

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 352**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 127/12 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

B05D 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2005 E 05712078 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1706462**

54 Título: **Revestimientos de emulsión de materiales polímeros fluorados**

30 Prioridad:

22.01.2004 US 538195 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2013

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

HOFMANS, JURGEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 352 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

Revestimientos de emulsión de materiales polímeros fluorados

Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones de revestimientos de materiales polímeros fluorados en forma líquida.

5 Antecedentes de la invención

Las dispersiones acuosas de materiales polímeros fluorados son bien conocidas en la técnica ya que se usan para aplicación por pulverización sobre sustratos, seguido por secado y curado para formar un revestimiento antiadherente sobre el sustrato. Tales dispersiones tienen típicamente bajas viscosidades, tales como 100 mPa·s (cps), para facilitar la operación de pulverización. Desafortunadamente, el revestimiento resultante tiene una limitación de espesor, la cual es que a medida que el espesor del revestimiento seco se aproxima a 12 µm, éste se agrieta por el secado y el curado, lo que requiere que se apliquen múltiples capas más delgadas de la dispersión, con la intervención del secado y el curado, con el fin de construir el deseado espesor de revestimiento libre de grietas, por ejemplo, al menos 30 µm para proporcionar una aumentada resistencia a la abrasión. Para aumentar la viscosidad de la dispersión, con el objetivo de obtener revestimientos más gruesos en una única aplicación se han añadido a la dispersión acuosa agentes espesantes que se descomponen y se volatilizan durante el curado del revestimiento de material polímero fluorado. Una desventaja de los agentes espesantes es que no están aprobados para contacto con alimentos en los revestimientos antiadherentes en muchos países, a pesar del hecho de que están diseñados para volatilizarse durante el curado. Sin embargo, a medida que aumenta el espesor del revestimiento se inhibe la volatilización dejando al agente espesante descompuesto en el revestimiento curado. Otra desventaja de los agentes espesantes es que no están presentes en la composición curada, por lo que no contribuyen a las propiedades del revestimiento curado resultante. El Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.277.487 B1 describe el uso de un agente espesante, que es un poliéter, y su mezcla junto con pequeñas partículas de material polímero fluorado, un tensioactivo de poliéter, y un vehículo líquido por agitación para formar una dispersión uniforme. Según los Ejemplos, la composición tiene una viscosidad de 250 a 280 mPa·s (cps) (Viscosímetro Brookfield, husillo nº 2 (SP2, del inglés #2 spindle), que funciona a 60 rpm) y se aplica a un sustrato imprimado mediante pulverización.

Hay una necesidad de un revestimiento grueso de material polímero fluorado que se pueda formar mediante revestimiento en una única aplicación, sin el uso de aditivos espesantes temporales, tales como el poliéter del Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.277.487, y en donde el revestimiento tenga una amplia aprobación gubernamental para el contacto con alimentos.

En la técnica se han descrito otras composiciones de revestimiento. Así, el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.425.448 y el Documento de Patente de número WO 83/040306 describen composiciones de resina de perfluoro-carbono que contienen agentes retardantes de degradación a elevadas temperaturas, tales como zeolitas. La resina de perfluoro-carbono es PTFE, PFA o FED. Las dispersiones acuosas de PTFE y PFA se mezclan con zeolita u otros componentes tales como octoato de cerio, resina acrílica y óxido de hierro en las realizaciones de estas composiciones. Sin embargo, sólo se describen pequeños tamaños de partícula del material polímero fluorado.

El Documento de Patente Europea de número EP-A-1.016,466 y el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.592.977 describen un sustrato con un revestimiento resistente a la abrasión, antiadherente. El revestimiento tiene una superior resistencia a la abrasión al incorporar un endurecedor de película de carga inorgánica que comprende grandes partículas cerámicas en las composiciones del revestimiento de resina de material polímero fluorado. La invención reconoce el adecuado equilibrio entre el uso de partículas duras y largas, para desviar las fuerzas abrasivas mientras aún se mantienen suficientes propiedades antiadherentes del revestimiento suministradas por el material polímero fluorado.

