



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 279**

51 Int. Cl.:
C09D 127/12 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99912626 .1**
96 Fecha de presentación : **17.03.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1064335**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2001**

54 Título: **Uso de partículas de múltiples componentes de fluoropolímero y aglutinante polimérico no disperso resistente a altas temperaturas como revestimientos.**

30 Prioridad: **18.03.1998 US 78503 P**
16.03.1999 US 270922

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.06.2011

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Brothers, Paul, Douglas;**
Kerbow, Dewey, Lynn y
McKeen, Laurence, W.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 279 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

Uso de partículas de múltiples componentes de fluoropolímero y aglutinante polimérico no disperso resistente a altas temperaturas como revestimientos.

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere al campo de las composiciones que contienen fluoropolímero y aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas usado para revestir superficies metálicas, incluyendo el uso como imprimación en sistemas de revestimiento de múltiples capas.

Antecedentes de la invención

- 10 Las resinas fluoropoliméricas, y especialmente las resinas de perfluoropolímero, son conocidas por sus bajas energías de superficie y propiedades antiadherentes, y resistencia térmica y química. Estas composiciones fluoropoliméricas no se adhieren a otros materiales, especialmente a materiales diferentes, con cualquier grado práctico de resistencia a la adherencia.

- 15 Algunos termoplásticos resistentes a altas temperaturas, tales como poliamida imida, sulfuro de poliarileno y poliéter sulfona, han encontrado uso como aglutinantes poliméricos en formulaciones de revestimientos fluoropoliméricos. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.230.961 (de Tannenbaum) y 5.093.403 (de Rau et al.). Sin embargo, en revestimientos de polvo seco, tal como los descritos en la patente de EE.UU. 5.093.403, las dimensiones de partículas de los componentes de formulación, se determinan mediante trituración y limitan la homogeneidad de los revestimientos fabricados a partir de las mezclas. Dichas mezclas también muestran separación durante el transporte, procesamiento y recuperación de polvo residual. Cuando se usa una mezcla en polvo para pulverización electrostática, los componentes de la mezcla tienden a separarse. La separación puede producir una composición de revestimiento en polvo variable, cuando el polvo es pulverizado sobre un sustrato. Otro problema notable que surge en el revestimiento por pulverización electrostática es cuando el polvo pulverizado no se adhiere al sustrato objetivo, que se conoce como "sobrepulverización". La separación en la sobrepulverización impide el reciclo directo a la operación de pulverización.

- 25 Sigue siendo necesario encontrar composiciones fluoropoliméricas fabricables en masa fundida con aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas, en las que los componentes proporcionen una mezcla más homogénea, y resistente a la separación durante el transporte o procesamiento.

Sumario de la invención

- 30 Esta invención proporciona el uso de una composición que comprende una pluralidad de partículas de múltiples componentes, en las que un componente de cada partícula es fluoropolímero fabricable en masa fundida y otro componente de cada partícula es un aglutinante polimérico no disperso resistente a altas temperaturas, según la reivindicación 1. Además, la invención se refiere a un procedimiento de aplicación de un revestimiento, según la reivindicación 10. Los componentes de las partículas están unidos por unión mecánica, o alternativamente, por interacción química. La composición está en forma de polvo que fluye libremente que debido a que los componentes están unidos entre sí, no se ve sometida a separación de las resinas componentes durante el transporte o procesamiento.

En una realización, la invención proporciona el uso de una composición que comprende una pluralidad de partículas con múltiples componentes, en la que el componente fluoropolimérico fabricable en masa fundida de cada partícula, se dispersa en una matriz de aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas.

- 40 En una segunda realización, la invención proporciona el uso de una composición que comprende una pluralidad de partículas con múltiples componentes, en la que el componente fluoropolimérico fabricable en masa fundida de cada partícula, está presente como un núcleo revestido con aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas.

- 45 En una tercera realización, la invención proporciona el uso de una composición que comprende una pluralidad de partículas con múltiples componentes, en la que el componente fluoropolimérico fabricable en masa fundida y los componentes de aglutinante polimérico no disperso resistente a altas temperaturas de cada partícula están unidos entre sí por interacción química, preferiblemente estando el aglutinante polimérico en forma de revestimiento alrededor de un núcleo de fluoropolímero. El componente fluoropolimérico fabricable en masa fundida de la tercera realización tiene funcionalidad polar.

- 50 Para realizar la primera realización de las partículas de múltiples componentes, el fluoropolímero fabricable en masa fundida está en forma de una dispersión acuosa de partículas fluoropoliméricas fundamentales cuando se combinan con una disolución disolvente de aglutinante polimérico, en la que el disolvente es miscible en el agua de la dispersión acuosa, y estos ingredientes se mezclan bajo condiciones de alto cizallamiento, seguido por aislamiento de una composición de partículas de múltiples componentes de partículas fluoropoliméricas fabricables en masa fundida fundamentales, dispersas en la matriz de aglutinante polimérico.

Para realizar la segunda realización de las partículas de múltiples componentes, el fluoropolímero fabricable en masa fundida está en forma de polvo fluoropolimérico cuando se combina con una disolución de aglutinante polimérico, y esta etapa de combinación es seguida por mezclado de los ingredientes y aislamiento de una composición de partículas de múltiples componentes, de la resina fluoropolimérica fabricable en masa fundida revestida con la resina de aglutinante polimérico. Es aislamiento puede ser por filtración, evaporación o tratamiento acuoso.

Para realizar la tercera realización de partículas de múltiples componentes, el fluoropolímero fabricable en masa fundida está en forma de una dispersión acuosa de partículas fundamentales de fluoropolímero, que contiene unidades de grupo funcionales polares cuando se combina con una disolución disolvente de aglutinante polimérico, en la que el disolvente es miscible en agua, y esta etapa de combinación es seguida por mezclado y aislamiento de una composición de partículas de múltiples componentes, en forma de revestimiento de aglutinante polimérico unido a un núcleo de fluoropolímero fabricable en masa fundida mediante interacción química.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1, es una micrografía electrónica de barrido a 30.000 aumentos de una composición de fluoropolímero/poliamida imida preparada según el Ejemplo 1, representativo de las partículas de múltiples componentes de la primera realización. Las partículas de resina fluoropolimérica fundamentales claramente definidas se dispersan en una matriz de poliamida-imida, análogo a la convección conocida como guirlache de cacahuete. Nota barra de escala de 1 micrómetro.

La Figura 2, es una micrografía óptica a 70 aumentos de un revestimiento cocido preparado a partir de una mezcla física de fluoropolímero y poliétersulfona (PES) dando como resultado que la PES esté presente como partículas diferenciadas (se muestra una partícula) en la matriz fluoropolimérica en masa fundida.

La Figura 3, es una micrografía óptica a 70 aumentos de un revestimiento cocido preparado a partir de partículas de múltiples componentes de fluoropolímero/poliétersulfona de la segunda realización (Ejemplos 4-2), dando como resultado que el componente de PES no se pueda distinguir de la matriz de fluoropolímero en masa fundida.

La Figura 4, es una micrografía electrónica de barrido a 60.000 aumentos de una capa de partículas en dispersión de fluoropolímero funcionalizado, aislada de la dispersión del Ejemplo 6. Nota barra de escala de 0,1 micrómetros.

La Figura 5, es una micrografía electrónica de barrido a 60.000 aumentos de partículas de múltiples componentes de fluoropolímero/aglutinante polimérico de la tercera realización, preparadas según el Ejemplo 7, a partir de la dispersión del Ejemplo 6. La interacción química entre el fluoropolímero funcionalizado y el aglutinante polimérico se refleja visiblemente en el tamaño de partículas ligeramente superior de las partículas en la Figura 5, en comparación con la Figura 4. Las partículas de múltiples componentes de la Figura 5, son también menos esféricas y menos ordenadas (es decir, poseen un orden menos regular) que las partículas de la Figura 4.

Descripción detallada

Esta invención proporciona el uso de una composición que comprende partículas de múltiples componentes, en las que un componente de las partículas es fluoropolímero fabricable en masa fundida y otro componente es un aglutinante polimérico no disperso resistente a altas temperaturas, según la reivindicación 1.

Por "aglutinante polimérico no disperso" se entiende, que la relación de los múltiples componentes de la partícula de la presente invención, no es una en la que el componente de aglutinante polimérico esté disperso en el componente de fluoropolímero. Por tanto, el componente de aglutinante polimérico de esta invención, no está en forma de carga dispersada en un componente fluoropolimérico. Los múltiples componentes de cada partícula de la presente invención, están unidos entre sí por unión mecánica o por interacción química. Si es por unión mecánica, el componente fluoropolimérico se dispersa en una matriz de aglutinante polimérico, o está en forma de un fluoropolímero revestido con aglutinante polimérico, en ambos casos el aglutinante no se dispersa. Si es por interacción química, el aglutinante polimérico está también en forma de un revestimiento alrededor de un núcleo de fluoropolímero, siendo el aglutinante polimérico no disperso. El aglutinante polimérico no disperso, está presente en la superficie de las partículas de múltiples componentes de esta invención y potencia la adherencia de las partículas a un sustrato, cuando la composición se usa como un revestimiento.

El término "revestido" como se usa en la presente invención, quiere decir que el aglutinante polimérico rodea total o parcialmente un núcleo de fluoropolímero.

La composición está en forma de polvo que fluye libremente. A diferencia de formulaciones de mezclas en la técnica anterior, cada partícula de múltiples componentes de esta invención contiene ambos componentes de la composición. El polvo que fluye libremente resultante, no se ve sometido a separación de resinas componentes durante el transporte o procesamiento de los componentes.

Por "polvo que fluye libremente" se entiende, polvo que se esparce libremente con fluidez a temperatura ambiente, y es pulverizable mediante un dispositivo de pulverización electrostática. Dicho polvo que fluye libremente es

adecuado para usar en diversos procedimientos de revestimientos en polvo, tales como revestimiento de lecho fluidizado y revestimiento por pulverización electrostática.

Dicho polvo que fluye libremente se puede usar, bien como un único revestimiento, o en algunos casos preferidos, como una capa de imprimación en un sistema de revestimiento fluoropolimérico de múltiples capas. El revestimiento en polvo que fluye libremente tiene aplicaciones en artículos de cocina, tales como sartenes, cacerolas, arroceras, parrillas, y utensilios para hornear, al igual que en numerosas aplicaciones industriales, tales como rodillos o correas de fusión para fotocopiadoras e impresoras, reactores de procesamiento químico que incluyen, depósitos, impulsores, tuberías, válvulas y conductos. Los polvos que fluyen libremente de esta invención también tienen aplicación en dispositivos médicos, tales como en inhaladores presurizados de dosis controlada. La ventaja del polvo que fluye libremente con respecto a los sistemas de revestimientos líquidos, incluyen la ausencia de disolventes orgánicos volátiles. Las ventajas sobre otros sistemas de polvo seco incluyen la no separación durante el revestimiento en polvo y la capacidad de reciclar cualquier exceso de aplicación del revestimiento. Esto significa que la sobrepulverización se puede recoger y reciclar en lugar de ser desechada.

