

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 034**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03747247 .9**

96 Fecha de presentación: **13.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1499664**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

54 Título: **Método para tratar partículas de fluoropolímero y los productos del mismo**

30 Prioridad:
23.04.2002 US 128185
16.01.2003 US 345541

73 Titular/es:
LAUREL PRODUCTS, LLC
132 AUGUSTA DRIVE
MOORESTOWN, NJ 08057, US

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

72 Inventor/es:
COATES, Michael;
DEMONDE, Wes y
DAVIDSON, Kurt

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 381 034 T3

DESCRIPCIÓN

Método para tratar partículas de fluoropolímero y los productos del mismo.

La presente invención se refiere a fluoropolímeros perfluorados. Más particularmente, la presente invención se dirige a la producción de un nuevo fluoropolímero perfluorado al usar una fuente de alta energía para inmovilizar macromoléculas sobre la superficie de partículas de fluoropolímero perfluorado y/o para modificar el peso molecular de las partículas de fluoropolímero perfluorado.

Los fluoropolímeros se definen ampliamente en la presente memoria como cualquiera de los polímeros (o polímeros inertes) que contienen flúor, incluyendo homopolímeros, copolímeros y terpolímeros que tienen superficies no humedecibles y químicamente inertes que, aunque se deseen en algunas aplicaciones, limitan el uso de estos materiales en otras aplicaciones.

La tecnología del revestimiento de artículos con fluoropolímeros se ha estado desarrollando a lo largo de dos direcciones fundamentalmente distintas basadas en la forma física de los fluoropolímeros de polvo y látex. En cada caso, el revestimiento final, que puede ser una capa pelicular continua, por ejemplo, se obtiene típicamente al calentar los fluoropolímeros aplicados por encima de sus puntos de fusión.

Se han desarrollado procedimientos y productos que proporcionan ventajas específicas para aplicaciones de fluoropolímeros de polvo y látex. Para tecnologías que usan fluoropolímeros en polvo, se han desarrollado composiciones de polímero y tamaños de partícula y conformaciones modificados para mejorar tanto el rendimiento de la aplicación (rendimiento por pasada) como el comportamiento de la película resultante por unidad de grosor de película. El principal obstáculo intrínseco para las mejoras en el uso de fluoropolímeros en polvo es su escasa conductividad eléctrica superficial.

Para los látices, la energía superficial ultrabaja y el alto peso específico peculiares de los fluoropolímeros (pueden definirse como totalmente hidrófobos) han forzado la adopción de diferentes tecnologías de fabricación ya que la síntesis del polímero de base (p. ej. dispersión) se caracteriza por partículas de polímero que tienen un diámetro medio dos órdenes de magnitud menor que los polvos, y por el uso extensivo de tensioactivos, tanto tensioactivos fluorados usados durante la síntesis como tensioactivos hidrogenados para el cremado de una dispersión diluida obtenida a partir de la síntesis, y para la estabilización y la formulación de látices concentrados manejables mediante las técnicas de aplicación (p. ej. revestimiento por pulverización, rodillos, cortina). Sin embargo, ambos tipos de tensioactivos, intrínsecos a la tecnología, son perjudiciales para la aplicación del revestimiento, afectando negativamente al rendimiento y las características de la capa pelicular (p. ej. continuidad de la película, adhesión al sustrato, etc.).

Puede concebirse teóricamente un modo de alejarse de estos dos enfoques fundamentales, e implica la modificación de la superficie de las partículas de fluoropolímero, para hacerlo más compatible con el amplio espectro de medios portadores polares disponibles (p. ej. agua), pero sin alterar/dañar las propiedades de la masa de fluoropolímero.

Se conocen y se establecen en la técnica tratamientos superficiales del fluoropolímero. Fluoropolímeros en forma de láminas, películas y artículos conformados se han tratado químicamente, se han sometido a descarga eléctrica usando descarga en corona y plasmas, se han sometido a tratamiento a la llama y se han sometido a tratamiento físico tal como procedimientos químicos de adsorción. En todos los casos, los resultados deseados a menudo no han sido del todo satisfactorios. Por ejemplo, los cambios superficiales efectuados mediante tratamientos químicos producen un oscurecimiento de la superficie y los procedimientos químicos de absorción están sometidos a deterioro y pérdida a lo largo del tiempo.

Los tratamientos a la llama pueden provocar un daño no deseado si no se controlan apropiadamente.

Los tratamientos eléctricos parecen haberse convertido en los procedimientos más aceptados para los efectos a largo plazo. Sin embargo, según se analiza anteriormente, estos procedimientos de tratamiento tienen limitaciones.

Los procedimientos de descarga en corona y de tratamiento a la llama se usan para tratar las superficies de películas de polímero y otros sustratos tales como papeles metalizados, papeles, etc. Estos procedimientos de tratamiento incrementan la energía superficial de los sustratos, lo que a su vez mejora la humectabilidad, la imprimibilidad y la adhesión sobre estos sustratos. Las descargas en corona pueden producir descargas localmente concentradas conocidas como secuencias ("streamers"). Estas secuencias conducen a alguna falta de uniformidad en el tratamiento de las superficies peliculares, y la energía concentrada de las secuencias también puede dañar microscópicamente la superficie pelicular. Además, el tratamiento en corona puede producir tratamiento en la cara posterior, lo que no es deseable en muchas aplicaciones.

El tratamiento a la llama también tiene limitaciones en términos de modificación superficial por oxidación, dificultad en el control y posibilidad de cargas térmicas excesivas.

El tratamiento con plasma es un método eficaz para tratar superficies para incrementar la energía superficial y mejorar la humectabilidad, la imprimibilidad y la adhesión. El plasma produce un tratamiento superficial uniforme sin provocar tratamiento en la cara posterior del sustrato.

Se han desarrollado procedimientos de tratamiento con plasma de baja presión o atmosférico (APT) que proporcionan ventajas únicas sobre las tecnologías existentes para el tratamiento superficial. El aparato usado en el tratamiento con plasma atmosférico no requiere un sistema de vacío, produce un plasma de alta densidad y proporciona el tratamiento de diversos sustratos a baja temperatura mientras se trabaja a presión atmosférica. Los beneficios del tratamiento con plasma incluyen una degradación reducida de la morfología superficial, niveles de tratamiento (dinámicos) superiores, eliminación del tratamiento en la cara posterior y duración prolongada a lo largo del tiempo de tratamiento.

Según se presenta por A. Yializis et ál. (Atmospheric Plasma - The New Functional Treatment for Film, 2000 TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference pp. 1343-1352), se han desarrollado procedimientos de tratamiento con plasma atmosférico para tratar bandas y películas continuas.

La presente invención proporciona un método, descrito más adelante, para tratar partículas de fluoropolímero perfluorado (posteriormente en la presente memoria "perfluoropolímero") que incluye ligar macromoléculas a partículas de perfluoropolímero usando una fuente de alta energía, tal como plasma atmosférico, radiación de rayos X, radiación electrónica, irradiación con haz iónico, radiación ultravioleta u otros métodos adecuados para cambiar las características funcionales de las partículas de perfluoropolímero. En la presente memoria, "radiación" e "irradiación" se refieren cada una generalmente al tratamiento mediante exposición a radiación.

La Solicitud de Patente de EE. UU. N° de Serie 10/128.185, la solicitud originaria de la presente solicitud de patente, describe métodos para tratar fluoropolímeros, en los que un polvo de fluoropolímero seco se combina con una macromolécula en un disolvente, seguido por secado para evaporar el disolvente, y a continuación aplicar alta energía en la forma de un tratamiento con plasma atmosférico, por ejemplo, que liga las macromoléculas a las partículas de fluoropolímero individuales del polvo. De este modo, se produce un fluoropolímero con macromoléculas inmovilizadas sobre el mismo, que es hidrófilo, humectable y muestra otras propiedades funcionales deseables.

