

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 483**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/00** (2006.01)

**C08L 27/12** (2006.01)

**C09D 127/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08775953 .6**

96 Fecha de presentación: **15.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2170979**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

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

30 Prioridad:  
**17.07.2007 GB 0713891**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.07.2012**

73 Titular/es:  
**WHITFORD PLASTICS LIMITED  
10 CHRISTLETON COURT MANOR PARK  
RUNCORN, CHESHIRE WA7 1ST, GB**

72 Inventor/es:  
**MELVILLE, Andrew J.;  
HARVEY, Leonard W.;  
GINES, Joel;  
COATES, Michael y  
WRIGHT, Julie K.**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 384 483 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de materiales de fluoropolímero en forma de polvo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales de fluoropolímero en forma de polvo.

5 Los fluoropolímeros son polímeros de cadena larga que comprenden principalmente unidades de repetición lineales etilénicas en las que parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno se sustituyen por flúor. Ejemplos incluyen poli(tetrafluoroetileno), perfluorometilo, éter vinílico (MFA), fluoro etileno propileno (FEP), per fluoro alcoxi (PFA), poli (clorotrifluoroetileno) y poli(fluoruro de vinilo). Están entre los polímeros más inertes desde el punto de vista químico y se caracterizan por una resistencia inusual frente a ácidos, bases y disolventes. De manera inusual, presentan propiedades de baja fricción y tiene la capacidad de soportar extremos de temperatura. Por consiguiente, los fluoropolímeros se usan en una amplia variedad de aplicaciones en las cuales la resistencia a entornos extremos resulta necesaria. Las actuales aplicaciones incluyen la formación de materiales para entubación y para envasado en plantas químicas, equipamiento de semiconductores, partes para automóviles y revestimientos estructurales.

10 Existen varias aplicaciones que requieren el fluoropolímero en forma de polvo. Se puede aplicar el fluoropolímero a una superficie por medio de pulverización electrostática del polvo. Los usos incluyen el revestimiento de baterías de cocina para uso doméstico con el fin de aumentar las propiedades anti-adherentes y la resistencia a la abrasión, y el revestimiento de partes de automóvil para aumentar la resistencia a la intemperie.

15 Actualmente, de manera general se usan dos procedimientos para producir el fluoropolímero en forma de polvo. Los procedimientos de pulverización comprenden el bombeo de una dispersión acuosa de la alimentación de fluoropolímero en el interior de un sistema de atomizado, generalmente localizado en la parte superior de una cámara de secado. El líquido se atomiza en el interior de una corriente de gas caliente para evaporar el agua y producir un polvo seco. Este procedimiento presenta varias limitaciones. El requisito de que la dispersión acuosa se bombee hacia el interior del sistema de atomizado limita el uso del presente procedimiento a materiales apto para bombeo, y los aglomerados secados por pulverización se unen fuertemente unos a otros y resisten la posterior desaglomeración. Además, se pueden procesar materiales no aptos para la formación de fibrillas, ya que la atomización puede dar lugar a la formación de fibrillas del fluoropolímero, lo que tiene como resultado un material de "malvavisco" que resulta difícil de manipular.

20 Un procedimiento alternativo implica la coagulación de las partículas dentro de la dispersión acuosa. La coagulación se facilita mediante el uso de elevada cizalladura mecánica, la adición de ácidos o la adición de agentes de formación de gel y el posterior tratamiento con un líquido orgánico inmisible. Se pueden separar las partículas coaguladas del líquido residual por medio de filtración y posteriormente se pueden secar, típicamente usando dispositivos de secado de tipo instantáneo, de cinta móvil o de bandeja. Normalmente, los gránulos coagulados son cementados desde el punto de vista de su facilidad de manipulación. No obstante, la formación de aglomerados da lugar a un tamaño de partícula que es demasiado grande para su uso en las técnicas convencionales de aplicación de pulverización de polvo. La molienda, tradicionalmente usada para ajustar la distribución de tamaño de partícula, puede provocar la formación de fibrillas, para producir un material que resulta complicado de trabajar y que presenta dificultad de manipulación. El material cementado también produce un aglomerado compacto que resiste la posterior desaglomeración.