Los fluoropolímeros que se pueden usar en la práctica de todas las realizaciones de esta invención, son fabricables en masa fundida. El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoretileno (TFE) fabricables en masa fundida, no es importante excepto que éste sea suficiente para ser formador de película. Como tal, tienen normalmente una viscosidad en masa fundida (MV, del inglés Melt Viscosity) en el intervalo de $0,1 \times 10^3$ Pa-s a 100×10^3 Pa-s como se mide habitualmente para el fluoropolímero en cuestión, aunque se conocen viscosidades fuera de este intervalo. Preferiblemente, la MV está en el intervalo de $0,5 \times 10^3$ Pa-s to 20×10^3 Pa-s.

Cualquier fluoropolímero fabricable en masa fundida con propiedades adecuadas para la pretendida aplicación, se puede usar en esta invención. Dichos fluoropolímeros son polímeros de al menos un monómero que contiene flúor, pero muchos incorporan monómeros que no contienen flúor, y contienen al menos 35% en peso de flúor basado en el peso total de polímero. Los monómeros fluorados se seleccionan, usualmente, del grupo que consiste en fluoroolefinas y vinil éteres fluorados. Para aplicaciones a altas temperaturas, los fluoropolímeros preferidos incluyen los polímeros de tetrafluoroetileno (TFE). Dichos polímeros de TFE son usualmente copolímeros de TFE y al menos un monómero (comonómero) copolimerizable fluorado, presente en el polímero en cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero, sustancialmente por debajo al del homopolímero de TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, a una temperatura de fusión no superior a 315°C . Los comonómeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados, tales como perfluoroolefinas con 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquil vinil éteres) (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, especialmente 1-3 átomos de carbono. Los comonómeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE), perfluoro(propil vinil éter) (PPVE) y perfluoro(metil vinil éter) (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero de TFE/HFP), PFA (copolímero de TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en el que PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE en el que el grupo alquilo de PAVE tiene al menos dos átomos de carbono).

Los expertos en la técnica se darán cuenta, de que se pueden utilizar mezclas de diferentes tipos de fluoropolímeros en la práctica de esta invención. En general, sin embargo, se utiliza un sólo fluoropolímero.

El componente de aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas de la presente invención, se compone de polímero formador de película tras calentar hasta fusión, es termoestable y tiene una temperatura de uso constante de al menos aproximadamente 140°C . Este componente es bien conocido en aplicaciones de imprimación para acabados antiadherentes, por adherir las capas que contienen fluoropolímero a los sustratos, particularmente a sustratos metálicos y por formar película en la capa y como parte de ella. El fluoropolímero propiamente dicho, tiene poca o ninguna adherencia a un sustrato. El aglutinante no contiene flúor y sin embargo se adhiere, o es reactivo al fluoropolímero. Los aglutinantes preferidos son los que son solubles en un disolvente, y en algunas realizaciones, preferiblemente, un disolvente que sea miscible en agua. Ejemplos de dichos aglutinantes poliméricos incluyen una o más: (1) polisulfonas, que son polímeros termoplásticos amorfos con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 185°C y una temperatura de uso constante de aproximadamente 140°C a 160°C , (2) poliétersulfonas (PES), que son polímeros termoplásticos amorfos con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 230°C y una temperatura de uso constante de aproximadamente 170°C a 190°C , (3) poliimididas, poliamida imidas (PAI) y/o sal de ácido poliámico que se convierte en poliamida imida, cuyas imidas se reticularan tras calentar el revestimiento hasta fundirlo y tiene una temperatura de uso constante en exceso de 250°C , entre otros. Todos estos polímeros son termoestables y dimensionalmente estables, a temperaturas dentro de intervalo de temperaturas de uso constantes e inferiores, y son resistentes al desgaste. Estos polímeros también se adhieren bien a superficies metálicas limpias.

Los expertos en la técnica se darán cuenta, de la posibilidad de usar mezclas de aglutinantes poliméricos resistentes a altas temperaturas en la práctica de esta invención, siempre que los aglutinantes poliméricos sean todos solubles en el mismo disolvente. Normalmente, sin embargo, se usa un sólo aglutinante polimérico para producir partículas bicomponentes.

La relación ponderal de resina fluoropolimérica y aglutinante polimérico en la partícula de múltiples componentes puede variar ampliamente. El aglutinante debe estar presente, en una cantidad eficaz para unir la composición a un sustrato sobre el que se aplica la composición y la resina fluoropolimérica debe estar presente, en una cantidad

eficaz para proporcionar una superficie antiadherente a una revestimiento fabricado a partir de estas partículas. Además, el aglutinante está presente en una cantidad que reviste las partículas fluoropoliméricas, o las pega entre sí, pero no en una gran cantidad que afecte la fluidez y/o procesamiento de la composición resultante.

5 Las partículas de múltiples componentes de la presente invención, cada una de las cuales contiene fluoropolímero fabricable en masa fundida y aglutinante polimérico no disperso resistente a altas temperaturas, puede obtenerse combinando fluoropolímero fabricable en masa fundida y una disolución de aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas en un disolvente, mezclando el fluoropolímero con una disolución de aglutinante polimérico y aislando una composición de partículas de múltiples componentes.

10 El disolvente usado en la práctica de esta invención, es generalmente un disolvente orgánico que disuelve el aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas usado y es preferiblemente, para ciertas realizaciones analizadas a continuación, miscible en agua en todas las proporciones necesarias para la práctica de la presente invención. Dichos disolventes incluyen N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformaldehído, dimetilacetamida, dimetilsulfuro, ácido cresílico, sulfolane, y formamida dependiendo del aglutinante polimérico en particular utilizado. NMP es un disolvente preferido debido a su relativa seguridad y aceptabilidad medioambiental. Los expertos en la técnica se darán cuenta, de que se pueden usar mezclas de disolventes. Sin embargo, normalmente se usa un sólo disolvente.

Los métodos para aislar la composición de partículas de múltiples componentes incluyen decantación, centrifugación, filtración, evaporación y tratamiento acuoso, como se describe a continuación con respecto a las diversas realizaciones de la invención.

20 Los sólidos secos aislados se pueden usar como tales, si las características de las partículas son adecuadas para el uso pretendido. Si los agregados son muy grandes y/o irregulares, los sólidos secos se pueden terminar por medio de métodos comunes en la técnica de sólidos finamente divididos, tales como trituración y separación por tamaño, para obtener polvos que fluyen libremente.

25 La composición de partículas fluoropoliméricas de múltiples componentes de la presente invención, es útil para fines de revestimiento, bien para fabricar un sólo revestimiento o como una capa en un sistema de revestimiento de múltiples capas, y es especialmente útil para fabricar una capa de imprimación. Dichos revestimientos se pueden fabricar a partir de la composición aislada y seca, bien depositando el polvo seco mediante uno de los diversos métodos de revestimiento en polvo, o suspendiendo el polvo seco en un líquido adecuado con tensioactivos adecuados o modificadores de viscosidad como se desee y depositar la composición mediante un método de revestimiento húmedo. Adicionalmente, la composición se puede aislar sin secar y volver a suspender en un disolvente adecuado, y la suspensión resultante se puede usar en métodos de revestimientos húmedos.

Realización I

35 En la primera realización de esta invención, los componentes de las partículas de múltiples componentes están unidos entre sí por una unión mecánica. Las múltiples partículas de fluoropolímero fabricable en masa fundida están revestidas y pegadas entre sí por un aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas, que constituyen una dispersión de partículas fluoropoliméricas en una matriz de aglutinante polimérico. El componente fluoropolimérico se deriva de partículas fundamentales de dispersión fluoropolimérica acuosa. La polimerización en dispersión acuosa de fluoropolímeros es bien conocida. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 2.946.763. 3.132.124; 3.635.926; 4.380.618; y 5.700.889. Preferiblemente, para esta realización, dichas dispersiones se usan sin ser fundidas previamente, excepto para posible dilución. Puesto que la intención es formar y aislar una suspensión, no hay necesidad de concentrar y/o estabilizar la dispersión cruda (que no ha sido fundida previamente). Como se utiliza en la presente invención, la expresión "partícula fundamental" se refiere a la partícula producida por polimerización en dispersión acuosa, bien en dicha dispersión o aislada de dicha dispersión. Cuando se produce por polimerización en dispersión acuosa, las partículas de resina pueden ser pequeñas, con un tamaño medio de partículas típicamente en el intervalo 0,01-0,35 micrómetros, usualmente 0,05-0,25 micrómetros.

Los aglutinantes poliméricos preferidos para la primera realización de esta invención incluyen sal de ácido poliámico, poliamida imida (PAI) y poliétersulfona (PES). Dichas resinas están comercialmente disponibles.

50 En un procedimiento para fabricar partículas de múltiples componentes de la primera realización de la presente invención, se combinan una disolución de aglutinante polimérico y una dispersión acuosa de partículas fluoropoliméricas fundamentales y se agitan vigorosamente, para producir un precipitado de partículas fluoropoliméricas fundamentales arrastrado en la resina de aglutinante polimérico. Por agitación vigorosa se entiende, que se produce suficiente mezclamiento para asegurar la precipitación de las partículas de múltiples componentes en forma de una suspensión y no en un trozo o cordón coagulado de polímero y/o aglutinante. El precipitado se suspende por agitación continua, opcionalmente asistida por la adición de electrolito, tal como un ácido inorgánico. El precipitado se puede aislar del líquido mediante métodos conocidos, tales como filtración o filtración asistida por vacío. Deseablemente, los sólidos así aislados se lavan en agua para ayudar a reducir los disolventes residuales a bajos niveles, preferiblemente inferiores a aproximadamente 0,5%, antes del secado.

Las variables que se pueden manipular en el procedimiento de la presente invención, incluyen la concentración de disolución de aglutinante polimérico, la concentración de dispersión fluoropolimérica, las cantidades relativas de agua y disolvente, y las cantidades relativas de resinas de fluoropolímero y de aglutinante polimérico.