En un aspecto de método de la invención, descrito adicionalmente en la presente memoria, se ha encontrado que los perfluoropolímeros pueden tratarse en un "sistema en húmedo", en el que se aplica alta energía, tal como un tratamiento con haz electrónico, por ejemplo, a los perfluoropolímeros mientras los mismos están dispersados en un medio líquido.

En un método tal, una macromolécula se añade a una dispersión líquida de partículas de perfluoropolímero, cuya mezcla se somete a continuación a tratamiento con alta energía, tal como tratamiento con haz electrónico, por ejemplo, que liga las macromoléculas a las partículas de perfluoropolímero, formando de ese modo una dispersión de partículas de perfluoropolímero que tienen macromoléculas inmovilizadas sobre las mismas. De este modo, se produce una dispersión de partículas de perfluoropolímero con macromoléculas inmovilizadas sobre las mismas, que es hidrófila, humectable y muestra otras propiedades funcionales deseables. Opcionalmente, la dispersión puede secarse para formar un polvo de perfluoropolímero secado y tratado.

Además, el tratamiento de alta energía de una dispersión líquida de partículas de perfluoropolímero y macromoléculas no solo inmoviliza las macromoléculas sobre las partículas de perfluoropolímero, sino que también puede inducir la escisión de cadena o la reticulación dentro del perfluoropolímero, reduciendo o incrementando de ese modo el peso molecular del perfluoropolímero, respectivamente. La dispersión puede secarse opcionalmente para producir un micropolvo de perfluoropolímero tratado superficialmente.

También puede usarse un agente de reticulación en el presente método para formar reticulaciones dentro de y/o entre las macromoléculas. Por ejemplo, el agente de reticulación puede añadirse a la dispersión antes del tratamiento de alta energía, con lo que durante la aplicación de alta energía a la dispersión, el agente de reticulación forma reticulaciones dentro y/o entre las macromoléculas y enlaces covalentes entre las macromoléculas y el perfluoropolímero para potenciar la inmovilización de las macromoléculas sobre las partículas de perfluoropolímero. Alternativamente, la reticulación puede llevarse a cabo a través de calentamiento térmico, que inmoviliza las macromoléculas sobre las partículas de perfluoropolímero sin enlazamiento covalente entre la macromolécula y el perfluoropolímero.

En una de forma de la misma, la presente invención proporciona una composición que incluye partículas individuales de un perfluoropolímero que tienen un tamaño de partícula de hasta 500 micras y macromoléculas poliméricas

hidrófilas ligadas a las mismas mediante tratamiento de alta energía. El tratamiento de alta energía puede comprender uno de tratamiento con plasma atmosférico, radiación de rayos X, radiación electrónica, irradiación con haz iónico y radiación ultravioleta. La macromolécula puede comprender al menos uno de poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poliacrilamidas, polivinilaminas, polialilaminas, polietileniminas, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietilenglicol, poli(ácido acrílico), poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Las partículas de perfluoropolímero pueden comprender al menos uno de los siguientes polímeros: politetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y copolímero de tetrafluoroetileno-perfluorometilviniléter.

En otra forma de la misma, la presente invención proporciona un método para tratar un perfluoropolímero, que incluye las etapas de proporcionar una mezcla de partículas de un perfluoropolímero que tienen un tamaño de partícula de hasta 500 micras y macromoléculas hidrófilas poliméricas; y someter la mezcla a un tratamiento de alta energía para ligar de ese modo las macromoléculas a las partículas de perfluoropolímero. La mezcla puede ser una de una mezcla de sólidos y una dispersión líquida. En el tratamiento de alta energía, la mezcla se somete a uno de tratamiento con plasma atmosférico, radiación de rayos X, radiación electrónica, radiación de haz iónico y radiación ultravioleta. La macromolécula puede comprender al menos uno de poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poliacrilamidas, polivinilaminas, polialilaminas, polietileniminas, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietilenglicol, poli(ácido acrílico), poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Las partículas de perfluoropolímero pueden comprender al menos uno de los siguientes polímeros: politetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y copolímero de tetrafluoroetileno-perfluorometilviniléter, y mezclas de los mismos.

Un método que realiza la invención, para el tratamiento superficial de partículas de perfluoropolímero, puede incluir las etapas de a) proporcionar las partículas de perfluoropolímero en una dispersión líquida; b) añadir a la dispersión la especie macromolecular y un agente de reticulación; y c) someter la dispersión a tratamiento térmico, con lo que la especie macromolecular se inmoviliza sobre las partículas de perfluoropolímero.

La presente invención se describirá con referencia al dibujo adjunto, que se da solamente como un ejemplo no limitativo, en el que:

la Figura 1 es una gráfica que muestra la pérdida de peso frente al número de pasadas a través del tratamiento con plasma atmosférico para PEG al 5% sobre PTFE.

La presente invención se dirige a fluoropolímeros perfluorados, que según se define en la presente memoria incluyen cualquier polímero que contenga flúor incluyendo homopolímeros, copolímeros y terpolímeros perfluorados, y fluoroelastómeros. Ejemplos de perfluoropolímeros incluyen:

1. Homopolímeros, incluyendo: politetrafluoroetileno (PTFE); y
2. Copolímeros, incluyendo: tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, conocido como etileno-propileno fluorado (FEP), y tetrafluoroetileno y perfluoroviniléteres, conocidos como MFA y PFA.

Generalmente, estos son polímeros elaborados con uno o más de los siguientes ejemplos específicos de perfluoromonómeros incluyendo: tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y perfluoroviniléteres.

Los perfluoropolímeros son bien conocidos por ser inertes y debido a su energía superficial extremadamente baja y falta de polaridad son no humectables. Su inercia hace a los perfluoropolímeros adecuados para el uso en una variedad de aplicaciones incluyendo materiales de soporte, superficies de cocción antiadherentes, etc. Sin embargo, la incapacidad para humedecerse y su inercia química extrema como un polvo limitan su aplicación en otros campos de uso, en los que de otro modo parecerían ser muy deseables. El procedimiento de tratamiento superficial de la presente invención cambia la química superficial de las partículas de polvo de perfluoropolímero de modo que la superficie de las partículas sea químicamente reactiva e interactúe con disolventes polares, mientras se mantienen las características globales de las propiedades del perfluoropolímero en masa.

Durante el curso de la presente invención, el inventor determinó aplicar las tecnologías de tratamiento superficial más eficaces que se usan actualmente para tratar comercialmente láminas, películas y otros artículos conformados de perfluoropolímero a partículas de perfluoropolímero. Como resultado de estos esfuerzos, el presente inventor descubrió inesperadamente que no todas las tecnologías de tratamiento superficial conocidas eran eficaces cuando se aplicaban a polvos de perfluoropolímero.

De acuerdo con la presente invención, los polvos se definen como un material que tiene un tamaño de partícula físico de menos de 100 micras, sin restricciones de longitud a diámetro o diámetro de partícula mínimo.