25 En ambos procedimientos, resulta difícil incorporar cualquiera cantidad importante de un modificador con el fin de mejorar las propiedades de barrera del fluoropolímero.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de un material de fluoropolímero en forma de polvo, modificado que presentan propiedades de barrera mejoradas.

El documento US 3692 756 divulga un procedimiento para la preparación de un polvo de PTFE apto para extrusión.

30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un material de fluoropolímero modificado, en forma de polvo, en el que el fluoropolímero es uno de fluoro etileno propileno (FEP) y perfluoroalcoxi (PFA), comprendiendo el procedimiento las etapas de de: formar una suspensión de partículas sólidas de fluoropolímero junto con partículas de politetrafluoroetileno (PTFE) como modificador en un vehículo líquido acuoso; congelar la suspensión acuosa; y posteriormente someter la suspensión acuosa congelada a sublimación, produciendo de este modo partículas secas del fluoropolímero, modificado por la presencia del modificador de PTFE, en forma de polvo.

35 El procedimiento de la invención permite la adición de más modificador al polímero de la que resulta posible mediante el uso de técnicas convencionales.

40 Las partículas de modificador se dispersan de forma eficaz entre las partículas de fluoropolímero en el vehículo acuoso, confiriendo de este modo propiedades de barrera superiores al material de polvo acabado. Se produce una aleación de fluoropolímero/PTFF, que es bien PTFE/FEP o PTFE/PFA, que resulta de naturaleza más cristalina que el fluoropolímero no modificado. La posmolienda o la irradiación del material de fluoropolímero modificado secado

por congelación también pueden mejorar su aptitud como material de revestimiento en forma de polvo.

5 Preferentemente, el fluoropolímero es éter de perfluorometilo y vinilo (MFA). Preferentemente, el tamaño de partícula del fluoropolímero se encuentra dentro del intervalo de 30 a 350 nm, preferentemente de 200 a 250 nm, por ejemplo aproximadamente 230 nm. Preferentemente, el modificador de PTFE presenta un tamaño de partícula dentro del intervalo de 30 a 350 nm, preferentemente de 200 a 250 nm, y se encuentra presente hasta 50 % en peso, preferentemente de 20 a 30 % en peso, por ejemplo aproximadamente 25 % en peso de la mezcla MFA/PTFE, expresados en base de peso seco.

10 Preferentemente, el material de fluoropolímero modificado en forma de polvo presenta un tamaño de partícula que es suficientemente pequeño para permitir la aplicación por medio de técnicas convencionales de aplicación de pulverización en forma de polvo. Los aglomerados (con un tamaño de partícula principal de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$ ) producidos pueden presentar un diámetro medio de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 20 a 30  $\mu\text{m}$ .

15 Preferentemente, la suspensión de partículas de fluoropolímero sólidas en el vehículo líquido se congela en un congelador a una temperatura por debajo de 0 °C. Más preferentemente, la suspensión se congela a una temperatura dentro del intervalo de -60 °C hasta -20 °C. Típicamente, la congelación se podría completar en 6 horas hasta 24 horas.

Preferentemente, las partículas de copolímero del vehículo líquido se vierten, vacían o de otro modo se transfieren a una bandeja antes de la congelación. Preferentemente, la bandeja que contiene la suspensión partículas sólidas de fluoropolímero en el interior del congelador y se congela dentro de la bandeja.

20 Preferentemente, el vehículo acuoso es agua con o sin tensioactivo y con o sin disolventes de entrecruzamiento (disolventes orgánicos usados para favorecer la dispersión/solvatación de las resinas adicionales). Si se usan disolventes de entrecruzamiento, debe estar en concentraciones suficientemente bajas y deben presentar puntos de fusión suficientemente elevados de manera que la congelación no se encuentre inhibida.

25 Preferentemente, la sublimación se lleva a cabo usando presión sub-atmosférica o vacío. El uso de presión reducida provoca la sublimación del vehículo a partir del estado congelado directamente hasta el estado gaseoso, evitando la transición de sólido a líquido y de líquido a gas. Preferentemente, se crea presión reducida por medio de una bomba de vacío. Preferentemente, la presión reducida se encuentra dentro del intervalo de 1,01 kPa a 100,3 kPa, más preferentemente de 4,05 kPa a 8,1 kPa. Típicamente, la sublimación se podría completar en 12 horas a 48 horas.