5 Preferiblemente, la relación cantidad de agua a cantidad de disolvente que se combinan en el procedimiento de esta invención es alta, con la finalidad de extraer disolvente y formar partículas duras libres de disolvente de las partículas de múltiples componentes precipitadas. Usualmente, la cantidad de agua es al menos igual, y es preferiblemente al menos 125% de la cantidad usada de disolvente, estando las cantidades expresadas en base al peso. Esta consideración hace deseable, aunque no necesario, añadir disolución de aglutinante polimérico a la dispersión fluoropolimérica acuosa en procesamientos por lotes. Los expertos en la técnica se darán cuenta de que
10 los componentes acuosos y no acuosos se pueden combinar de muchas otras maneras, tales como comezclando las corrientes fluidas en proporciones deseadas.

La concentración de sólidos fluoropoliméricos en la dispersión es usualmente no superior a 20% en peso, preferiblemente no superior a 15% en peso. No hay límite inferior en la concentración de sólidos fluoropoliméricos en el medio acuoso, para la práctica eficaz del procedimiento de la presente invención. Es decir, el procedimiento se
15 puede realizar para obtener una muy baja concentración de partículas fluoropoliméricas fundamentales en la resina de aglutinante polimérico. Sin embargo, la concentración de la dispersión se debe de elegir para obtener al menos 10% en peso de resina fluoropolimérica, en el polvo que fluye libremente resultante.

La concentración de la resina de aglutinante polimérico en la disolución usada en el procedimiento de la presente invención, debe ser eficaz para permitir la precipitación de pequeñas partículas de las partículas de múltiples componentes, en condiciones de mezclado con agitación vigorosa. Las concentraciones eficaces son relativamente bajas, debido a que las disoluciones con alta concentración de aglutinante polimérico tiende a dar como resultado grandes masas de aglutinante polimérico precipitado, de las cuales el disolvente puede ser difícil de retirar y/o las cuales pueden ser difíciles de romper por procedimientos, tales como trituración. Generalmente, la
20 concentración de la resina de aglutinante polimérico no es superior a 15% en peso, preferiblemente no superior a 10% en peso, basado en el peso combinado de la resina de aglutinante polimérico y el disolvente.

En la primera realización, la cantidad y concentración de la dispersión fluoropolimérica y la cantidad y concentración de la disolución de aglutinante polimérico, se deben de seleccionar dentro de los intervalos anteriores para obtener la composición de polvo que fluye libremente deseada. Generalmente, la relación fluoropolímero a resina de aglutinante polimérico está en el intervalo de 90/10 a 60/40 en peso, preferiblemente en el intervalo de 85/15 a
30 70/30. Sorprendentemente, el polvo que fluye libremente de la presente invención, no es una mezcla de aglomerados de resina fluoropolimérica y aglomerados de resina de aglutinante polimérico, sino que más bien comprende partículas fundamentales fluoropoliméricas arrastradas en las partículas matriz de resina de aglutinante polimérico. Debido a que las partículas fluoropoliméricas son arrastradas en el aglutinante polimérico, los componentes del polvo que fluye libremente no se separan durante el transporte o procesamiento.

35 En la primera realización de esta invención, las partículas fluoropoliméricas de múltiples componentes que se forman tienen un diámetro medio de aproximadamente 5 a 40 micrómetros, preferiblemente con un tamaño medio de partículas de 15 a 25 micrómetros. Las partículas de múltiples componentes pueden estar presentes en la composición como agregados. Si los agregados son muy grandes y/o irregulares, los sólidos secos se pueden terminar por medio de métodos comunes en la técnica de sólidos finamente divididos, tales como trituración y separación por tamaño, para obtener polvos que fluyen libremente. Pese al hecho de que cierto grado de trituración puede ser necesario, las composiciones en polvo de esta invención son más homogéneas que las formulaciones en polvo de técnicas anteriores y no están sometidas a separación de componentes durante el transporte o procesamiento.
40

Realización II

45 En la segunda realización, los componentes de las partículas de múltiples componentes están unidos entre sí por unión mecánica. El fluoropolímero fabricable en masa fundida forma un núcleo que está revestido con aglutinante polimérico. Por "revestido" se entiende, que el aglutinante polimérico rodea total o parcialmente el núcleo de fluoropolímero. El componente fluoropolimérico se deriva de partículas de polvo fluoropolimérico. El fluoropolímero fabricable en masa fundida se puede producir mediante técnicas bien conocidas, tales como polimerización en dispersión, polimerización en suspensión, y polimerización no acuosa. En particular, si se usa una polimerización en dispersión acuosa como se analizó antes, las dispersiones no se usan como polimerizadas para esta segunda
50 realización. Más bien, el polvo fluoropolimérico se puede obtener mediante métodos de preparación conocidos que incluyen, por ejemplo, polimerización en dispersión seguida por peletización asistida con disolvente para formar gránulos de polímero, con subsiguiente secado y trituración para formar partículas de polvo fluoropolimérico, como se describe en las patentes de EE.UU. 3.585.160; 4.742.122 y 4.714.756. Alternativamente, el polvo fluoropolimérico se puede producir por compactación de copolímero de TFE coagulado seco y triturado como se describe en la patente de EE.UU. 4.898.779, o atomizando la dispersión fluoropolimérica acuosa en una cámara sinterizadora al punto de fusión del polímero. Los polvos fluoropoliméricos para la segunda realización de esta invención, son polvos de PFA que están comercialmente disponibles.
55

Los aglutinantes poliméricos preferidos para la segunda realización de esta invención, incluyen poliamida imida (PAI), sal de ácido poliámico, poliétersulfona (PES), poliamida o una mezcla de estas resinas. Dichas resinas están comercialmente disponibles.

5 En un procedimiento para fabricar partículas de múltiples componentes de la segunda realización, se añaden las partículas de polvo fluoropolimérico seco, con un diámetro medio de partículas típicamente de 5 a 40 micrómetros, a una disolución de aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas y se mezcla vigorosamente para proporcionar un líquido del que se aíslan y se secan sólidos, para producir unas partículas de múltiples componentes de resina fluoropolimérica fabricable en masa fundida revestidas (rodeadas total o parcialmente) con aglutinante polimérico. El mezclamiento se puede realizar por dispersión en un molino de bolas, tal como un molino Netzsch, o
10 en un dispersador a alta velocidad, o en un mezclador tipo rotor-estator. En esta realización, el aislamiento de sólidos se logra por diferentes métodos. Un método de aislamiento es filtrar el líquido, opcionalmente con asistencia de vacío. Otro posible método de aislamiento es evaporar el líquido usando técnicas de secado conocidas, con o sin asistencia de calor o vacío. Un tercer método posible, es tratar el líquido con agua o una disolución acuosa de electrolito inorgánico, para precipitar un sólido que es separado y secado por métodos convencionales.
15 Naturalmente, se pueden usar otros métodos convencionales de aislamiento.

Las variables que se pueden manipular en el procedimiento de la presente invención, incluyen la concentración de disolución de aglutinante polimérico, la cantidad de polvo fluoropolimérico añadido, las cantidades relativas de agua y disolvente, y las cantidades relativas de fluoropolímero y de aglutinante polimérico.

20 La concentración de aglutinante polimérico en la disolución está típicamente en el intervalo de 5 a 20% en peso, basado en el peso combinado de aglutinante polimérico y el disolvente. La concentración de polvo fluoropolimérico cuando se añade a la disolución está típicamente en el intervalo de 20 a 50% en peso, basado en el peso de los sólidos. Cuando se usa agua o una disolución acuosa de electrolito inorgánico para precipitar las partículas de múltiples componentes sólidas, la cantidad típica añadida está en el intervalo de 50 a 200% en peso, basado en el volumen total.

25 En la segunda realización de esta invención, las partículas fluoropoliméricas de múltiples componentes que se forman tienen un diámetro medio de aproximadamente 5 a 40 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 15 a 25 micrómetros. Las partículas de múltiples componentes pueden estar presentes en la composición como agregados. Si los agregados son muy grandes y/o irregulares, los sólidos secos se pueden terminar por medio de métodos comunes en la técnica de sólidos finamente divididos, tales como trituración y separación por tamaño, para
30 obtener polvos que fluyen libremente. Pese al hecho de que cierto grado de trituración puede ser necesario, las composiciones en polvo de esta invención son más homogéneas que las formulaciones en polvo de técnicas anteriores y no están sometidas a separación de componentes durante el transporte o procesamiento.

Típicamente, la relación fluoropolímero a aglutinante en la segunda realización de esta invención, está en el intervalo de 98/2 a 70/30 en peso, preferiblemente de 95/5 a 80/20 en peso. El polvo de las partículas de múltiples
35 componentes fluye libremente y no está sometido a separación de componentes durante el transporte o procesamiento.

Realización III

En la tercera realización de esta invención, los componentes de las partículas de múltiples componentes están unidos entre sí, tanto por interacción química como por unión mecánica. El componente fluoropolimérico fabricable
40 en masa fundida y el aglutinante polimérico reaccionan entre sí, y el aglutinante polimérico está en forma de revestimiento o capa que rodea un núcleo de componente fluoropolimérico fabricable en masa fundida. El componente fluoropolimérico se deriva de partículas fundamentales de dispersión fluoropolimérica acuosa y contiene grupos funcionales polares. Por interacción química se entiende, la afinidad del grupo funcional polar sobre la superficie de la partícula en dispersión fluoropolimérica por el aglutinante polimérico, por ejemplo, grupo amida o
45 imida presente en el aglutinante. Dicha interacción se puede confirmar, observando el aumento de tamaño de la partícula de múltiples componentes en comparación con la partícula fundamental, junto con la naturaleza discreta de la partícula de múltiples componentes, que en contraste con la realización I, está separada de una matriz de aglutinante polimérico.

