior de la cámara de secado. El líquido se atomiza en una corriente de gas calentado para evaporar el agua y producir un polvo seco. Este procedimiento tiene diversas limitaciones. El requisito de que la dispersión acuosa se bombea en el sistema de atomización limita el uso de este proceso a materiales bombeables, y los aglomerados secados por la pulverización se unen estrechamente y resisten a la posterior desaglomeración. Además, solamente pueden procesarse materiales no fibrilables, ya que la atomización puede dar como resultado la fibrilización del fluoropolímero, dando como resultado un material "malvavisco" intratable que es difícil de manipular.

20 Un procedimiento alternativo implica la coagulación de partículas en una dispersión acuosa. La coagulación se facilita mediante el uso de una elevada fuerza cortante, la adición de ácidos o la adición de agentes gelificantes y el posterior tratamiento con un líquido orgánico inmiscible con el agua. Las partículas coaguladas pueden separarse del líquido residual mediante filtración y a continuación se secan, típicamente usando secadores de bandeja, cinturón o de ráfaga. Los gránulos coagulados normalmente se cementan para facilitar su manipulación. Sin embargo, la formación de aglomeraciones da como resultado un tamaño de partícula que es demasiado grande para su uso en técnicas convencionales de aplicación de aerosol en polvo. La molienda, tradicionalmente usada para ajustar la distribución del tamaño de partícula, puede causar fibrilación de las partículas, para producir un material intratable que es difícil de manipular. El material cementado también produce una densa aglomeración que resiste a la posterior desaglomeración.

25 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de materiales en polvo de fluoropolímero en los que las partículas de fluoropolímero no se aglomeren densamente, y en los que el material en polvo pueda producirse a partir de una suspensión líquida de las partículas sólidas de fluoropolímero, que bajo circunstancias normales no serían bombeables debido a su naturaleza fibrilable.

30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de materiales en polvo de fluoropolímero, comprendiendo el procedimiento la congelación de una suspensión de las partículas sólidas de fluoropolímero en una carga líquida y, posteriormente, la separación de las partículas de fluoropolímero por medio de sublimación de la carga congelada para producir el polvo seco.

35 El procedimiento es particularmente adecuado para el procesamiento de los siguientes polímeros Poli(tetrafluoretileno), Éter perfluorometil vinílico (MFA), Etileno propileno fluorado (FEP), Perflúor alcoxi (PFA).

40 Preferentemente, los materiales en polvo de fluoropolímero tienen un tamaño de partícula que es lo suficientemente pequeño como para permitir su aplicación mediante técnicas convencionales de aplicación de aerosol en polvo. Las sustancias aglomeradas (con un tamaño de partícula primaria de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$ ) producidas pueden tener un diámetro medio de desde 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferentemente desde 20 a 30  $\mu\text{m}$ .

45 Preferentemente, la suspensión de las partículas sólidas de fluoropolímero en una carga líquida se congela en un congelador a una temperatura inferior a 0 °C. Más preferentemente, la suspensión se congela a una temperatura en el orden de -60 °C a -20 °C. Típicamente, la congelación podría completarse en 6 horas a 24 horas.

50 Preferentemente, la suspensión de las partículas sólidas de fluoropolímero en una carga líquida se vierte, se coloca con una pala o, de lo contrario, se transfiere a una bandeja antes de su congelación. Preferentemente, la bandeja

que contiene la suspensión de las partículas sólidas de fluoropolímero se coloca a continuación en el congelador y se congela dentro de la bandeja.

5 La carga líquida con base de agua con o sin surfactante y con o sin disolventes formadores de puentes (disolventes orgánicos usados para ayudar a la dispersión/disolución de resinas adicionales). Si se usan los disolventes formadores de puentes, deberían estar en concentraciones suficientemente bajas y tener puntos de fusión suficientemente altos como para que la congelación no se inhiba.

10 Preferentemente, la sublimación se realiza usando presión subatmosférica o un vacío. El uso de una presión reducida provoca la sublimación de la carga de un estado congelado directamente a un estado gaseoso, evitando la transición de sólido a líquido y de líquido a gas. Preferentemente, la presión reducida se crea por medio de una bomba de vacío. Preferentemente, la presión reducida está en el orden de 0,01 atm a 0,99 atm, más preferentemente 0,04 atm a 0,08 atm. Típicamente, la sublimación podría completarse en 12 horas a 48 horas.