30 Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura que se encuentra en la práctica por debajo de la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de un polímero es la temperatura a la cual cambia de forma vítrea a forma de caucho. El valor medido de  $T_g$  depende del peso molecular del polímero, su historia térmica y edad y de la tasa de calentamiento y enfriamiento. Valores típicos son MFA de aproximadamente 75 °C, PFA de aproximadamente 75 °C, FEP de aproximadamente -208 °C y PVDF de aproximadamente -45 °C.

35 La temperatura se controla con el fin de contribuir al procedimiento de sublimación y evitar la fusión del vehículo líquido. Resulta una coincidencia beneficiosa que estos controles también mantengan las temperaturas por debajo de los valores de  $T_g$  para algunos materiales recogidos en el listado. De esta forma, el procedimiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente. De manera alternativa, el procedimiento se puede llevar a cabo a una temperatura por encima de temperatura ambiente, con el fin de reducir el tiempo que se consume para completar el procedimiento.

40 Las partículas de fluoropolímero modificado se pueden tratar después de haya tenido lugar la sublimación o en cualquier punto durante el procedimiento de la presente invención. Dichas modificaciones pueden incluir, molienda o irradiación del fluoropolímero. La irradiación del fluoropolímero generalmente se puede llevar a cabo después de molienda con el fin de contribuir al control del tamaño de partícula. La molienda ajusta la distribución de tamaño de partícula de fluoropolímero modificado, por ejemplo reduciendo el tamaño de partícula medio para producir el polvo fino. Típicamente, la molienda se lleva a cabo de manera convencional en un molino de molino de patillas o de chorro.

50 Cuando el procedimiento comprende de manera adicional la irradiación de las partículas de fluoropolímero modificadas, típicamente esto se lleva a cabo sobre el polvo, pero de manera alternativa sobre la suspensión. La irradiación ajusta las características en masa fundida del fluoropolímero modificado, por ejemplo para rebajar la temperatura de fusión/temperatura de transición y aumentar el caudal en masa fundida.

El procedimiento de la presente invención no da lugar a una aglomeración compacta de partículas, sino que produce un polvo fino, que resulta apropiado para su uso en técnicas convencionales de aplicación de pulverización de polvo y extrusión o para la redispersión en un medio acuoso u orgánico. Es posible romper el polvo friable de manera sencilla para la modificación del tamaño de partícula.

55 El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero, al contrario que los procedimientos conocidos que implican el secado por

5 pulverización y la coagulación, que requieren temperaturas bastante por encima de 100 °C. El uso de temperatura ambiente permite una mayor eficacia energética, mientras que el uso de temperaturas que se encuentran por encima de temperatura ambiente, pero por debajo de la temperatura de transición vítrea, se puede emplear para elevar la velocidad a la cual tiene lugar la sublimación. También se pueden usar temperaturas por encima de temperatura ambiente para contribuir al secado secundario, para eliminar cualesquiera trazas de vehículo líquido restante.

10 Se puede usar el procedimiento de la invención para preparar un material en forma de polvo de fluoropolímero tanto si el fluoropolímero tiende o no a la formación de fibrillas. El polímero apto para la formación de fibrillas es uno que forma fibras cuando se expone a una fuerza de cizalladura. Los procedimientos conocidos, que implican el secado por pulverización y la coagulación, ambos exponen las partículas de fluoropolímero sólidas a fuerzas de cizalladura, que pueden tener como resultado la producción de material no apto para moldeo. La presente invención no implica fuerzas de cizalladura en cualquier etapa y por tanto resulta apropiada para el uso con fluoropolímeros aptos para la formación de fibrillas.