La polimerización acuosa de fluoropolímeros es bien conocida, como se analizó antes en la primera realización. Específicamente, la tercera realización de la presente invención proporciona partículas en dispersión
50 fluoropolimérica acuosa, que tienen pequeñas cantidades de grupos funcionales polares presentes al menos sobre la superficie de las partículas, las cuales están revestidas con aglutinante polimérico. La funcionalidad del grupo se selecciona para que reaccione con el aglutinante polimérico en particular que se está usando. Para facilitar la reacción y la disponibilidad económica de los compuestos que imparten funcionalidad polar a la partícula fluoropolimérica, PAI y sal de ácido poliámico son los aglutinantes poliméricos preferidos en la realización. La partícula de múltiples componentes resultante, contiene un núcleo fluoropolimérico revestido con una capa de aglutinante polimérico. El procedimiento de formación de dichas partículas, se lleva a cabo mezclando dispersión fluoropolimérica acuosa y una disolución de PAI. En este procedimiento, el grupo funcional presente en la superficie de la partícula fluoropolimérica proporciona un sitio que interacciona con la resina de PAI.
55

Generalmente, el núcleo fluoropolimérico tiene dimensiones de partículas fluoropoliméricas en dispersión, por ejemplo, 0,01 - 0,35 micrómetros de diámetro medio, y la partícula de múltiples componentes tiene un diámetro medio que es 5-25% superior al diámetro de la partícula fluoropolimérica fundamental, por ejemplo, 0,012 -0,43 micrómetros. Las partículas de múltiples componentes pueden estar presentes en la composición como agregados. Si los agregados son muy grandes y/o irregulares, los sólidos secos se pueden terminar por medio de métodos comunes en la técnica de sólidos finamente divididos, tales como trituración y separación por tamaño, para obtener polvos que fluyen libremente. Pese al hecho de que cierto grado de trituración puede ser necesario, las composiciones en polvo de esta invención son más homogéneas que las formulaciones en polvo de técnicas anteriores y no están sometidas a separación de componentes durante el transporte o procesamiento.

Típicamente, la relación fluoropolímero a aglutinante de la invención está en el intervalo de 0,1/1 a 5/1, más comúnmente en el intervalo de 0,5/1 a 4/1, y preferiblemente en el intervalo de 1/1 a 3/1, siendo las proporciones en peso.

Los grupos funcionales polares son grupos que tienen dipolos y cuando se incorporan al fluoropolímero, el fluoropolímero muestra polaridad. Los grupos funcionales polares se incorporan en el fluoropolímero, al menos sobre la superficie de la partícula fluoropolimérica y son capaces de interactuar químicamente en medio acuoso, dentro de un intervalo de temperatura de 0°-100°C. Los grupos funcionales polares se pueden introducir en el fluoropolímero (a) incorporando unidades monoméricas que tienen grupos funcionales polares (también citados como monómeros funcionales) durante la polimerización, (b) injertando entidades polares en las partículas en dispersión polimerizadas previamente y/o (c) tratando químicamente grupos poliméricos terminales y similares. En el caso de (b) ó (c), el fluoropolímero puede ser el mismo, como se describió antes en la presente invención. En el caso de (a), los fluoropolímeros preferidos son los mismos que los descritos antes, pero en los que el monómero funcional está presente como un monómero adicional. Ejemplos de grupos funcionales polares, incluyen éster, alcohol, ácido (incluyendo ácido basado en carbono, azufre, y fósforo) y sal y haluro de los mismos. Otras funcionalidades incluyen cianato, carbamato, nitrilo, y similares. Los grupos funcionales específicos que se pueden usar incluyen -SO₂F, -CN, -COOH y CH₂-Z, en los que -Z es -OH, -OCN, -O-(CO)-NH₂, ó -OP(O)(OH)₂. El grupo funcional se selecciona de manera que interactúe químicamente con el aglutinante polimérico en particular usado. Los expertos en la técnica se darán cuenta, de que puede estar presente más de un tipo de grupo funcional. Normalmente, sin embargo, se usa un sólo tipo de grupo funcional.

Las partículas fundamentales de resina fluoropolimérica usada en esta invención, se puede producir por procedimientos de polimerización que producen un producto en particular como polimerizado, en el que el monómero funcional está presente al menos hacia el final de la polimerización, para formar partículas poliméricas que tienen copolímero que contiene unidades derivadas del monómero funcional en la superficie de la partícula. Si el monómero funcional está presente sólo hacia el final de la polimerización, la partícula fluoropolimérica resultante propiamente dicha tiene una estructura núcleo/capa de revestimiento, en la que el núcleo y capa de revestimiento, difieren al menos en presencia de unidades funcionales en la capa de revestimiento de la partícula fluoropolimérica.

En la fabricación de las partículas fluoropoliméricas de esta realización de esta invención, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo preferiblemente, de manera que se forme una estructura núcleo/capa de revestimiento de partícula, en la que la capa de revestimiento de la partícula de resina fluoropolimérica se distingue del núcleo de la partícula, al menos por la presencia en la capa de revestimiento, de una concentración de comonómero funcional que no está presente en el núcleo. Preferiblemente, no hay comonómero funcional en el núcleo, puesto que el comonómero funcional puede restarle propiedades químicas y/o térmicas al polímero fluorado, tales como reducir la compatibilidad con el fluoropolímero no funcional, y es costoso. Puede haber otras diferencias entre núcleo y capa de revestimiento de la partícula fluoropolimérica, por ejemplo, una diferencia en peso molecular o una diferencia en composición del polímero, aparte de la presencia de monómero funcional. Además, el núcleo y/o la capa de revestimiento, puede variar en composición y/o peso molecular. Dichas variaciones se pueden definir claramente, de manera que la partícula tenga una multiplicidad de capas discretas, o que las variaciones radiales puedan ser graduales. Sin embargo, en el contexto de la presente invención, la interfase núcleo/capa de revestimiento en la partícula fluoropolimérica, se considera el límite entre el polímero que contiene preferiblemente monómero no funcional y el polímero que contiene monómero funcional. Por tanto, la partícula fluoropolimérica se puede describir como poseedora de un núcleo de un primer fluoropolímero y una capa de revestimiento de un segundo fluoropolímero, diferenciándose el primer y el segundo fluoropolímero, al menos por la presencia en la capa de revestimiento de unidades derivadas de monómeros funcionales. Generalmente, la capa de revestimiento no es superior al 25% en peso de la partícula, y puede ser sustancialmente inferior, por ejemplo, 10% ó 5%. Cuando los fluoropolímeros del núcleo y de la capa de revestimiento son ambos polímeros de TFE, las fracciones de núcleo y capa de revestimiento de la partícula se definen por el peso de TFE consumido, respectivamente, antes y después de introducir el monómero funcional.

Los monómeros funcionales que introducen grupos funcionales polares pueden tener la fórmula general CY₁Y₂=CY₃-Z, en la que cada Y es independientemente H, F, ó Cl y Z contiene un grupo funcional. Preferiblemente, cada Y es F y -Z es -R_f-X, en la que R_f es diradical fluorado y X es un grupo funcional que puede contener grupos CH₂. Preferiblemente, R_f es perfluoroalcoxi lineal o ramificado que tiene 2-20 átomos de carbono, de manera que el comonómero funcional es un vinil éter fluorado. Ejemplos de dichos fluoroviniléteres incluyen CF₂=CF[OCF₂CF(CF₃)]_mO(CF₂)_nCOOH, como se describe en la patente de EE.UU. 4.138.426. En esta fórmula, m =

0-3 y n = 1-4. Dichos fluoroviniléteres preferidos incluyen $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$; $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{O}(\text{CF}_2)_2-$ Y en la que -Y es $-\text{SO}_2\text{F}$ ó $-\text{COOH}$; y $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2-\text{Z}$, en la que -Z es $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ ó $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$. Estos fluoroviniléteres son preferidos, por su capacidad de incorporarse en el polímero y su capacidad de incorporar funcionalidad en el polímero resultante.

- 5 Los compuestos que tienen la fórmula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ en la que X es $-\text{OCN}$ (cianato), $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ (carbamato), ó $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (fosfono) se pueden sintetizar como sigue. El cianato se puede preparar en gran cantidad mediante un procedimiento de una etapa, en el que los compuestos conocidos que tienen la fórmula general $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (I), en la que n es 1-3 y R_f es perfluoroalquilo ó perfluoroacoxi que contienen 1-20 átomos de carbono, se hacen reaccionar con bromuro de cianogeno (CNBr) o cloruro de cianogeno (CNCI) en presencia de base no nucleófila. El carbamato se puede preparar a partir de cianato, poniendo en contacto cianato con ácido a elevadas temperaturas, durante un tiempo suficiente para completar la conversión de cianato en carbamato. Los compuestos que contienen fósforo se pueden preparar en gran cantidad mediante un procedimiento en el que los compuestos (I) se hacen reaccionar con $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ ó $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$, bien puro o en disolvente aprótico, para obtener cloruro o bromuro, por ejemplo, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f(\text{CH}_2)_n-\text{OP}(\text{O})(\text{Cl}_2)$, seguido de hidrólisis para obtener el ácido $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$.

La cantidad de monómero funcional en las partículas fluoropoliméricas de esta invención es pequeña. Generalmente, la cantidad de monómero funcional en la partícula es no superior a 5% en peso, preferiblemente no superior a 3% en peso, basado en el peso total del fluoropolímero. Cuando el monómero funcional tiene funcionalidad sulfonilo, es deseable que la cantidad de monómero funcional no sea superior a 1% en peso, especialmente no superior a 0,5% en peso. La cantidad de monómero funcional puede ser tan pequeña como de 0,01% en peso, e incluso menor dependiendo de la etapa en la que se introduce el monómero funcional en la polimerización. Cuando el monómero funcional se confina a la capa de revestimiento de la partícula fluoropolimérica, la capa que contiene el monómero funcional es preferiblemente no superior a 25% de la partícula, basado en el TFE consumido en la polimerización, y puede ser sustancialmente inferior, por ejemplo, tan pequeña como de 10%, o incluso de 5%, de la partícula. No es necesario tener una concentración uniforme de monómero funcional por toda la capa de revestimiento. Generalmente, se prefiere que la mayor concentración de monómero funcional esté en la superficie de la partícula. Esto se puede lograr, por ejemplo, empezando la adición de monómero funcional en un punto seleccionado en el lote de polimerización y continuar la adición hasta el final de la polimerización.

Una manera alternativa de incorporar grupos funcionales polares sobre la superficie de partículas fluoropoliméricas, es injertando compuestos insaturados etilénicamente que tienen funcionalidad ácido, éster o anhídrido en presencia de radiación ionizante, como se describe en la patente de EE.UU. 5.576.106.