15 Para algunos fluoropolímeros, el procedimiento se realiza a una temperatura que en la práctica está por debajo de la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de un polímero es la temperatura a la que cambia de una forma vítrea a una forma elástica. El valor medido de  $T_g$  dependerá del peso molecular del polímero, su historia y edad térmica y de la velocidad de calentamiento y enfriamiento. Los valores típicos son PTFE aproximadamente 130 °C, PFA aproximadamente 75 °C, FEP aproximadamente -208 °C, PVDF aproximadamente -45 °C.

20 La temperatura se controla para ayudar al proceso de sublimación y evitar la fusión de la carga líquida. Es una coincidencia beneficiosa que estos controles también mantengan temperaturas inferiores a los valores  $T_g$  para algunos de los materiales listados. Por lo tanto, el procedimiento puede realizarse a una temperatura ambiente. Como alternativa, el procedimiento puede realizarse a una temperatura superior a la temperatura ambiente, con el fin de reducir el tiempo invertido para completar el proceso.

25 Las partículas de fluoropolímero pueden modificarse antes de congelarse, después de que la sublimación haya ocurrido o en cualquier punto durante el proceso de la presente invención. Tales modificaciones incluyen la adición de cargas, la molienda o la irradiación del fluoropolímero. La adición de cargas se realiza antes del secado para mejorar la estabilidad de la mezcla; la molienda podría realizarse después del secado.

La irradiación del fluoropolímero se realizaría después de la molienda para ayudar al control de tamaño de la partícula.

30 La adición de cargas en la etapa líquida permite que las partículas de carga se dispersen eficientemente entre las partículas de fluoropolímero, impartiendo de este modo propiedades deseables al revestimiento en polvo finalizado. La molienda o irradiación posterior de los materiales de fluoropolímeros secados por congelación también pueden mejorar su idoneidad como materiales de revestimiento en polvo.

35 Las cargas comprenden aquellas sustancias que mejoran o modifican las características físicas específicas del fluoropolímero. Por ejemplo, las cargas pueden alterar el color, las características de adhesión, la dureza o la resistencia a la corrosión del fluoropolímero. Los ejemplos de cargas incluyen pigmentos estables a temperatura, aglutinantes, gotas de cristal, polvo de bronce y tungsteno. Otras cargas específicas incluyen carburo de silicio, sulfuro de polifenileno (PPS), fosfato de cinc, poliamida imida (PAI), Poliéter imida (PEI), poli-éter-éter-cetona (PEEK) y otros polímeros de ingeniería.

40 El procedimiento puede comprender adicionalmente la molienda de las partículas de fluoropolímero. La molienda ajusta la distribución del tamaño de la partícula, por ejemplo reduciendo el tamaño medio de la partícula para producir un polvo más fino. Típicamente, la molienda se realizaría convencionalmente en un molino de espigas o molino de reacción.

45 El procedimiento comprende adicionalmente la irradiación de las partículas de fluoropolímero, típicamente como un polvo pero alternativamente en la suspensión. La irradiación ajusta las características de fundición del fluoropolímero, por ejemplo para bajar las temperaturas de fundición/temperaturas de transición vítrea e incrementar el índice de fluidez.

50 El procedimiento de la presente invención no da como resultado la aglomeración estrecha de las partículas, sino que en su lugar produce un polvo fino, que es adecuado para su uso en técnicas convencionales de aplicación de aerosol en polvo o para la redispersión en medio acuoso o líquido. El polvo desmenuzable puede separarse fácilmente para la modificación del tamaño de la partícula.

55 El procedimiento de la invención puede realizarse a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero, a diferencia de los procesos conocidos que implican el secado con pulverización y coagulación, que requieren temperaturas bien superiores a 100 °C. El uso de temperatura ambiente permite una mayor eficiencia de energía, mientras que el uso de temperaturas que son superiores a la temperatura ambiente, pero inferiores a la temperatura de transición vítrea, puede usarse para incrementar la velocidad con la que la sublimación procede. Las temperaturas superiores a la temperatura ambiente también pueden usarse para ayudar al secado secundario, para

eliminar cualquier resto de señal de carga líquida.

5 El procedimiento de la invención puede usarse para preparar materiales en polvo de fluoropolímero a partir de fluoropolímeros que son bien fibrilables o no fibrilables. Los materiales fibrilables son aquellos que forman fibras cuando se exponen a una fuerza cortante. Los procedimientos conocidos, que implican secado con pulverización y coagulación, exponen a las partículas sólidas de fluoropolímero a fuerzas cortantes, que pueden dar como resultado la producción de un material intratable. La presente invención no implica fuerzas cortantes en ninguna fase y, por lo tanto, es adecuado para su uso en fluoropolímeros fibrilables.