15 Se puede usar el procedimiento de la invención para preparar el material en forma de polvo de fluoropolímero modificado a partir de una suspensión apta o no apta para bombeo de las partículas de fluoropolímero sólidas en un vehículo líquido. La suspensión puede ser no apta para bombeo debido a la elevada viscosidad o la sensibilidad a la cizalladura. El procedimiento no implica ninguna etapa en la que la suspensión deba ser bombeada. En su lugar, es posible verter o colocar la suspensión en la bandeja para congelación, y se puede transferir el bloque congelado y sólido al interior de la cámara de vacío.

20 La invención se puede llevar a cabo en la práctica de varias formas y a continuación se describen algunas realizaciones en los Ejemplos siguientes y con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una curva DSC para MFA;

La Figura 2 es una curva DSC para PTFE; y

La Figura 3 es una curva DSC para un MFA modificado por PTFE de acuerdo con la invención.

## 25 **Ejemplo 1**

### **Experimento con PTFE como modificador con MFA**

30 Se añadió una dispersión acuosa de SFN-DN PTFE estabilizada con 0,6 % de D6483 (100 % polisiloxano) sobre sólidos de PTFE a una dispersión de MFA MFA 6202-1 para dar un contenido de sólidos de PTMFE:MFA 25:75. Se mezclaron las dispersiones con baja agitación. Se congeló la mezcla y se secó por congelación. Se aplicó el polvo seco resultante por medio de una pistola de pulverización electrostática sobre una imprimación Xylan 4018/G0916 en un panel de aluminio sometido a desbaste por abrasión. Se sometió el panel a tratamiento térmico a 150 °C y se sometió a curado a 400 °C durante 2 minutos. El polvo se fundió para formar una película continua.

35 A continuación, se hace referencia a los tres grupos de datos de DSC de las Figuras 1 a 3. Una comparación del cambio en el punto de fusión desde los polímeros puros (Figura 1 - MFA y Figura 2 - PTFE) hasta la aleación (25 PTFE, 75 MFA), muestra que los polímeros forman una aleación verdadera y que co-cristalizan juntos. El calor de cristalización de MFA es de 21 J/g mientras que para la aleación es de 30 J/g, lo que indica que el % cristalino aumenta en 30 %. También se ha encontrado un fenómeno similar en cuanto al calor de fusión (2ª curva de fusión).

40 La mezcla de MFA/PTFE producida por medio del presente procedimiento presenta determinadas ventajas. Se puede demostrar el aumento de la naturaleza cristalina del polímero de MFA considerando el calor de fusión de los datos de DSC. El polímero altamente cristalino presenta mejores propiedades de barrera. De igual forma, el procedimiento de secado-pulverización da lugar a una mezcla homogénea de PTFE y MFA. La mezcla de tipo nano escalar y el secado por congelación unen las partículas de polímero; no tiene lugar la macro agregación de los polímeros.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de un material de fluoropolímero modificado en forma de polvo en el que el fluoropolímero es uno de fluoro etileno propileno (FEP) y perfluoroalcoxi (PFA), comprendiendo el procedimiento las etapas de: formar una suspensión de partículas sólidas de fluoropolímero junto con las partículas de politetrafluoroetileno (PTFE) como modificador en un vehículo líquido acuoso, congelar la suspensión acuosa; y posteriormente someter la suspensión acuosa congelada a sublimación, produciendo de este modo partículas secas del fluoropolímero, modificado por la presencia de un modificador de PTFE, en forma de polvo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** el fluoropolímero es éter de perfluorometilo y vinilo (MFA).
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el tamaño de partícula del fluoropolímero se encuentra dentro del intervalo de 30 a 350 nm.
4. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** el modificador de PTFE presenta un tamaño de partícula dentro del intervalo de 30 a 350 nm.
- 15 5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** el PTFE se encuentra presente hasta 50 % en peso de la mezcla de MFA/PTFE, expresado en base de peso seco.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** la sublimación se consigue por medio de presión sub-atmosférica.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, **caracterizado porque** la presión reducida se encuentra dentro del intervalo de 10,1 a 100,3 kPa.
- 20 8. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** la sublimación se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, **caracterizado porque** la sublimación se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 8, **caracterizado porque** la sublimación se lleva a cabo a una temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** la suspensión de partículas sólidas en el vehículo acuoso se congela a una temperatura dentro del intervalo de -60 °C a -20 °C.
12. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** la suspensión de las partículas sólidas en el vehículo acuoso se congela en bandejas.
- 30 13. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** las partículas de fluoropolímero modificadas se someten a molienda y/o irradiación.
14. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** el fluoropolímero es apto para la formación de fibrillas y/o no apto para bombeo.