En un procedimiento para fabricar partículas de múltiple componentes de la tercera realización de la presente invención, la dispersión fluoropolimérica funcional y una disolución miscible diluida de resina de aglutinante polimérico se ponen en contacto para obtener un precipitado que comprende partículas que tienen núcleo fluoropolimérico y capa de aglutinante polimérico. Este procedimiento se puede llevar a cabo como sigue. La dispersión fluoropolimérica acuosa como se describió antes, se coloca en un recipiente adecuado. No se necesitan dispositivos para agitación vigorosa. Se puede usar cualquier concentración de sólidos fluoropoliméricos conveniente en la dispersión. Preferiblemente, el contenido en sólidos de la dispersión está en el intervalo de 10-30% en peso, basado en el peso combinado de fluoropolímero y líquido. Se prepara una disolución de aglutinante polimérico, por ejemplo, resina de PAI en disolvente adecuado, por ejemplo, NMP. Se puede usar cualquier concentración de disolución conveniente. Preferiblemente, la concentración de PAI en la disolución está en el intervalo de 1-10% en peso, preferiblemente de 3-7% en peso, basado en el peso combinado de PAI y disolvente. La disolución de PAI se añade a la dispersión fluoropolimérica, hasta que la mayoría de los sólidos se precipiten y cualquier exceso de PAI en la disolución sea mínimo, por ejemplo, como lo indica el color del líquido. Preferiblemente, la mezcla no se agita durante la combinación de ingredientes, aunque la combinación de grandes cantidades de dispersión y disolución puede requerir suave agitación para lograr mezclamiento satisfactorio y evitar coagulación. Este procedimiento es otro aspecto de la invención. Los expertos en la técnica se darán cuenta, de que se pueden usar diferentes variaciones de este procedimiento de mezclamiento, tales como el orden inverso de adición de componentes o alternar la adición de componentes, y están dentro del alcance de la presente invención. Los sólidos precipitados se pueden separar del líquido por métodos convencionales, tales como filtración o centrifugación y decantación, y se lavan y secan.

Métodos de ensayo

Paneles de ensayo de aluminio y de acero laminados en frío de 4.0" x 12.0" (10,1 cm x 30,5 cm) se limpian con un enjuague de acetona. El panel puede tener una superficie lisa o una superficie granallada. Los paneles están revestidos con composiciones de polvo que fluye libremente según la primera, segunda y tercera realizaciones de esta invención. Los paneles se someten a los siguientes ensayos de adherencia.

Ensayo de Adherencia por rascado con uña post ebullición en agua (PWA, Post Water Adhesion)

Los paneles de ensayo revestidos se sumergen en agua hirviendo durante 15 minutos. Se deja que el agua alcance la máxima ebullición tras insertar el panel revestido, antes de comenzar a cronometrar el tiempo. Tras el tratamiento

en agua hirviendo, el panel se enfría a temperatura ambiente y se seca a fondo. El ensayo de rascado con uña implica el uso de la uña, para descascarillar o pelar el revestimiento del borde de un deliberado corte de cuchillo en la película, para probar el grado de adherencia de la película. La adhesión mejorada se juzga por la dificultad aumentada en pelar la película del panel. En algunos casos la película no se puede pelar del panel.

5 Ejemplos

A menos de que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos, las concentraciones de disolución son en porcentaje en peso, basado en los pesos combinados de soluto y disolvente.

Los contenidos de sólidos de las dispersiones fluoropoliméricas se determinaron gravimétricamente, y se expresan en porcentajes en peso, basado en los pesos combinados de sólidos y líquido.

10 El tamaño medio de partículas de las partículas de múltiples componentes, se midieron por dispersión de luz láser.

Las composiciones fluoropoliméricas se determinaron por RMN de ^{19}F .

A menos de que se indique lo contrario, la tasa de fluidez en masa fundida (MFR, del inglés Melt Flow Rate) se midió a 372°C por el método de ASTM D-1238 modificado, como se describe en la patente de EE.UU. 4.380.618. La MFR está relacionada con la viscosidad en masa fundida (MV, del inglés Melt Viscosity) por la relación $MV = 53,15/MFR$, cuando MFR está en unidades de g/10 min y MV está en unidades de 10^3 Pa-s.

15 Las características térmicas de las resinas fluoropoliméricas, se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) por el método ASTM D-4591-87. La temperatura de fusión obtenida, es la temperatura pico del endotérmico en masa fundida.

Realización I - Ejemplos

20 La dispersión fluoropolimérica usada en Ejemplos 1, 2 y A, a continuación, fue una dispersión cruda, es decir, que no ha sido fundida previamente, de copolímero (PFA) de TFE/PPVE, producido generalmente según la patente de EE.UU. 3.635.926 sin sistema tampón y sin disolvente presente. El copolímero contenía aproximadamente 3,9% en peso de PPVE y tenía una MV de aproximadamente $2,8 \times 10^3$ Pa-s. La dispersión cruda contenía 30,3% en peso de sólidos. El tamaño medio de partículas de las partículas de PFA fue 0,13-0,18 μm .

25 Se usaron dos resinas de PAI en los ejemplos de la primera realización. Una, denominada de aquí en adelante PAI-1, (usada en Ejemplo 1) fue una disolución de 36% en peso de resina de PAI en un disolvente basado en NMP que contenía nafta y alcohol butílico en una relación NMP/nafta/alcohol butílico = 40,5/21,5/2,0 (calidad PD-10629, de Phelps-Dodge Magnet Wire Co.). La segunda resina de PAI, denominada de aquí que adelante PAI-2, (usada en Ejemplo 2 y A) fue poli(amida-imida) con el nombre comercial Torlon[®] AI-10 (de Amoco Chemicals Corp.), una resina
30 sólida que contenía 6-8% de NMP residual.

Se usó sal de ácido poliámico en combinación con PAI-2, en el Ejemplo 2. La sal de ácido poliámico está generalmente disponible, como ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,1, medida como una disolución de 0,5% en peso en N,N-dimetilacetamida a 30°C . Se disuelve en un agente coalescente, tal como N-metil pirrolidona, y un agente reductor de viscosidad, tal como alcohol furfúrico y se hizo reaccionar con amina terciaria, preferiblemente trietil amina, para formar la sal que es soluble en agua, como se describió con mayor
35 detalle en la patente de EE.UU. 4.014.834 (de Concannon).

Ejemplo 1

Una muestra de 52,8 g de dispersión de PFA (30,3% en peso de sólidos) se diluyó con 107,2 g de agua desmineralizada a 10% en peso de sólidos. Esta dispersión diluida se colocó en un mezclador Waring provisto de un
40 reostato para permitir control de velocidad. La dispersión se agitó a la velocidad mínima a la que el mezclador mantiene un funcionamiento a velocidad constante (agitación aunque todavía vigorosa, consistente con el rendimiento de dichos mezcladores). Esta correspondió a un ajuste de reostato de aproximadamente 25% a escala completa. A la dispersión agitada, se añadieron lentamente 80 g de una disolución al 5% en peso de resina PAI-1 en NMP, preparada diluyendo la disolución como se recibió con NMP. La precipitación de PAI se hizo evidente
45 inmediatamente. Tras completarse la adición, se añadieron 50 g de una disolución de 1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado, en 10 partes en volumen de agua y se continuó la agitación durante aproximadamente 5 min.

La suspensión resultante se filtró con vacío usando un filtro de papel Whatman[®] nº 54 (de Whatman Paper Ltd.) en un embudo Bucherer. (Antes de la adición de HCl a la mezcla, la suspensión pasó a través de un filtro de papel,
50 mostrando el muy pequeño tamaño de partículas obtenido, mediante el procedimiento mencionado antes). Los sólidos se suspendieron luego en aproximadamente 200 ml de agua y se agitaron para exponer la superficie de las partículas a extracción adicional de NMP. La nueva suspensión se filtró nuevamente, y el ciclo lavado/filtración se repitió dos veces más, para asegurar mínimos niveles de NMP residual. Los sólidos húmedos se secaron a

continuación, en un horno de aire circulante a 100°-110°C para obtener un polvo que fluye libremente, que era adecuado para revestimiento en polvo mediante procedimientos, tales como pulverización electrostática.

5 La mezcla seca se analizó (analizador de tamaño de partículas Coulter) para tener un tamaño medio de partículas de aproximadamente 100 µm, con evidencia de una fracción principal de aproximadamente 6-10 µm y otra fracción a aproximadamente 200 µm. Las fotomicrografías electrónicas muestran que el polvo se compone de partículas con formas irregulares y comprenden partículas fluoropoliméricas fundamentales arrastradas en una matriz de resina de PAI, como se muestra en la Figura 1.

10 La mezcla seca se suspendió en isopropanol para permitir aplicar una fina capa sobre una lámina de aluminio liso de 0,025 pulgadas (0,6 mm) de espesor (de Q-Panel Co., Lote nº4-412). Como se analizó en isopropanol, el tamaño medio de partículas es aproximadamente de 15 a 20 µm. Tras secar con aire, el aluminio revestido se horneó en un horno de aire circulante a 800°F (427°C) durante 10 min. El revestimiento marrón oscuro resultante era liso y se adhirió fuertemente al aluminio, como se evidenció por la imposibilidad de retirar el revestimiento con extrema presión de uña de pulgar, tanto al revestir como tras ebullición del panel revestido en agua durante 30 min.

15 Este ejemplo ilustra que las partículas fluoropoliméricas fundamentales, se incorporan en la matriz de PAI mediante el procedimiento de esta invención. Como tal, los componentes de polvo que fluye libremente resultante son arrastrados unos con otros, y la mezcla se comporta más bien como una totalidad inseparable que una mezcla de dos tipos de partículas discretas, que pueden ser separadas mediante un adecuado método de clasificación física. El polvo que fluye libremente de la invención, es similar al guirlache de cacahuete, no a una mezcla de cacahuetes y caramelo duro.

20 **Ejemplo 2**

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto por lo siguiente:

25 Se preparó una disolución de PAI-2 y sal de ácido poliámico, combinando 1,7 gramos de PAI-2 y 0,31 g de una disolución de ácido poliámico al 28,4% en peso en 33,4 g de NMP. La disolución se añadió lentamente a la dispersión de PFA con agitación, en un mezclador Waring. Tras completarse la precipitación, se añadió una disolución que comprendía 0,31 g de una disolución de sal de ácido poliámico y 1,8 g de NMP. La suspensión resultante, se aisló y secó para producir un polvo que fluye libremente. El polvo se suspendió en isopropanol y se aplicó como en el Ejemplo 1, a una lámina de aluminio lisa para producir un revestimiento fuertemente adherido.

Ensayo control A

30 Se reprodujo esencialmente el ensayo del Ejemplo 1, excepto que el PAI usado fue PAI-2, la cantidad de disolución de PAI/NMP fue 36,7 g y la concentración de PAT en la disolución fue 41,6% en peso (11,1 g de Al y 15,6 g de NMP). Tras la adición de la disolución de PAI/NMP a la dispersión fluoropolimérica, la precipitación fue acompañada por la formación de grandes masas de sólidos pegajosos. Estos sólidos se aglomeraron más allá de la filtración y no se pudieron volver a suspender en agua. Una vez secadas, las masas no se pudieron romper en forma de polvo.