Al intentar aplicar un tratamiento de plasma atmosférico a polvos de perfluoropolímero usando técnica y tecnologías

existentes, se descubrió que la alta superficie específica de los polvos impedía la eficacia del tratamiento incluso cuando el tratamiento de plasma atmosférico se llevaba a cabo en presencia de moléculas reactivas en fase gaseosa. Esto está en contraste con la eficacia de estas técnicas y tecnologías cuando se usan para tratar superficies laminares de PTFE, donde átomos de flúor individuales se hacen reaccionar y se sustituyen por otras especies químicas pequeñas para dejar grupos reactivos sobre la superficie laminar. Se cree que los resultados diferentes pueden atribuirse al hecho de que la superficie específica unitaria de una lámina o película de PTFE es muy pequeña en comparación con un polvo que puede tener una superficie específica de 1 a 20 m²/gramo. Los resultados iniciales de estas pruebas indican que las técnicas y tecnologías existentes no son competitivas para manejar los altos valores superficiales de los polvos de perfluoropolímero - el tiempo de permanencia y la potencia de entrada serían demasiado grandes.

De acuerdo con esto, la presente invención implica tratar químicamente polvos de perfluoropolímero antes de someterlos a tratamiento con plasma atmosférico. Los resultados de probar este protocolo de tratamiento demuestran que el nuevo tratamiento superficial es mucho más eficaz y permanente que el tratamiento sin tratamiento químico previo. Por otra parte, se ha descubierto inesperadamente que el tratamiento químico previo de los polvos permitía el subsiguiente tratamiento con plasma atmosférico de los polvos a pesar de su gran superficie específica.

La presente invención trata superficialmente polvos de perfluoropolímero que tienen un tamaño de partícula de hasta 500 micras al poner en contacto en primer lugar los polvos con una especie química macromolecular polimérica hidrófila que puede disolverse en un disolvente, incluyendo agua. La especie química se mezcla junto con el polvo de perfluoropolímero de modo que se obtenga una mezcla íntima. La mezclado puede efectuarse en cualquier recipiente agitado adecuado tal como un mezclador PK. Además, puede incluirse un agente de reticulación, según se analiza posteriormente.

Después de la mezclado, el producto resultante se somete a un procedimiento de calentamiento que retira el disolvente y deja una macromolécula seca que se distribuye uniformemente y se mantiene contiguamente sobre la superficie de las partículas de polvo de perfluoropolímero. La concentración de la especie química macromolecular es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25% en peso, siendo generalmente útil una concentración de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5% en peso para los propósitos de la presente invención. Los polvos de polímero de superficie específica superior requerirán más especie química macromolecular que los polvos de polímero de superficie específica inferior. Las concentraciones también pueden variar dependiendo del peso molecular de la especie química macromolecular.

Las macromoléculas que tienen unidades repetitivas son particularmente útiles para los propósitos de la presente invención. Poli(alcohol vinílico) ("PVOH"), poli(ácido láctico), poli(acrilamidas), polivinilaminas, polialilaminas, polietileniminas, polivinilpirrolidonas ("PVP"), polivinilpiridinas, polietilenglicol ("PEG"), poli(ácido acrílico) ("PAA"), poli(acrilatos), polimetacrilatos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos son ejemplos no limitativos de tales macromoléculas que proporcionan funcionalidad significativa por molécula. Según se usa en la presente memoria, el término "macromolécula" se refiere a cualquier molécula de peso molecular relativamente grande que tenga varias unidades estructurales relativamente simples, consistiendo cada unidad estructural en varios átomos unidos entre sí.

Se ha encontrado que es más eficaz añadir un poli(ácido acrílico) que añadir su monómero en el tratamiento con plasma atmosférico ya que la densidad con la que la molécula se liga a la superficie de las partículas de polvo de polímero depende tanto de la concentración de la molécula sobre la superficie del polvo como de la densidad de la especie ionizada inductora de la reacción en el plasma. Por otra parte, es imposible obtener la concentración del monómero sobre la superficie de las partículas de polvo equivalente a la obtenida usando las macromoléculas y las técnicas de premezclado. Se supone que la especie ionizada hace que la macromolécula no solo se reticule mutuamente como en el caso de la reticulación pura, sino que también provoca la escisión de cadena y también se une covalentemente con la superficie del perfluoropolímero. Se ha observado una disminución en el peso molecular de la macromolécula que es consecuente con el hecho de que las especies ionizadas en el plasma son eficaces para llevar a cabo la reacción química e incluso la escisión de cadena de la macromolécula. La macromolécula desarrolla una fuerte interacción física con la superficie de las partículas de polvo de perfluoropolímero, que sorprendentemente se hace irreversible (ya no pueden disolverse en disolventes polares) después de la reticulación. Así, la funcionalidad puede ligarse eficazmente a las superficies de las partículas del polvo sin recurrir a densidades iónicas masivas y/o tiempos de permanencia largos en el plasma.

Al valorar las funciones tanto alcohol como ácido de las partículas de polvo de perfluoropolímero tratadas superficialmente, el presente inventor ha concluido que el grado de tratamiento superficial está de acuerdo con los cálculos teóricos. Se supone que estas especies químicas pueden reaccionar con otras especies y así mejorar la incorporación y dar como resultado mejores combinaciones y propiedades físicas. Esta suposición se ha probado cierta experimentalmente al comparar tanto la uniformidad del fluoroelastómero/micropolvo en comparación con equivalentes no tratados superficialmente por incrementos en la uniformidad como la dureza de las películas comparativas producidas, el incremento en las temperaturas de mezclado y las propiedades físicas del producto

final.

Pruebas de extracción subsiguientes han mostrado que el porcentaje de la especie química de macromolecular ligada a la superficie de las partículas de polvo de perfluoropolímero varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 100% en peso y es: inversamente proporcional a la concentración de la macromolécula, es decir, las concentraciones inferiores son más fijas; dependiente de la especie de macromolécula y perfluoropolímero; dependiente del tiempo de permanencia en el plasma y el tipo de mezcla gas/gas del plasma; y proporcional a la densidad energética del plasma. Esto también es válido para la reticulación de macromoléculas.

Los gases plasmáticos, las mezclas de gases y la especie química macromolecular afectan todos a la química del tratamiento superficial. En un ejemplo de acuerdo con la presente invención, cuando se añade oxígeno a un polvo de PTFE durante el tratamiento con PVOH, la acidez de la muestra se elevaba en un factor de tres (provocado por la oxidación del alcohol hasta un ácido) en comparación con un procedimiento de tratamiento no oxigenado similar.

Se efectuaron pruebas en las que polvos de perfluoropolímero no pretratados se sometieron a tratamiento con plasma atmosférico durante el cual se añadían amoníaco y gases reactivos de bajo peso molecular. Los resultados de estas pruebas mostraban que había una escasa concentración de las especies que reaccionaban a partir de la adición de gas reactivo sobre las superficies de las partículas de polvo de polímero. Estas pruebas indican que la adición de especies químicas moleculares pequeñas durante el tratamiento con plasma atmosférico era ineficaz para tratar superficialmente los polvos de perfluoropolímero.

Se concluyó que la adición de la especie química macromolecular no tiene que realizarse necesariamente usando premezcladura de disolvente seguida por retirada de disolvente mediante calor. Alternativamente, la adición simultánea de una solución de disolvente que incorpora la especie química macromolecular justo antes de, o contemporáneamente con, el tratamiento con plasma atmosférico es previsible de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con una realización adicional, las macromoléculas podrían proporcionarse en una forma líquida sin un disolvente y aplicarse directamente a los polvos de perfluoropolímero.