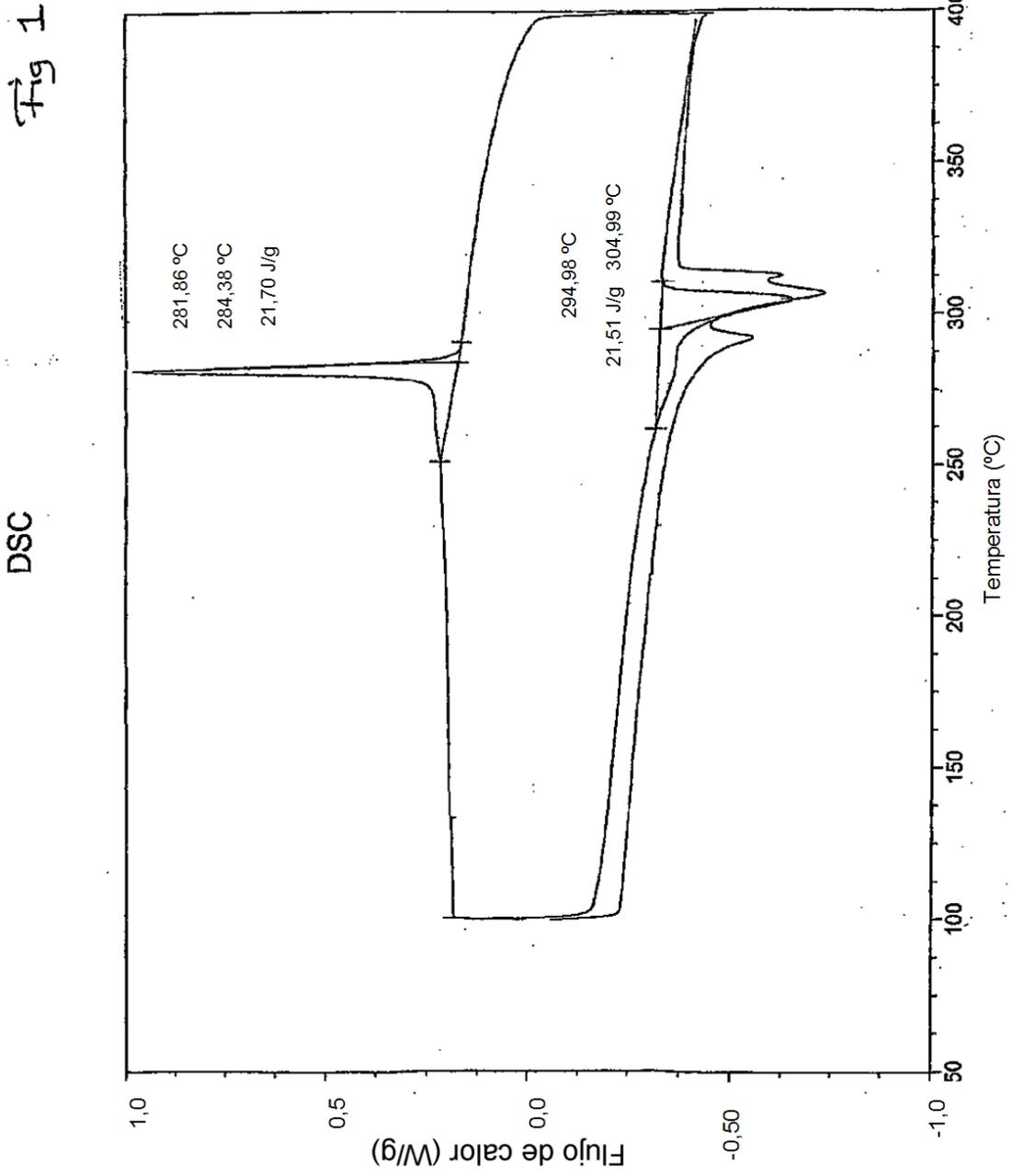


Fig. 2

DSC