35 Esto muestra que la disolución de NMP, debe ser de una viscosidad lo suficientemente baja como para permitir la precipitación de pequeñas partículas discretas, en condiciones de bajo cizallamiento. Si se obtienen grandes masas de matriz de PAI, no es posible romperlas mediante procedimientos tales como trituración, bien cuando todavía están hinchadas con disolvente de NMP o tras el secado de las masas.

Ensayo control B

40 Se reprodujo esencialmente el ensayo del Ejemplo 1, excepto que se usó una dispersión (PTFE) de homopolímero de TFE, en vez de una dispersión de PFA. Tras la precipitación, los sólidos se separaron inmediatamente de los líquidos como un polvo hidrófobo. El análisis del polvo indicó que era sensible al cizallamiento, similar al polvo fino de PTFE. El polvo no fluía libremente, y no se podía procesar con métodos, tales como revestimiento de polvo electrostático.

Realización II - Ejemplos

45 Se puede usar polvo de PFA (20 micrómetros de tamaño medio de partículas) obtenido de la dispersión coagulada de PFA, tal como la usada en el Ejemplo 1 y peletizada luego según la patente europea EP 0226668. Dicho producto está disponible de DuPont Company con el nombre comercial TEFLON® PFA Powder Coating 532-5011.

50 El polvo de FEP (30 micrómetros de tamaño medio de partículas) se puede fabricar a partir de una dispersión acuosa de FEP de una manera similar al polvo de PFA, según las enseñanzas de la patente europea EP 0222945. Dicho producto está disponible de DuPont Company con el nombre comercial TEFLON® PFA Powder Coating 532-8110.

La resina de PES usada fue "ULTRASON E-2020 Pearl PE Sulfone" producida por BASF Corp.

Se usó la resina PAI -1 como se describió antes.

Ejemplo 3 – Procedimiento de filtración

Cinco composiciones de 3-1 a 3-5 variando tipo y cantidad de resina aglutinante se prepararon según la segunda realización de la invención, usando el procedimiento de filtración para aislar las partículas de múltiples componentes.

5 Usando las proporciones enumeradas en la Tabla 1, se prepararon disoluciones que contenían aglutinante polimérico y NMP(N-metil pirrolidona). A 1 Kg de la disolución, se añadió polvo de PFA y se mezcló con un mezclador tipo Lightning a temperatura ambiente, a aproximadamente 500 rpm durante 1 hora.

Tabla 1 Preparación de disoluciones

Número de muestra	g de PES añadidos	g de PAI añadidos	g de NMP añadidos	g de PFA añadidos	g de FEP añadidos
3-1,4-1, 5-1	50	0	950	950	0
3-2, 4-2, 5-2	200	0	950	800	0
3-3,4-3,5-3	0	139	861	950	0
3-4, 4-4, 5-4	0	556	444	800	0
3-5, 4-5, 5-5	62	172	766	868	8
4-6	100	0	950	0	900

10 La disolución de PFA/ aglutinante se dejó que se asentara toda la noche. El líquido flotante se decantó y filtró con vacío usando un filtro de papel calidad analítica en un embudo Bucherer. El polvo se secó en bandeja a temperatura ambiente, con un espesor de polvo de 0,5 cm durante dos días. A continuación, el polvo se secó de nuevo en un horno de aire circulante, a una temperatura de 250^of (121^oC) durante 8 horas.

15 El polvo seco se sometió a trituración en un molino de pines modelo Alpine, para romper los grandes aglomerados y lograr un fino polvo que fluye libremente. El polvo se separó luego tamizando a través de un tamiz normalizado U.S.A. Standard Testing Sieve n^o 400 de (38 micrómetros de abertura).

La caracterización de partículas se realizó mediante análisis de tamaño de partículas Coulter. El tamaño medio de partículas de las partículas de múltiples componentes, se determinó que sea de aproximadamente 20 micrómetros, variando el tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 40 micrómetros.

20 El polvo aislado se aplicó a paneles de aluminio y acero laminados en frío de 4" x 12" (10,1 cm x 30,5 cm) que fueron granallados. Los paneles se limpiaron con un enjuague de acetona. El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Un juego de estos paneles se hornearon unos minutos a continuación, en un horno de aire circulante a una temperatura de 750 ^oF (399^oC) durante 10 minutos a 750 ^oF (399^oC) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

25 Un segundo juego de estos paneles se revistieron con revestimiento en polvo de PFA 532-5010 con nombre comercial TEFLON® (de DuPont, con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros). El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Los paneles se hornearon unos minutos en un horno de aire circulante a una temperatura de 750 ^oF (399^oC) durante 10 minutos a 750 ^oF (399^oC) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

30 Los paneles revestidos se sometieron a ensayo de adherencia por presión con uña post ebullición en agua y se contrastó con el Ensayo control C. Los resultados se muestran, a continuación.

Ensayo control C - MEZCLA SECA

35 Se preparó una mezcla seca de 380 g de polvo de PFA y 20 g de PES mezclando los componentes del polvo en un mezclador Waring, modelo n^o 1L, durante 10 minutos a la velocidad más alta y subsiguientemente, agitando por volteo la mezcla en un frasco de vidrio de 1 litro a 60 rpm durante 1 hora.

5 La mezcla de polvo se aplicó a paneles de aluminio y acero laminados en frío de 4" x 12" (10,1 cm x 30,5 cm) que fueron granallados. Los paneles se limpiaron con un enjuague de acetona. El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Un juego de estos paneles se hornearon luego unos minutos en un horno de aire circulante a una temperatura de 750 °F (399°C) durante 10 minutos a 750 °F (399°C) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

10 Un segundo juego de estos paneles se revistieron con revestimiento en polvo de PFA 532-5010 con nombre comercial TEFLON® (de DuPont, con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros). El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Los paneles se hornearon unos minutos en un horno de aire circulante a una temperatura de 750 °F (399°C) durante 10 minutos a 750 °F (399°C) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

15 La Figura 2 muestra una micrografía óptica a 70 aumentos de una composición de partículas de múltiples componentes de fluoropolímero/poliétersulfona preparada según en Ensayo control C y se aplicó a un panel de aluminio limpio y se horneó durante 10 minutos a 750°F (399°C). PES es una partícula esférica en medio de la micrografía. PFA es la porción transparente cristalina, que rodea la partícula esférica de PES y no visible en la micrografía. El panel de aluminio bajo el revestimiento es visible.

20 Los paneles revestidos se sometieron a ensayo de adherencia por presión con uña post ebullición en agua. Las películas del Ensayo control C se pelaron fácilmente de los paneles. En contraste, las películas fabricadas según la presente invención, fueron mucho más difíciles de pelar o no se pudieron pelar en lo absoluto. Los paneles revestidos con las películas de Ejemplos 3-2, no se pudieron pelar de los paneles de aluminio granallados ni de los paneles de acero, con o sin capa de PFA. Las películas de Ejemplos 3-5 no se pudieron pelar de los paneles de aluminio granallados.

Ejemplo 4 –Procedimiento de evaporación

25 Como se describió en el Ejemplo 3, seis composiciones de 4-1 a 4-6 variando tipo y cantidad de resina fluoropolimérica y de aglutinante se prepararon según la segunda realización de la invención, usando el procedimiento de evaporación para aislar las partículas de múltiples componentes.

Usando las proporciones enumeradas en la Tabla 1, se prepararon disoluciones que contenían aglutinante polimérico y NMP(N-metil pirrolidona). A 1 Kg de la disolución, se añadió polvo fluoropolimérico y se mezcló con un mezclador tipo Lightning a temperatura ambiente, a aproximadamente 500 rpm durante 1 hora.

30 La disolución de fluoropolímero/aglutinante se secó en bandeja a temperatura ambiente, con un espesor de suspensión de aproximadamente 0,5 cm durante dos días. A continuación, el polvo se secó de nuevo en un horno de aire circulante con una temperatura de 250°F (121°C) durante 8 horas.

35 El polvo seco se sometió a trituración en un molino de pines modelo Alpine, para romper los grandes aglomerados y lograr un fino polvo que fluye libremente. El polvo se separó luego tamizando a través de un tamiz normalizado U.S.A. Standard Testing Sieve nº 400 de (38 micrómetros de abertura). Se encontró que la caracterización de tamaño de partículas era similar a los resultados obtenidos en el Ejemplo 3.

40 El polvo aislado se aplicó a paneles de aluminio y acero laminados en frío de 4" x 12" (10,1 cm x 30,5 cm) que fueron granallados. Los paneles se limpiaron con un enjuague de acetona. El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Un juego de estos paneles se hornearon luego unos minutos en un horno de aire circulante con una temperatura de 750 °F (399°C) durante 10 minutos a 750 °F (399°C) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

45 Un segundo juego de estos paneles se revistieron con revestimiento en polvo de PFA 532-5010 TEFLON® (de DuPont, con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros). El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Los paneles se hornearon unos minutos en un horno de aire circulante con una temperatura de 750 °F (399°C) durante 10 minutos a 750 °F (399°C) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

50 La Figura 3 es una micrografía óptica a 70 aumentos de una composición de partículas de múltiples componentes de fluoropolímero/poliétersulfona preparada según el Ejemplo 4-2 y se aplicó a un panel de aluminio limpio y se horneó durante 10 minutos a 750°F (399°C). Las cantidades de PFA y PES son las mismas que las presentes en el Ensayo control C, pero una turbidez sobre el panel indica la uniformidad de la distribución de PES lo que proporciona por tanto aglutinante adhesivo sobre todo el panel, en contraste con la pequeña mancha de PES mostrada en la Figura 2.

55 Los paneles revestidos se sometieron a ensayo de adherencia por presión con uña post ebullición en agua y se comparó con el Ensayo control C. Las películas del Ensayo control C se pelaron fácilmente de los paneles. En contraste, las películas fabricadas según la presente invención, fueron mucho más difíciles de pelar o no se pudieron

pelar en lo absoluto. Los paneles revestidos con películas de Ejemplos 4-6, no se pudieron pelar de los paneles de aluminio granallados ni de los paneles de acero, con o sin capa de PFA. Las películas de los Ejemplos 4-1 y 4-3, no se pudieron pelar de los paneles de aluminio granallados, con o sin capa de PFA. Las películas de los Ejemplos 4-2, no se pudieron pelar del aluminio granallado, con o sin capa de PFA, ni de acero granallado, con capa de PFA.

5 Ejemplo 5- Procedimiento de tratamiento acuoso

Similar al Ejemplo 3, cinco composiciones de 5-1 a 5-5 variando tipo y cantidad de resina aglutinante se prepararon según la segunda realización de la invención, usando el procedimiento de tratamiento acuoso para aislar las partículas de múltiples componentes.