A fin de probar la humectabilidad de los polvos de perfluoropolímero tratados superficialmente producidos de acuerdo con la presente invención, se elaboraron muestras al pretratar PTFE con PVOH y someter el polvo de polímero pretratado resultante a tratamiento con plasma atmosférico. Hasta 50% en peso del PTFE tratado superficialmente se mezcló con agua y se agitó en un molino de presión para producir una pasta consistente que se encontró que era estable al almacenamiento o podía resuspenderse fácilmente mediante mezcladura simple. En otras formulaciones, 40% en peso del polvo de PTFE tratado superficialmente se mezclaba con agua para formar una pasta. Se encontró que estas pastas pueden incorporarse fácilmente en otros sistemas sin el uso de tensioactivos u otros agentes humectantes.

En pruebas comparativas, se encontró que el polvo de PTFE no tratado era tan hidrófobo que no podía mezclarse con agua sin la adición de tensioactivos, típicamente son necesarias concentraciones de aproximadamente 1 a aproximadamente 7% en peso.

Usando las técnicas de la presente invención, se elaboraron pastas a partir de polvos de PTFE tratados superficialmente (micropolvos), PTFE virgen, FEP y PVDF* (*fuera de la invención). Estas pastas se pulverizaron sobre paneles de aluminio (con o sin dilución), y el agua residual se vaporizó a 93,3°C (200°F). Los revestimientos sobre los paneles se curaron a continuación a temperaturas por encima del punto de fusión de los polvos de perfluoropolímero.

Cuando el curado había acabado, las pastas de polímero tratado superficialmente mostraban una excelente adhesión en todos los casos a los paneles de aluminio (los polvos de PTFE no tratados no son suspendibles en agua sin un adyuvante tensioactivo e incluso con un tensioactivo pueden no formar películas cohesivas). Se producían películas libres de grietas de desecación de diversos grosores de 0,00076 a aproximadamente 0,025 mm (0,03 a aproximadamente 1 milésimas de pulgada). Todas las películas eran uniformes y tenían buenas características de brillo. Tanto las películas de FEP, como las de ECTFE*, como las de PVDF* (*fuera de la invención) tratadas superficialmente demostraban propiedades físicas muy buenas.

El PVDF* tratado superficialmente daba una resistencia al frotamiento de MEK mucho mejor en comparación con polvo de PVDF* no tratado suspendido con el uso de un tensioactivo, y no se agrietaba cuando se sometía a agua hirviendo sobre una curva en 0. La resistencia al frotamiento con MEK mencionada es una prueba de resistencia al disolvente estándar que implica frotar una superficie con un paño embebido en metil-etil-cetona, y medir el número de dobles frotamientos del dedo (un doble frotamiento es un frotamiento hacia delante y uno inverso) para atravesar por frotamiento la película (*fuera de la invención pero incluido para referencia a la prueba de resistencia a MEK).

Cuando el micropolvo de PTFE tratado superficialmente se añadía a látex TN fluoroelastómero de Ausimont, mostraba excelente incorporación en comparación con PTFE no tratado y cuando se pulverizaba y se curaba a

429,4°C (805°F) producía una película resistente y tenaz. Un revestimiento de polvo de perfluoropolímero tratado superficialmente similar aplicado a un panel de vidrio mostraba una excelente adhesión.

Las pastas acuosas producidas al mezclar los polvos de perfluoropolímero tratados superficialmente en agua muestran nuevas propiedades.

5 En un sistema de polvo de perfluoropolímero suspendido en tensioactivo, el tensioactivo no se "fija" a las partículas de polvo de polímero. Por el contrario, está en equilibrio entre la fase acuosa, las partículas y otras superficies hidrófobas. Habitualmente, esto da como resultado un comportamiento perjudicial. Por ejemplo, en aplicaciones de revestimiento superficial, la adhesión factible se reducirá debido al tensioactivo en equilibrio entre el agua, el polímero y la superficie que ha de revestirse, dando como resultado una barrera para la adhesión.

10 Además, en sistemas de polvo de perfluoropolímero suspendido en tensioactivo, el tensioactivo "mantiene" el agua hasta temperaturas relativamente altas y así puede incrementar el agrietamiento por desecación a medida que el sistema de revestimiento se seca.

15 En dispersiones acuosas polimerizadas de PTFE normalmente está presente un fluorotensioactivo (APFO), que cuando se usa junto con un tensioactivo normal tal como Triton X-100 forma una dispersión estable. En las composiciones de pasta acuosa de polvo de perfluoropolímero tratado superficialmente de la presente invención elaboradas a partir de PTFE granular, los tensioactivos hidrocarbonados y de APFO están completamente ausentes. Esto es significativo cuando se considera que el APFO es un bioacumulador conocido y su papel en sistemas de revestimiento habitualmente es perjudicial.

20 En contraste con los tensioactivos típicos, los polvos de perfluoropolímero tratados superficialmente de la presente invención tienen moléculas completamente hidrófilas ligadas a los mismos capaces de mantener una dispersión de partículas en polvo estable. Aun así, las moléculas hidrófilas se comportan de modo similar a los tensioactivos, pero se inmovilizan (no pueden migrar) y son sorprendentemente eficaces para proporcionar una dispersión estable a una concentración que, porcentualmente al fluoropolímero, es muy inferior con respecto a los látices de la técnica.

25 Las moléculas usadas en las composiciones de pasta acuosa de polvo de perfluoropolímero tratado superficialmente de la presente invención son "ecológicas".

Diferentes composiciones de pasta acuosa de polvo de perfluoropolímero tratado superficialmente producidas de acuerdo con la presente invención pueden mezclarse para obtener resultados mejorados e inesperados. Por ejemplo, añadir un polvo tratado superficialmente de FEP a un micropolvo de PTFE de bajo peso molecular potencia la resistencia física de la película resultante.

30 Esta invención proporciona, a través de una nueva combinación de etapas de procedimiento ya disponibles en la técnica, un nuevo producto representado por polvos de diversos perfluoropolímeros tratados superficialmente a lo largo de la presente invención, que está entre los polvos de perfluoropolímero y los látices de perfluoropolímero de la técnica y, debido a las ventajas con respecto a cada uno, es capaz de polarizar las tecnologías de aplicación existentes hacia esta nueva tercera manera de elaborar perfluoropolímeros más compatibles con un medio de aplicación eficaz y ecológico.

35 De acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, la inmovilización de la especie química macromolecular puede efectuarse mediante el uso de un agente de reticulación, tal como, por ejemplo, un peróxido orgánico, que puede combinarse con la especie química macromolecular antes de (o durante) el revestimiento de las partículas de polvo de perfluoropolímero. Posteriormente, las partículas de polvo de perfluoropolímero revestidas pueden calentarse para efectuar la reticulación de las macromoléculas (mediante la descomposición del agente de reticulación en especies reactivas) sin tratamiento con plasma atmosférico subsiguiente (que sin embargo puede usarse opcionalmente).

40 Los siguientes Ejemplos no limitativos ilustran diversos rasgos y características de la presente invención que no debe considerarse que limiten la misma. A lo largo de los Ejemplos y en cualquier parte de la presente memoria los porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1 - Tratamiento Superficial de Polvos.

En este Ejemplo, partículas de polvo de perfluoropolímero (algunas dentro y algunas fuera de la invención según se indica) se trataron superficialmente con un número de especies químicas macromoleculares.

50 La Tabla 1 lista los polvos de fluoropolímero, su tamaño de partícula medio y peso molecular. La Tabla 2 lista las especies químicas macromoleculares, sus pesos moleculares, concentraciones mínima y máxima, los agentes de reticulación y las concentraciones de los agentes de reticulación.