10 El procedimiento de la invención puede usarse para preparar un material en polvo de fluoropolímero a partir de una suspensión bombeable o no bombeable de las partículas sólidas de fluoropolímero en una carga líquida. La suspensión puede ser no bombeable debido a la elevada viscosidad o la sensibilidad al corte y los ejemplos incluyen PTFE o PFA inestable, dispersiones de MFA y FEP. El procedimiento no implica ninguna etapa en la que la suspensión deba bombearse. En su lugar, la suspensión puede verterse o colocarse con pala en la bandeja para su congelación, y el sólido, el bloque congelado, puede transferirse a una cámara de vacío.

15 La invención puede realizarse en la práctica de varias maneras y ahora se describirán varias realizaciones a modo de ejemplo.

### **Descripción General**

20 En un proceso típico, se forma un fluoropolímero (modificado o no modificado) con un tamaño de partícula de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  en una dispersión en agua mediante mezcla, opcionalmente con un surfactante y/o disolvente formador de puentes, dependiendo de la naturaleza del polímero. La dispersión se vierte en bandejas, típicamente a una profundidad de 1 a 1,5 cm. Las bandejas cargadas se congelan a continuación a una temperatura entre -60 y -20  $^{\circ}\text{C}$ . Cuando se congelan, las bandejas se cargan en una cámara de vacío y la presión se reduce a desde 0,01 a 0,99 atmósferas, más típicamente 0.04-0.08 atm. La sublimación de la carga líquida tiene lugar bajo estas condiciones. Puede aplicarse un calentamiento adicional para ayudar al proceso de sublimación mientras se evita la fusión del material de carga congelado y para ayudar al secado secundario.

25 Las posteriores etapas del proceso pueden incluir la molienda, irradiación y compactación para modificar las propiedades del polvo y adaptarse a requisitos específicos.

A continuación se exponen las dispersiones específicas hechas y tratadas como se describe:

### **Fluoropolímeros**

30 Dispersión de PFA en agua con un contenido de sólidos de 23-27% en peso e índice de fluidez de 7,2 g/10 min medido a 372  $^{\circ}\text{C}$ .

Dispersión de FEP en agua con un contenido de sólidos de 23-27% en peso e índice de fluidez de 6,5 g/10 min medido a 372  $^{\circ}\text{C}$ .

Dispersión de MFA en agua con un contenido de sólidos de 28-32% en peso e índice de fluidez de 5,4 g/10 min medido a 372  $^{\circ}\text{C}$ .

35 Dispersión de PTFE en agua con un contenido de sólidos de 30-60% en peso e índice de fluidez de 1-10 g/min medido a 372  $^{\circ}\text{C}$ .

### **Otros Componentes**

Otros componentes que pueden incluirse en las dispersiones mencionadas incluyen:

40 Carburo de Silicio, tamaño medio de partícula de 3  $\mu\text{m}$  disponible en CARBOREX.

Sulfuro de polifenileno (PPS) disponible en RYTON.

Pigmento de óxido de Hierro Rojo 120 disponible en BAYFEROX.

Pigmento de Ocre PK 6075 disponible en FERRO.

Pigmento de mineral negro 34E23 disponible en JOHNSON.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento de preparación de un material en polvo de fluoropolímero modificado, caracterizado por las etapas de congelación de una suspensión de partículas sólidas de fluoropolímero y una o más cargas en una carga líquida con base de agua, y sublimación de la carga congelada para dejar el fluoropolímero modificado como un polvo seco.
2. Un procedimiento como el reivindicado en la Reivindicación 1, **caracterizado en que** la sublimación se consigue por medio de una presión subatmosférica.
3. Un procedimiento como el reivindicado en la Reivindicación 2, **caracterizado en que** la presión reducida está en un orden de 0,01 a 0,99 atm.
- 10 4. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la sublimación se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero.
5. Un procedimiento como el reivindicado en la Reivindicación 4, **caracterizado en que** la sublimación se realiza a temperatura ambiente.
- 15 6. Un procedimiento como el reivindicado en la Reivindicación 5, **caracterizado en que** la sublimación se realiza a una temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero.
7. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la suspensión de las partículas sólidas del fluoropolímero y la carga en una carga líquida se congela a una temperatura en el orden de -60 °C a -20 °C.
- 20 8. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la suspensión de las partículas sólidas del fluoropolímero y la carga en una carga líquida se congela en bandejas.
9. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** la carga comprende pigmentos y/o aglutinantes.
10. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** las partículas sólidas de fluoropolímero se modifican además mediante molienda y/o irradiación.
- 25 11. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el fluoropolímero es fibrilable y/o no bombeable.