10 Usando las proporciones enumeradas en la Tabla 1, se prepararon disoluciones que contenían aglutinante polimérico y NMP(N-metil pirrolidona). A 1 Kg de la disolución, se añadió polvo de PFA y se mezcló con un mezclador tipo Lightning a temperatura ambiente, a aproximadamente 500 rpm durante 1 hora.

15 La disolución de PFA/aglutinante se trató con 1 Kg de agua, añadida lentamente mientras que el mezclador Lightning continuaba mezclando. PAI/aglutinante se precipita o separa de la disolución, dando como resultado una masa que parece un requesón. El material sólido se retira por decantación del agua/NMP líquido y la masa de resina se secó en bandeja a temperatura ambiente, con un espesor de suspensión de aproximadamente 0,5 cm durante dos días. A continuación, el polvo se secó de nuevo en un horno de aire circulante a una temperatura de 250°F (121°C) durante 8 horas.

20 El polvo seco se sometió a trituración en un molino de pines modelo Alpine, para romper los grandes aglomerados y lograr un fino polvo que fluye libremente. El polvo se separó luego tamizando a través de un tamiz normalizado U.S.A. Standard Testing Sieve nº 400 de (38 micrómetros de abertura). Se encontró que la caracterización de tamaño de partículas era similar a los resultados obtenidos en el Ejemplo 3.

25 El polvo aislado se aplicó a paneles de aluminio y acero laminado en frío de 4.0" x 12.0" (10,1 cm x 30,5 cm) que fueron granallados. Los paneles se limpiaron con un enjuague de acetona. El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Un juego de estos paneles se hornearon luego unos minutos en un horno de aire circulante con una temperatura de 750 °F (399°C) durante 10 minutos a 750 °F (399°C) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

30 Un segundo juego de estos paneles se revistieron con revestimiento en polvo de PFA 532-5010 TEFLON® (de DuPont, con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 35 micrómetros). El dispositivo de aplicación fue una pistola de pulverización electrostática Versaspray II de Nordson, a aproximadamente 50.000 voltios. Los paneles se hornearon unos minutos en un horno de aire circulante con una temperatura de 750 °F (399°C) durante 10 minutos a 750 °F (399°C) de temperatura de metal, como se determinó mediante un termopar tipo K.

35 Los paneles revestidos se sometieron a ensayo de adherencia por presión con uña post ebullición en agua y se comparó al Ensayo control C. Las películas del Ensayo control C se pelaron fácilmente de los paneles. En contraste, las películas fabricadas según la presente invención, fueron mucho más difíciles de pelar o no se pudieron pelar en lo absoluto. Los paneles revestidos con películas de Ejemplos 5-2, no se pudieron pelar de los paneles de aluminio granallados, con o sin capa de PFA. Las películas de Ejemplos 5-1 y 5-5, no se pudieron pelar del panel de aluminio granallado, con capa de PFA.

Realización III - Ejemplos

40 El monómero funcional usado en Ejemplos 6-10 fue $CF_2=CF-[OCF_2CF(CF_3)]_n-O-CF_2CF_2-COOH$ ó 8-carboxil-perfluoro(3,6-dioxa-5-metil-1-octeno), denominado de aquí en adelante EVE-COOH. Véase, la patente de EE.UU. 4.138.426.

45 La resina aglutinante polimérica usada en los siguientes ejemplos fue una resina de PAI poli(amida-imida) de nombre comercial Torlon® AI-10 (de Amoco Chemicals Corp.), una resina sólida que contiene 6-8% de NMP residual y se usó como se recibió. La resina de PAI se usó en los siguientes ejemplos como una disolución al 5% en peso de NMP.

Ejemplo 6

Preparación de fluoropolímero funcional con núcleo/capa de revestimiento.

50 Se cargó un autoclave de 3,8 litros con 2.300 ml de agua desmineralizada y se desaireó por evacuación y purga de nitrógeno. Durante el vacío, se añadieron 25 g de una disolución al 20% en peso de C-8, 17 ml de PEVE y 1 g de etano. La temperatura se aumentó a 80°C y la presión se aumentó a 300 psig (2,17 MPa) por adición de TFE. Se añadió una carga iniciadora inicial de 60 ml de una disolución acuosa de 2 g/l de APS. Al empezar, se registró una caída de presión de 5 psi (0,03 MPa), iniciándose una alimentación de la mezcla de TFE y PEVE en una relación TFE:PEVE = 97,1:2,9 en peso para mantener la presión en 300 psig (2,07 MPa). También, se empezó una adición

de 0,5 ml/min de la misma disolución iniciadora y se continuó a lo largo de la polimerización. Cuando se añadieron 600 g de mezcla de TFE/PEVE tras el comienzo de la preparación, se añadieron 10 ml de EVE-COOH. Después de añadir la mezcla de 650 g de TFE/PEVE tras el comienzo de la preparación, se detuvieron todas las alimentaciones y se dejó que la presión cayera a 150 psig (1,1 MPa). El reactor se purgó y enfrió, y se recogió el producto en dispersión. Los contenidos en sólidos de la dispersión fue 20,2% en peso. La fotomicroscopía electrónica mostró que el tamaño medio de la partícula del fluoropolímero en la dispersión era de aproximadamente 0,13-0,14 μm , como se muestra en la Figura 4. Los sólidos de polímero fueron aislados de una alícuota de la dispersión mediante coagulación por cizalla, con adición suficiente de ácido nítrico para producir una disolución madre transparente. La resina producida seca contenía 6,0% en peso de PEVE y 1,9% en peso de unidades derivadas de EVE-COOH, como se determinó mediante análisis NMR. El punto de fusión fue 289°C.

Ejemplo 7

Revestimiento de fluoropolímero con PAI

Se cargaron seis pequeños viales con las diversas cantidades enumeradas en la Tabla 5 de la dispersión fluoropolimérica cruda (Disp. FP) del Ejemplo 6. A continuación, se añadieron 5 g de una disolución de PAI/NMP al 5% en peso, a cada vial y los contenidos se mezclaron suavemente invirtiendo los viales. La Tabla 2 muestra la relación (PAI/FP) de resina PAI a resina fluoropolimérica, en base a sólidos añadidos. Los precipitados se formaron inmediatamente en cada caso, y se asentaron en el fondo de los viales como masas marrones amarillentas, cuyas fases líquidas tenían diferentes grados de turbidez y de color amarillo. El líquido de los Ejemplos 7-4 tenía la mejor combinación de transparencia y de claridad de color. En los ensayos en los que se usó menos dispersión fluoropolimérica, el líquido flotante era transparente pero amarillo más oscuro, mientras que en los ensayos en los que se usó más dispersión fluoropolimérica, el líquido flotante era claro pero turbio.

Tabla 5. Cantidades de dispersión y relaciones de sólidos en el Ejemplo 7

Ej.	Disp. FP (g)	PAI/FP (wt/wt)
7-1	0,208	1/0,2
7-2	1,04	1/1
7-3	2,08	1/2
7-4	2,60	1/2.5
7-5	3,12	1/3
7-6	4,16	1/4

Ejemplo 8

Caracterización de partículas revestidas

Se repitió esencialmente el procedimiento de Ejemplos 7-2 y se dejó que la mezcla se asentara durante toda la noche. El líquido amarillento se decantó, y el sedimento marrón amarillento se dispersó en aproximadamente 5 g de NMP. La suspensión resultante era estable, al juzgar por la ausencia de sedimento al día siguiente. La microscopía electrónica de barrido mostró que las partículas resultantes eran más grandes que las partículas en dispersión crudas de fluoropolímero, con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 0,15-0,16 μm , como se muestra en la Figura 5. Esto indica, sorprendentemente, que la resina de PAI reviste las partículas fluoropoliméricas con una capa delgada. El aumento de tamaño de las partículas se calcula que esté dentro del intervalo esperado, en base a la relación de sólidos de los componentes, con algún resto de resina PAI en la disolución, como lo indica el color residual del medio. El espesor (delgadez) de la capa de revestimiento proporciona una superficie de PAI que corresponde a un tamaño de partículas de PAI más pequeño y eficaz que el que se puede producir por precipitación, trituración convencional u otros procedimientos de conminución.

Ejemplo 9

Se repitió esencialmente el procedimiento de Ejemplos 7-4, excepto que las cantidades de dispersión y disolución se aumentaron para obtener una mayor cantidad de precipitado. Los sólidos formados se aislaron por centrifugación, luego se lavaron con agua desmineralizada y se secaron. Los agregados se rompieron mediante trituración breve en un molino con cuchillas rotantes (modelo A10 S1, de Janke & Kunkel KG) y se tamizaron a través de un tamiz de 75

5 μm . Se usó una alícuota del polvo seco para preparar una suspensión al 10% en peso de fluoropolímero/PAI, y la suspensión se usó para aplicar una película húmeda de 4 mil (0.1 mm) de espesor sobre un acero limpiado con chorro de arena. El revestimiento se horneó a 250°C durante 30 min. Luego, se prensó una película de 10 mil (0,25 mm) de espesor de copolímero TFE/PPVE (con nombre comercial Teflon[®] PFA fluoropolymer film, calidad 340, de DuPont) sobre el revestimiento de fluoropolímero/PAI en una prensa de laboratorio a 350°C. Se midió el grado de adherencia de la película de PFA al revestimiento de fluoropolímero/PAI, y del revestimiento de fluoropolímero/PAI al sustrato de acero usando el ensayo de adherencia post ebullición en agua (PWA, del inglés Post Water Adhesion Test). Ambos resultados fueron excelentes tras dos días en agua hirviendo, demostrando la adherencia de la composición al sustrato de metal y la utilidad de la composición de la invención como imprimación en revestimientos fluoropoliméricos de múltiples capas.