Tabla 1

Polvo Básico	Tamaño de Partícula Medio. D ₅₀ Micras	Peso Molecular/Índice del Fundido
PTFE	35	>1x10 ⁶
PTFE Irradiado	3 a 15	1x10 ³ - 1x10 ⁶
PVDF*	5	Viscosidad del Fundido 30 Kp a 232°C
FEP	5 a 25	Índice del Fundido 2 a 20 a 375°C
ECTFE*	25	Índice del Fundido 12
*Fuera de la invención		

Tabla 2

Macromolecular	Nombre Comercial	Peso Molecular Típico	Conc. Mín. g/g de polvo	Conc. Máx. g/g de polvo	Agente de Reticulación	Conc. típica de agente de reticulación g/g de macromolécula
PEG	Carbowax 900	300.900 y 1450	0,003	0,1	Polycup 172	0,1
PVOH	Celvol 502 1	5.000	0,001	0,05	Polycup 172	0,1
PAA	Sokalen PA 80S	90.000	0,003	0,05	Diak #3	0,05
Silano Epoxifuncional	Coatasil 1770	288	0,02	0,02	Hidrólisis	0
Silano no iónico	Silquest 1230	>300	0,02	0,02	Hidrólisis	0
PVP	Plasdone C-15	Desconocido	0,02	0,02	Ninguno	0
Polycup 172 = poliamida-epiclorhidrina						
Diak #3 = diamina						

- 5 Para revestir superficialmente las partículas de polvo de perfluoropolímero, una cantidad medida del polvo de fluoropolímero (típicamente 2 kg) se cargó a un mezclador de sólidos/líquidos comercial. A continuación, el mezclador se puso en marcha y una cantidad deseada de la especie química macromolecular (típicamente 10 g) y una cantidad deseada de agente de reticulación (típicamente 0,25 g) se añadieron al mezclador y los álabes mezcladores se pusieron en marcha. La mezcla se combinó durante aproximadamente 15 minutos. Después de la
- 10 mezcladura, el material se puso sobre una bandeja y se secó en un horno a 104°C durante aproximadamente 2 horas. La evaporación se determinó al medir la pérdida de peso. Después de secar, el material secado se calentó en un horno a 150°C para activar el agente de reticulación.

- 15 Los polvos de fluoropolímero revestidos superficialmente se sometieron a tratamiento con plasma atmosférico al hacer pasar los polvos a través de un plasma a lo largo de un canal vibratorio. Se instaló un aparato de tratamiento que incluía un canal vibratorio, electrodos de plasma, un suministro de gas fácilmente ionizable, un suministro de gas reactivo opcional y sistemas de enfriamiento para los electrodos y el canal vibratorio (para transportar los polvos de fluoropolímero a través del plasma). Se inició un flujo de aire para enfriar los electrodos y se usó agua para enfriar el canal vibratorio. Se proporcionó un flujo de gas ionizable (p. ej. 2990 ml/min de helio) junto con un gas reactivo opcional, cuando se usaba (p. ej. 300 ml/min de oxígeno). La potencia eléctrica para los electrodos se ajustó
- 20 hasta aproximadamente 1,5 kilovatios para crear un plasma. El canal vibratorio se ajustó para transportar

aproximadamente 0,25 kg/min del fluoropolímero a través del plasma. El polvo de fluoropolímero puede hacerse pasar repetidamente a través del plasma un número de veces para obtener las propiedades deseadas. Un procedimiento APT similar se usa para polvos de fluoropolímero que bien están pretratados (revestidos) o bien no pretratados con una especie química macromolecular.

5 Ejemplo 2 - Índices de Hidroxilo y Acidez.

La valoración de las funciones tanto alcohol como ácido de las partículas de polvo de perfluoropolímero tratadas superficialmente puede usarse para determinar el grado de tratamiento superficial.

10 En este Ejemplo se siguió en método de ASTM D 1957-86. Este método utiliza una reacción de acetilación, que convierte el alcohol primario en un éster a través de la reacción con anhídrido acético, liberando un mol de ácido acético. Durante la hidrólisis, la misma requerirá menos hidróxido potásico para alcanzar el punto final de fenolftaleína (neutralización) relativo al control, que durante la hidrólisis da 2 moles de ácido acético.

En este Ejemplo, 10,0 g de cada polvo tratado superficialmente individual se pusieron en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se registró el peso total de la muestra y el matraz. Se añadieron al matraz 5 ml de mezcla en volumen 3:1 de piridina:anhídrido acético.

15 9,0-11,0 g de la misma muestra se pusieron en un segundo matraz para el análisis del valor de acidez y se registró el peso total de la muestra y el matraz. Se añadieron al segundo matraz 10 ml de piridina.

Ambos matraces se proveyeron de condensadores de reflujo y los contenidos se agitaron y se calentaron hasta 37,78°C (100°F) durante una hora. Después de calentar, se añadieron 10 ml de agua a cada matraz y los contenidos se dejaron enfriar durante 10 minutos.

20 Después del enfriamiento, se añadieron a cada matraz 25 ml de alcohol butílico a través de los condensadores de reflujo. A continuación, se añadió a cada matraz 1 ml de fenolftaleína y se neutralizó con hidróxido potásico 0,5 N en solución etanólica.

El contenido de hidroxilo se calculó mediante la ecuación:

$$\text{Índice de hidroxilo} = B + (SA/C) - V/S \times N(56,1)$$

25 donde A = solución de KOH requerida para la valoración del contenido de ácido en ml; B = KOH solución requerida para la valoración del blanco de reactivo en ml; C = muestra usada para el contenido de ácido en gramos; V = solución de KOH requerida para la valoración del espécimen acetilado en ml; y S = muestra para la acetilación en gramos; y N = normalidad (0,5).

30 Índices de hidroxilo y ácido típicos para varias muestras de polvos de fluoropolímero tratados superficialmente se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

Polímero	Macromolécula	Concentración sobre el Polímero (% en peso)	Número de pasadas a través de APT	Acidez (mg) KOH/g	Índice de Hidroxilo
Micropolvo de peso molecular superior	Ninguna*	0	0	0,3	-
micropolvo de PTFE	Ninguna*	0	0	0,9	-
micropolvo de PTFE	PEG 900	5,0	2	1,2	-
micropolvo de PTFE	PEG 900	5,0	4	1,4	-
micropolvo de PTFE	PEG 900	5,0	6	1,7	2,9

(continuación)

Polímero	Macromolécula	Concentración sobre el Polímero (% en peso)	Número de pasadas a través de APT	Acidez (mg) KOH/g	Índice de Hidroxilo
micropolvo de PTFE	PAA	2,0	6	13,2	-
micropolvo de PTFE	PVOH	2,0	0	0,3	21,0
micropolvo de PTFE	PVOH	2,0	2	0,8	16,4
micropolvo de PTFE	PVOH	2,0	6	0,6	16,7
*Fuera de la invención					

Los resultados de este Ejemplo se usaron para verificar que el grado de tratamiento superficial alcanzado en la práctica está de acuerdo en general con los cálculos teóricos.

5 Ejemplo 3 - Pérdida de Peso y Resultados de la Extracción.

En este Ejemplo se realizaron pruebas de extracción para determinar la cantidad de material tratado superficialmente que ni está ligado covalentemente ni está adsorbido permanentemente sobre el polvo de fluoropolímero.