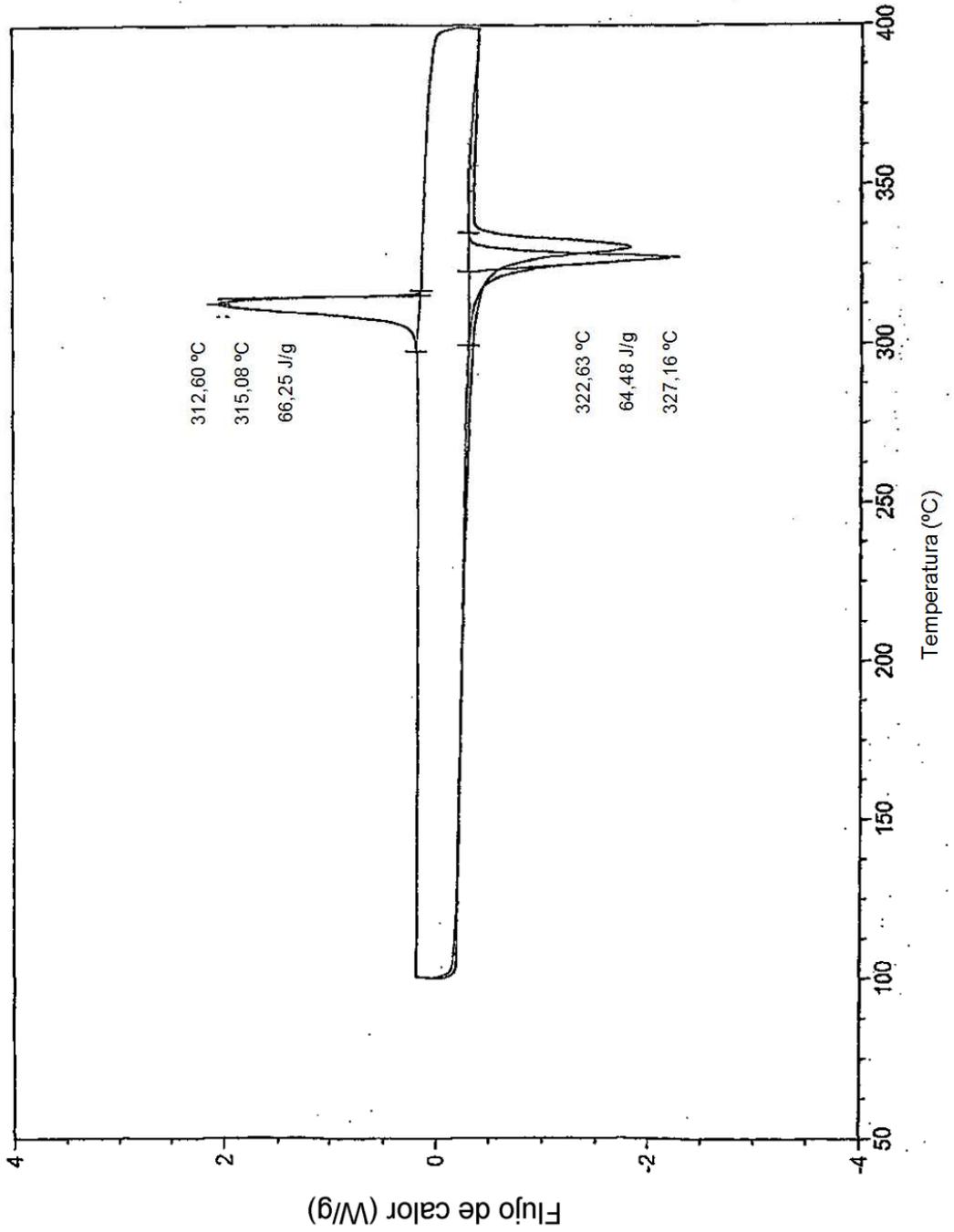


Fig 3

DSC