10

Ejemplo 10

Los sólidos secos del Ejemplo 9 se revistieron sobre un panel de aluminio mediante pulverización estática, seguido de horneado a 750°-800°F (399°-427°C) durante 10 min. La adherencia de las partículas revestidas al aluminio fue excelente, como se comprobó mediante el ensayo de rascado, antes y después de hervir en agua durante 1 hora.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición que comprende una pluralidad de partículas de múltiples componentes, un componente de cada una de dichas partículas es fluoropolímero fabricable en masa fundida y otro componente de cada una de dichas partículas es un aglutinante polimérico no disperso libre de flúor resistente a altas temperaturas, en el que dicho aglutinante polimérico no está disperso en dicho componente fluoropolimérico, para aplicar como revestimiento o imprimación sobre un sustrato metálico,
- 5 en el que, la composición está en forma de polvo que fluye libremente.
2. El uso según la reivindicación 1, en el que dichos componentes están unidos entre sí por unión mecánica.
3. El uso según la reivindicación 2, en el que dicha unión mecánica está en forma de dicho componente fluoropolimérico disperso en una matriz de dicho aglutinante polimérico, o en forma de un núcleo de fluoropolímero revestido con dicho aglutinante polimérico.
- 10 4. El uso según la reivindicación 3, en el que dicho componente fluoropolimérico se deriva de partículas fundamentales de dispersión fluoropolimérica acuosa, producidas por polimerización acuosa.
5. El uso según la reivindicación 4, en el que dicho núcleo fluoropolimérico se deriva de partículas de fluoropolímero en polvo.
- 15 6. El uso según la reivindicación 1, en el que dichos componentes están unidos entre sí por interacción química.
7. El uso según la reivindicación 6, en el que dicho fluoropolímero y dicho aglutinante polimérico están unidos entre sí químicamente y dicho aglutinante polimérico está en forma de un revestimiento que rodea un núcleo de dicho fluoropolímero
- 20 8. El uso según la reivindicación 7, en el que dicho fluoropolímero se deriva de partículas fundamentales de dispersión fluoropolimérica acuosa producida por unidades de polimerización acuosa de grupos funcionales polares.
9. El uso según la reivindicación 1, en el que el aglutinante polimérico resistente a altas temperaturas comprende un componente o una combinación de componentes seleccionados del grupo que consiste en polisulfonas, poliétersulfonas, poliimididas, poliamida imidas, y sal de ácido poliámico.
- 25 10. Un procedimiento para aplicar un revestimiento o imprimación sobre un sustrato metálico, que comprende fabricar una composición, que comprende una pluralidad de partículas de múltiples componentes, un componente de cada una de dichas partículas es fluoropolímero fabricable en masa fundida y otro componente de cada una de dichas partículas es un aglutinante polimérico no disperso libre de flúor resistente a altas temperaturas, en el que dicho aglutinante polimérico no se dispersa en dicho componente fluoropolimérico, combinando partículas de dicho fluoropolímero fabricable en masa fundida con una disolución de dicho aglutinante polimérico libre de flúor resistente a altas temperaturas,
- 30 mezclar dicho fluoropolímero con dicha disolución de aglutinante;
- aislar una composición de partícula de múltiples componentes, estando dicha composición en forma de polvo que fluye libremente; y
- 35 aplicar la composición sobre un sustrato metálico.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho fluoropolímero fabricable en masa fundida se añade en forma de una dispersión fluoropolimérica acuosa de partículas fundamentales producidas por polimerización acuosa.
- 40 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho disolvente de dicho aglutinante polimérico está presente en dicha disolución y dicho disolvente es miscible en el agua presente en dicha dispersión acuosa.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la superficie de dichas partículas fluoropoliméricas fundamentales producidas por polimerización acuosa contiene unidades de grupos funcionales polares.
14. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho fluoropolímero fabricable en masa fundida se añade en forma de partículas de polvo fluoropolimérico.
- 45 15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que dichas partículas de múltiples componentes se aíslan por filtración.
16. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que dichas partículas de múltiples componentes se aíslan por evaporación. 14

17. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que dichas partículas de múltiples componentes se aíslan por tratamiento acuoso.



FIG. 1

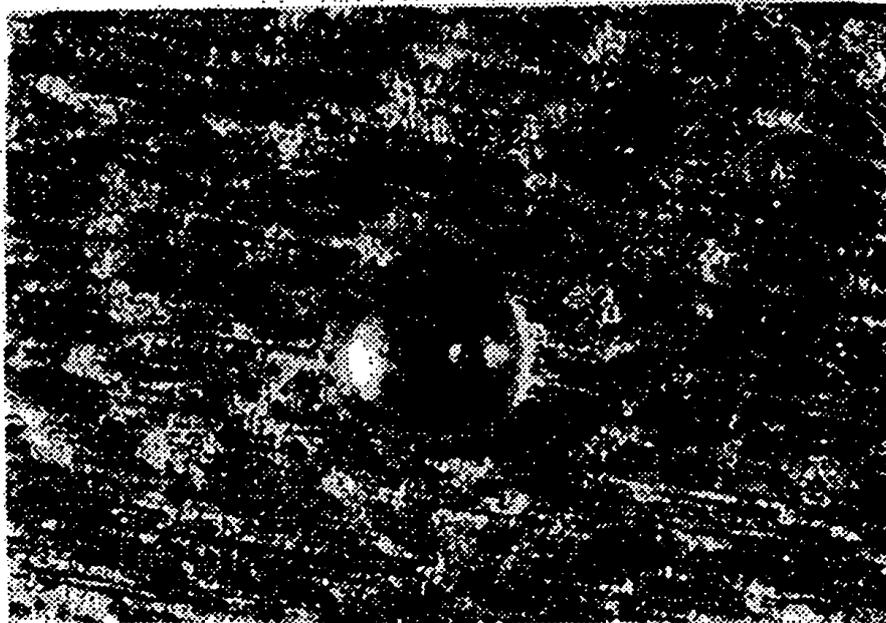


FIG. 2

FIG. 3

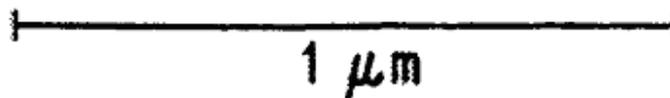
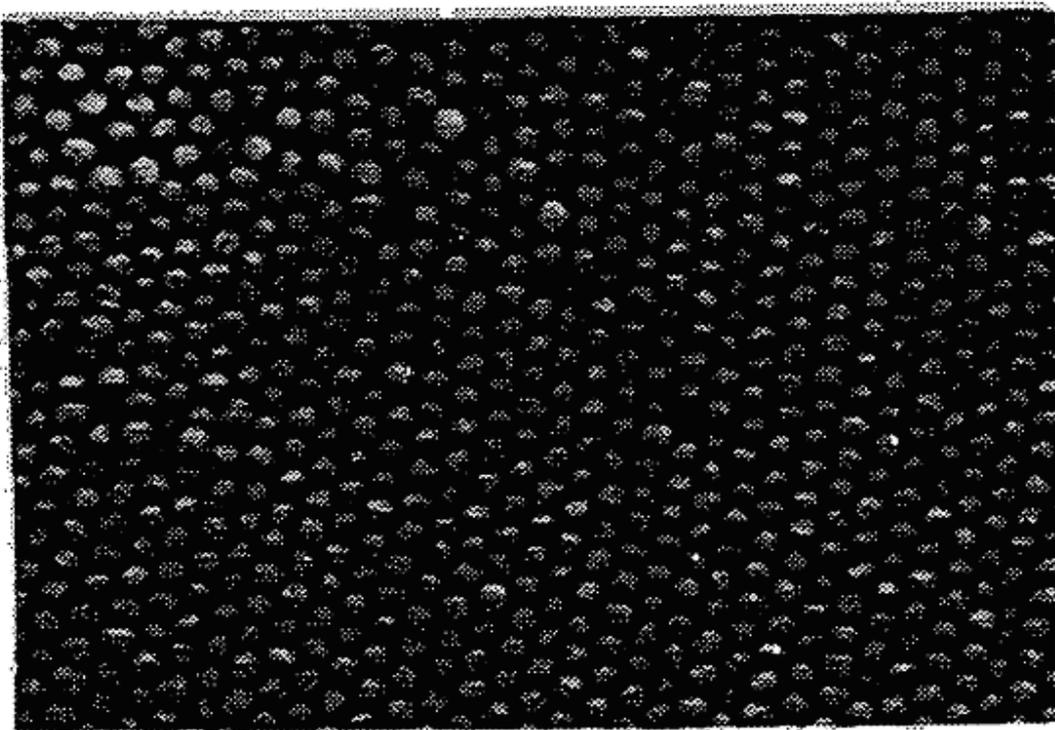


FIG. 4

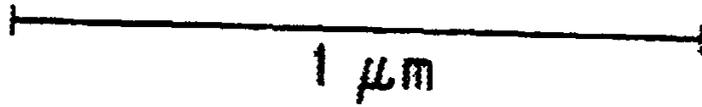
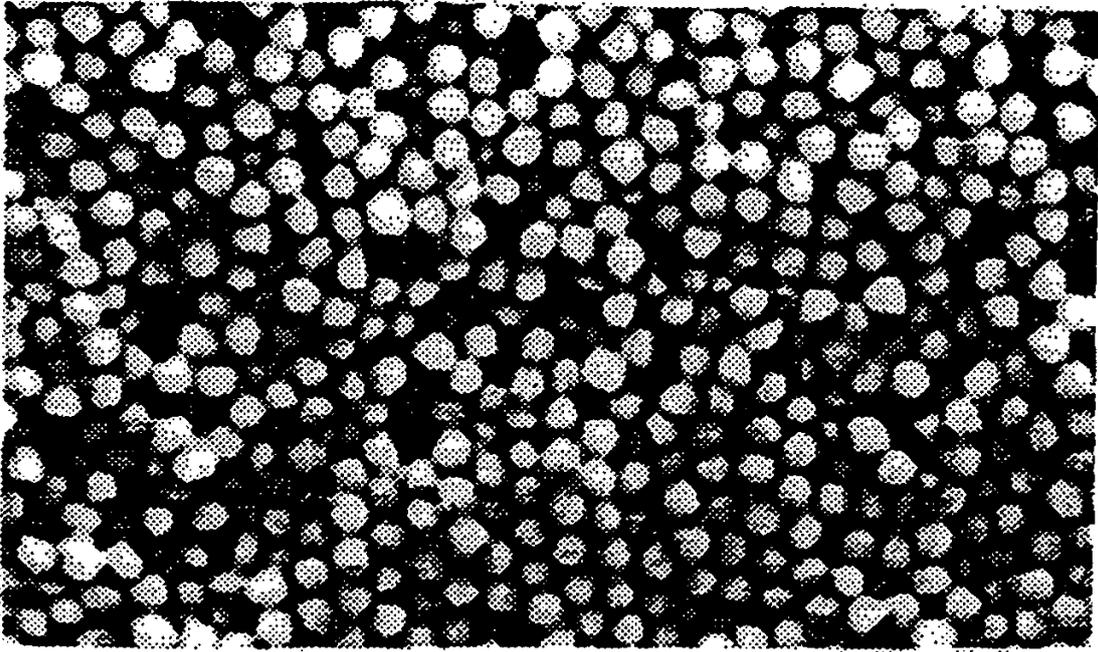


FIG. 5