10 Aproximadamente 5 g de cada muestra se pusieron sobre una balanza analítica y se registró el peso. 60 ml de un disolvente apropiado (isopropanol para el polietilenglicol, agua desionizada para el poli(alcohol vinílico), etc.) se mezclaron con la muestra. La mezcla se mezcló durante 2 horas con poco calor (aproximadamente 37,78°C [100°F]). Después del calentamiento, la mezcla de la muestra se vertió en un dispositivo de filtración de 0,22 µm Durapore™ de 150 ml. El material que se retiraba como el disolvente pasaba a través del filtro y se recogía. Se registró el peso total del disolvente (que contiene el material extraído). Aproximadamente 1 g del disolvente se puso
15 en un plato de pesada de aluminio y se pesó el peso total del disolvente y el plato. El disolvente se evaporó en un horno ventilado que se calentó hasta 100°C. El porcentaje de material extraído se calculó mediante la ecuación:

$$E = 100 \times [(F-P)/S] \times T/W$$

donde E = porcentaje de tratamiento superficial extraído; F = peso final del cuenco y el material extraído después de la evaporación; P = peso de tara del cuenco; S = peso de la muestra de disolvente para la prueba del porcentaje de sólidos; T = peso total de disolvente; W = peso de la muestra de fluoropolímero.
20

El procedimiento de este Ejemplo se usó para producir la gráfica de la Figura 1 que muestra la pérdida de peso frente al número de pasadas a través de tratamiento con plasma atmosférico para PEG al 5% sobre PTFE. La gráfica incluye una comparación entre los valores medidos reales frente a la pérdida de peso predicha. En la Fig. 1, la pérdida de peso se midió a 200°C durante 2 horas. La extracción se alcanzó lavando el polímero con agua en exceso.
25

La Figura 1 muestra que la cantidad de PEG ligado al polímero (y no retirado mediante evaporación o extracción) se incrementa a medida que el PTFE tratado se hace pasar repetitivamente a través del APT. Puesto que los índices de hidroxilo no siguen la pérdida de peso predicha empírica de la Fig. 1 que muestra una tendencia descendente con el APT, puede concluirse que el PEG no se está evaporando.

30 Ejemplo 4 - Resultados de la Prueba de Pulverización.

En este Ejemplo, polvos de fluoropolímero tratados superficialmente se formaron como pastas que se pulverizaban sobre paneles de aluminio para probar las propiedades del revestimiento.

Se prepararon pastas que tenían 40% en peso de sólidos al poner una cantidad deseada de agua desionizada en una cubeta mezcladora y crear un torbellino. A continuación, suficiente polvo de fluoropolímero se introdujo

directamente en el torbellino para producir una mezcla que tenía 40% en peso de sólidos. La mezcladura se continuó hasta que la mezcla era homogénea y a continuación la mezcla se hizo pasar a través de un molino horizontal.

- 5 Las pastas de polvo se pulverizaron sobre paneles Q de aluminio usando una pistola de pulverización Binks Modelo 69 asistida por aire con una tobera para fluido N°66S y un cabezal de aire N°66SD. Puede usarse agua adicional si es necesario para facilitar la pulverización según se determine por el operario. Después del revestimiento por pulverización los paneles se vaporizaron para retirar el agua en un horno bien ventilado durante 2 minutos a 100°C. Los paneles revestidos se curaron a continuación durante aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 30°C por encima del punto de fusión del fluoropolímero.
- 10 El grosor de las películas estaba en el intervalo de 0,0025 - 0,025 mm (0,1 - 1,0 milésimas de pulgada) (grosor de la película seca). Las películas se evaluaron de acuerdo con el grosor de agrietamiento crítico, la integridad de la película, la flexibilidad y la apariencia global, incluyendo brillo, color, etc.

Los datos y los análisis de varios revestimientos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

Polímero	Macromolécula	Temp. de Curado	Grosor	Calidad de la Película
micropolvo de PTFE	Ninguna*		N/A	No puede dispersar PTFE en agua sin tensioactivo.
micropolvo de PTFE	Ninguna* Triton X al 1%	805	0,25	Algún agrietamiento por desecación. Buena película, adhesión media, propiedades físicas pobres.
micropolvo de PTFE	PVOH al 0,5%	805	0,85	Sin agrietamiento por desecación. Buena película. Buena adhesión, propiedades físicas pobres.
micropolvo de PTFE	PAA al 2%	805	0,3	Sin agrietamiento por desecación. Buen brillo, Transparente. Buena adhesión, propiedades físicas pobres.
micropolvo de PTFE	PAA al 2% + PEG	805	0,15	Sin agrietamiento por desecación. Buen brillo. Buena adhesión, propiedades físicas pobres.
micropolvo de PTFE	PEG al 5%	805	0,5	Sin agrietamiento por desecación. Buen brillo. Algún pardeamiento. Buena adhesión, propiedades físicas pobres.
FEP	PVOH al 0,5%	750	0,1	Muy buena adhesión. Muy buen brillo. Revestimiento tenaz.
PVDF*	Ninguna* Triton X al 1%	550	0,1	Adhesión pobre. Muy buen brillo. Revestimiento tenaz. Pobre resistencia al frotamiento con MEK y pobre comportamiento en la prueba de curvatura.
PVDF*	PVOH al 0,5%	550	0,1	Muy transparente. Muy buena adhesión. Brillo aceptable. Revestimiento tenaz
*Fuera de la invención				

- 15 Los resultados mostrados en la Tabla 4 indican que los polvos de perfluoropolímero tratados superficialmente de acuerdo con la presente invención pueden usarse para producir revestimientos superficiales de perfluoropolímero de acuerdo con procedimientos de pulverización relativamente simples y eficaces.

- 20 Los polvos de perfluoropolímero tratados superficialmente de la presente invención pueden usarse para producir diversos artículos, composiciones y aditivos. Varios ejemplos paradigmáticos incluyen cargas, adyuvantes de

extrusión, aditivos en aceites, grasas y otros lubricantes, y aditivos en tintas, pinturas y composiciones de revestimiento.

Además del tratamiento con plasma atmosférico, durante el curso de la presente invención, también se determinó que podían usarse otros procedimientos de alta energía tales como radiación de rayos X, radiación electrónica y radiación ultravioleta para inmovilizar las macromoléculas sobre las superficies de los polvos de perfluoropolímero.

El procedimiento de tratar superficialmente partículas de perfluoropolímero al someterlas a tratamiento con plasma atmosférico, según se analiza anteriormente y según se realiza en los Ejemplos 1-4 en la presente memoria, se hace cada vez más difícil a medida que se reduce el tamaño de partícula de los polvos.

A fin de procesar micropolvos, incluyendo partículas que tienen tamaños de partícula de 2 micras o menos, los presente inventores han desarrollado un procedimiento en el que una mezcla de las partículas de perfluoropolímero y micropartículas se dispersa en un medio líquido y se somete a tratamiento de alta energía mientras está en el medio líquido, tal como tratamiento de alta energía que incluye plasma atmosférico, radiación de rayos X, radiación electrónica, radiación ultravioleta, etc., denominados colectivamente en la presente memoria "radiación ionizante".

Específicamente, se ha encontrado que los perfluoropolímeros pueden tratarse en un "sistema en húmedo". En un aspecto, las partículas de perfluoropolímero se dispersan en un medio líquido junto con una macromolécula, y posteriormente se someten a tratamiento de alta energía, tal como radiación ionizante y, en particular, irradiación con haz electrónico, a fin de tratar superficialmente los polvos de perfluoropolímero al inmovilizar las macromoléculas sobre los mismos. Además, para el PTFE, el tratamiento de irradiación induce simultáneamente la escisión de cadena dentro del perfluoropolímero, reduciendo de ese modo el peso molecular del perfluoropolímero para formar una dispersión de perfluoropolímero tratado superficialmente, que puede ser muy deseable para muchas aplicaciones en aditivos. Esta dispersión de perfluoropolímero tratado superficialmente puede secarse opcionalmente para formar un micropolvo de perfluoropolímero tratado superficialmente.

Notablemente, además, cuando una dispersión líquida de PTFE, que no incluye macromoléculas en la misma, se somete a tratamiento de alta energía, se induce escisión de cadena dentro del perfluoropolímero, reduciendo de ese modo el peso molecular del perfluoropolímero para formar una dispersión de perfluoropolímero, que puede secarse para formar un micropolvo de perfluoropolímero. Opcionalmente, pueden añadirse tensioactivos a la dispersión antes o después del tratamiento de alta energía.

De acuerdo con una realización, los polvos de perfluoropolímero se dispersan en un medio líquido polar tal como agua, junto con una especie química macromolecular, para formar una dispersión de partículas. Las dispersiones de partículas resultantes se someten a continuación a un tratamiento de alta energía, tal como tratamiento con radiación ionizante, bien al poner las dispersiones en la radiación o bien al hacer pasar, p. ej. bombear, las dispersiones a través de la radiación. De acuerdo con una realización, las dispersiones se bombean a través de un conducto de baja absorción de radiación de paredes delgadas que está situado dentro de la radiación. El conducto puede tener cualquier configuración conveniente que proporcione un tiempo de permanencia suficiente dentro de la radiación para producir un nivel deseado de tratamiento, incluyendo configuraciones que proporcionan varias pasadas de un segmento de las dispersiones a través de la radiación.

Durante el curso de la presente invención, se descubrió sorprendentemente que cuando los polvos de perfluoropolímero se dispersaban en agua con tensioactivos o dispersiones elaboradas a partir de polimerización directa con o sin tensioactivos añadidos, y se sometían a bajos niveles (5 Mrads o menos) de tratamiento con radiación ionizante y se secaban, el procedimiento daba como resultado polvos que fluían libremente a diferencia de los materiales que no habían sufrido radiación que daban como resultado material muy aglomerado al secar. Este resultado indica que la superficie de las partículas de perfluoropolímero sufría un cambio químico y/o físico.

El procedimiento de usar un "sistema en húmedo" para tratar polvos de perfluoropolímero de acuerdo con la presente invención permite el tratamiento de tamaños de partícula a lo largo de un gran intervalo de tamaños, incluyendo los que son apreciablemente menores que los de polvos que pueden tratarse eficazmente secos, p. ej. usando un canal vibratorio u otros medios de transporte de polvos. Aunque el "sistema en húmedo" analizado en la presente memoria puede usarse para tratar partículas que tienen un tamaño que varía desde 100 micras o menos, polvos que tienen tamaños de partícula tan pequeños como 0,05 micras o menos pueden tratarse superficialmente de forma ventajosa usando los "sistemas en húmedo" analizados en la presente memoria. Además, materiales de perfluoropolímero granulares que tienen tamaños de hasta 500 micras también pueden tratarse superficialmente en los "sistemas en húmedo" de la presente invención.

Otra ventaja asociada con tratar superficialmente partículas de perfluoropolímero en "sistemas en húmedo" de acuerdo con la presente invención es que el medio líquido absorbe el calor de irradiación durante el tratamiento con radiación ionizante y de ese modo protege las partículas de polvo y los agentes de tratamiento superficial de estar sometidos a los efectos del calor. La capacidad del medio líquido para absorber el calor de irradiación durante el

tratamiento permitirá que se use entre 2 y 10 veces la dosis de irradiación por pasada durante el tratamiento de radiación frente al procedimiento en seco equivalente, incrementando así la productividad del procedimiento de tratamiento. Una dosificación de radiación de haz electrónico típica es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 300 Mrads, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 90 Mrads.

- 5 El siguiente Ejemplo no limitativo ilustra diversos rasgos y características de la presente invención que están asociados con el uso de sistemas de procesamiento en húmedo.

Ejemplo 5 - Irradiación Acuosa de Partículas de Fluoropolímero.

10 En este Ejemplo, se prepararon sistemas en húmedo de polvos de fluoropolímero con y sin* (*fuera de la presente invención) agentes de tratamiento superficial, tales como macromoléculas, y se sometieron a irradiación con haz electrónico. El sistema en húmedo puede producirse, por ejemplo, a través de la suspensión de partículas de fluoropolímero, una suspensión adquirida de partículas de fluoropolímero o una dispersión adquirida procedente de la polimerización directa de fluoromonómeros.

15 PAA al 2 a 4% en peso y PVOH se añadieron directamente a látices de PTFE y PVDF* acuosos no estabilizados polimerizados (% en peso de sólidos que varía de 15 a 40% en peso en agua) y se encontró que las mezclas resultantes no se coagulaban (*fuera de la invención). Los látices de las mezclas parecían ser estables, sedimentando lentamente y produciendo solamente una capa transparente para el 20% superior del líquido después de un período de tiempo significativo. La resuspensión era muy fácil de alcanzar. Estos resultados indican que las mezclas eran suficientemente estables para el procesamiento por irradiación. Se determinó adicionalmente que podía usarse menos de 2% en peso de los agentes de tratamiento superficial. En la práctica, los agentes de 20 tratamiento superficial mencionados en la presente memoria pueden usarse en cantidades de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso.

25 Las mezclas preparadas anteriormente se irradiaron al exponer las mezclas a irradiación con haz electrónico a una dosificación de entre 5 y 100 Mrads. Además, una dispersión comercial que contiene 60% de sólidos de PTFE en agua y Triton-X 100 (un tensioactivo) se irradió al exponer la mezcla a irradiación con haz electrónico a una dosificación de 10 a 100 Mrads.

30 Para el PTFE, la irradiación con haz electrónico de polvos secos es el modo aceptado para alcanzar escisión de cadena y reducir el peso molecular del polímero. Sin embargo, se encontró que la eficacia de irradiación de PTFE en las dispersiones líquidas o sistemas "en húmedo" de la presente invención era muy superior de lo que podría esperarse basándose en los porcentajes en peso del fluoropolímero y agua. Cuando una dispersión al 40% en peso de sólidos de PTFE molido se trataba con PAA al 1,5% en peso en agua y se irradiaba a través de irradiación con haz electrónico a 40 Mrads, se encontró que la eficacia de irradiación era casi equivalente a la de la irradiación de polvo seco. Sin embargo, las dispersiones directamente polimerizadas tenían eficacias menores. Se cree que esta diferencia se debe a los bajos niveles de oxígeno dentro de las partículas de dispersión de las dispersiones de PTFE directamente polimerizadas de 0,2 micras, mientras que las partículas de PTFE granulares molidas tienen un 35 contenido de oxígeno muy superior. Se ha encontrado que el contenido de oxígeno afecta drásticamente a la eficacia de la irradiación. Por ejemplo, los experimentos en los que se añadían 300 ppm de peróxido de hidrógeno (en peso del polímero) a las dispersiones líquidas mostraban un incremento en la eficacia de la irradiación electrónica. Estos resultados indican que el oxígeno dentro de la partícula de polímero es uno de los factores determinantes en la eficacia de la irradiación.

40 Ejemplo 6 - Irradiación Acuosa de Partículas de Fluoropolímero - Modificación del Peso Molecular y Eficacia de Irradiación.

45 A fin de demostrar la modificación en el peso molecular de PTFE mediante irradiación de partículas de PTFE en un sistema en húmedo de acuerdo con la presente invención, así como el efecto de la presencia de oxígeno en el sistema en húmedo sobre la eficacia de irradiación, porciones de PTFE en forma tanto granular como de dispersión acuosa se mezclaron con agua para formar sistemas en húmedo, y las mezclas resultantes se irradiaron, los resultados de lo cual se indican en la Tabla 5 posteriormente. Además, se añadieron tensioactivos, macromoléculas y peróxido de hidrógeno a las mezclas según se indica, antes de la irradiación. Las mezclas se irradiaron con haz electrónico con dosis de radiación de entre 10 y 100 megarrads (Mrads).

Tabla 5

Nº	Tipo de PTFE	Tamaño de partícula medio en micras	% de sólidos en agua	Tensioactivo	Macromolécula	Peróxido de Hidrógeno Añadido en ppm en peso sobre el polímero	Nivel de Radiación Total de Haz E aportado a la mezcla en Mrads	Punto Delta de Fusión Real (°C DSC a 10°C/min)	Punto de Fusión Delta en °C a partir del valor esperado (Los números negativos indican alta eficacia)
1	Granular	110	30%	Ninguno*	1,5% de PAA	Nada	40	333,6	-2,4
2	Granular	110	40%	0,5% de BYK 333	Ninguna*	Nada	40	329,0	-3,0
3	Granular	110	30%	0,4% de Surfynol D 604 y 0,1% de Surfynol D 110	Ninguna*	300	100	322,8	-6,2
4	Granular	10	40%	Ninguno	1% PAA	Nada	41	325,1	-2,4
5	Dispersión Acuosa	0,18	60%	6,8% de Triton X-100	Ninguna	40	334,0	+4,0	
6	Dispersión Acuosa	0,25	39%	Ninguno	2% PAA	Nada	10	337,4	0,0
7	Dispersión Acuosa	0,25	32%	0,4% de Surfynol D 604 y 0,1% de Surfynol D 110	Ninguna*	300	60	328,3	-3,0
*Fuera de la invención									

Después de que las mezclas se irradiaran y se secaran, el punto de fusión del PTFE se determinó mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Generalmente, un punto de fusión inferior del PTFE desde un valor esperado indica una reducción en el peso molecular del PTFE, y un incremento en el punto de fusión del PTFE desde un valor esperado indica un incremento en el peso molecular del PTFE. En los ensayos 1, 2 y 4, los sistemas en húmedo de PTFE granular se reducían en peso molecular mediante irradiación, en donde se cree que la reducción en el peso está facilitada por la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno procedente del aire atrapado en la estructura abierta del PTFE granular antes de mezclar el PTFE granular en agua. En el ensayo 3, el PTFE granular, junto con peróxido de hidrógeno añadido, exhibía una mayor reducción en el peso molecular que la observada para el PTFE granular de los ensayos 1, 2 y 4. El peso molecular del PTFE en el ensayo 5 no se reducía, sino que por el contrario se incrementaba, lo que se cree que es atribuible a la falta de oxígeno disponible en el sistema en húmedo del ensayo 5 ya que en este caso el PTFE se polimeriza directamente en el medio acuoso en ausencia de oxígeno y a continuación cada partícula es rodeada por un peso significativo de tensioactivo hidrocarbonado que actúa como una barrera para la absorción de oxígeno. El ensayo 6, de nuevo PTFE directamente polimerizado en forma de dispersión acuosa sin tensioactivo añadido, pero con una macromolécula añadida, no exhibía cambio de valor de fusión, indicando una modificación típica del peso molecular, presumiblemente, en este caso, usando los grupos extremos carboxílicos como una fuente eficaz de especie reactiva. En el ensayo 7, PTFE directamente polimerizado en forma de dispersión acuosa, con una pequeña cantidad tanto de tensioactivo como de peróxido de hidrógeno añadida, exhibía una reducción en el peso molecular.

Ejemplo 7 - Tratamiento de Fluoropolímero con Agente de Reticulación y Aplicación del Fluoropolímero Tratado a un Sustrato.

El siguiente ejemplo, que usa fluoropolímeros fuera de la presente invención, ilustra sin embargo la inmovilización de macromoléculas sobre partículas de fluoropolímero al reticular las macromoléculas para formar fluoropolímeros tratados superficialmente que tienen características funcionales mejoradas. Se añadió poli(ácido acrílico) (PAA) al 0,5% en peso a cada uno de los polvos de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), y las mezclas precedentes se dispersaron en agua a un contenido de sólidos de 40% en peso para formar suspensiones. A continuación, 0,5% en peso (basado en el PAA) de Jeffermine D230 (polioxipropilendiamina), un agente de reticulación disponible comercialmente, se añadió a cada una de las mezclas precedentes. Cada una de las mezclas precedentes se calentó a continuación hasta 90°C durante una hora para inducir la reticulación en el interior de las mismas. Las mezclas se secaron a continuación para formar polvo de PVDF y ETFE humectables, teniendo las partículas de polvo PAA reticulado inmovilizado sobre las mismas.

El polvo de PVDF tratado térmicamente se mezcló con agua, y la mezcla resultante se pulverizó sobre un panel "Q" de aluminio, seguido por tratamiento térmico del panel para curar el fluoropolímero, dando como resultado una película de PVDF. Como un control, una mezcla de polvo de PVDF no tratado dispersado en agua con Triton X-100, un tensioactivo, añadido también se pulverizó sobre un panel "Q" de aluminio y se curó para formar una película. Los paneles se curaron cada uno 180° y a continuación se expusieron a agua a ebullición. La película de PVDF tratado exhibía buena adhesión al panel, incluso en el área curvada, sin agrietamiento, decoloración o desestratificación. En contraste, la película de PVDF no tratado exhibía un alto nivel de agrietamiento y una desestratificación sustancial desde el panel, produciéndose la desestratificación en una gran extensión en el área de la curva de 180° del panel.

REIVINDICACIONES

1. Una composición caracterizada por partículas individuales de un fluoropolímero perfluorado que tienen un tamaño de partícula de hasta 500 µm y macromoléculas hidrófilas poliméricas ligadas a las mismas mediante tratamiento de alta energía.
- 5 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho tratamiento de alta energía comprende uno de tratamiento con plasma atmosférico, radiación de rayos X, radiación electrónica, irradiación con haz iónico y radiación ultravioleta.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque dichas macromoléculas comprenden:
10 al menos uno de poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poliacrilamidas, polivinilaminas, polialilaminas, polietileniminas, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietilenglicol, poli(ácido acrílico), poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos; y
dichas partículas de fluoropolímero perfluorado comprenden al menos uno de los siguientes polímeros: politetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y copolímero de tetrafluoroetileno-perfluorometilviniléter.
- 15 4. Un método para tratar un fluoropolímero perfluorado, caracterizado por las etapas de:
proporcionar una mezcla de partículas de un fluoropolímero perfluorado que tienen un tamaño de partícula de hasta 500 µm y macromoléculas hidrófilas poliméricas; y
someter la mezcla a tratamiento de alta energía para ligar de ese modo las macromoléculas a las partículas de fluoropolímero.
- 20 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla es una de una mezcla de sólidos y una dispersión líquida.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque dicha etapa de sometimiento comprende someter la mezcla a uno de tratamiento con plasma atmosférico, radiación de rayos X, radiación electrónica, radiación con haz iónico y radiación ultravioleta.
- 25 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-6, caracterizado porque dichas macromoléculas comprenden:
al menos uno de poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poliacrilamidas, polivinilaminas, polialilaminas, polietileniminas, polivinilpirrolidonas, polivinilpiridinas, polietilenglicol, poli(ácido acrílico), poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos; y
30 las partículas de fluoropolímero perfluorado comprenden al menos uno de los siguientes polímeros: politetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno-perfluorometilviniléter.