En el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.127.491 se describe un lubricante híbrido en el que se dispersa uniformemente una dispersión coloidal estabilizada de partículas sólidas de lubricante (PTFE) en un vehículo líquido lubricante que incluye una pequeña cantidad de aceite de halocarbono. La dispersión es una emulsión del tipo agua en aceite y sólo se describen pequeños tamaños de partícula del material polímero fluorado.

El Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.400.487 describe una composición de revestimiento con partículas de materiales polímeros fluorados de diferentes tamaños, sin embargo en ningún punto se describe una emulsión. De manera similar, el Documento de Patente Europea de número EP-A-0.483.760 describe una composición de revestimiento con partículas de material polímero fluorado de diferentes tamaños, sin embargo en ningún punto se describe una emulsión.

Breve resumen de la invención

La presente invención satisface la necesidad de una composición de revestimiento de material polímero fluorado, apto para contacto con alimentos, de una única aplicación y grueso al proporcionar una emulsión acuosa/aceite que contiene partículas de material polímero fluorado con un tamaño medio de partícula de menos de 1 micrometro y

partículas de material polímero fluorado con un tamaño medio de partícula de 20-100 micrometros, según la Reivindicación 1. Esta composición de emulsión acuosa/aceite es una verdadera emulsión, es decir, la emulsión contiene pequeñas gotitas de un líquido inmiscible que están dispersas en otro líquido. En la emulsión de la presente invención, el aceite se dispersa en forma de pequeñas gotitas en el agua. En alguna literatura, el término "emulsión" se usa erróneamente para describir partículas sólidas dispersas en un medio líquido. La emulsión de la presente invención contiene partículas de material polímero fluorado que están dispersas en el medio líquido formando la emulsión, pero la dispersión de las gotitas de aceite en la fase acuosa tiene un profundo efecto sobre la viscosidad de la composición, dándole la viscosidad carácter de la mayonesa, por ejemplo, con una viscosidad de al menos 2.000 mPa·s (cps), medida usando un viscosímetro Brookfield con el husillo nº 3 (SP3) que funciona a 20 rpm. Esta alta viscosidad mantiene a las partículas de material polímero fluorado dispersas en la emulsión durante el almacenamiento y la manipulación. Esta viscosidad es demasiado alta para el uso del husillo nº 2 (SP2) usado para medir la viscosidad en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.277.487. Si la viscosidad de la emulsión de la presente invención se redujese mediante dilución con agua a 1.130 mPa·s (cps) (SP3, 20 rpm), entonces se puede medir usando el husillo nº 2, que da la lectura de viscosidad de 620 mPa·s (cps) a 60 rpm. En otras palabras, la emulsión preferente de la presente invención tiene una viscosidad que es al menos aproximadamente 4 veces la viscosidad de las composiciones descritas en este Documento de Patente.

La emulsión (composición) de la presente invención no es pulverizable usando un equipo de pulverización convencional, debido a la alta viscosidad de la emulsión. Esta emulsión se tiene que diluir a una menor viscosidad, tal como a 1.500 mPa·s (cps) o menos antes de pulverizar, y esta dilución se realiza mediante simple agitación con agua adicional poco antes de la aplicación por pulverización. Incluso la emulsión pulverizable diluida tiene una viscosidad relativamente alta, mencionada aquí como viscosidad de aplicación, tal como al menos aproximadamente 500 mPa·s (cps), más preferentemente al menos aproximadamente 800 mPa·s (cps), hasta aproximadamente 1.500 mPa·s (cps) (SP3, 20 rpm) de modo que sea capaz de proporcionar un revestimiento de material polímero fluorado, libre de grietas, grueso y de una única aplicación. Se prefiere la viscosidad diluida más alta de la emulsión a medida que se aumenta la exigencia del espesor para el revestimiento, especialmente cuando se revisten superficies verticales.

La emulsión de la presente invención está preferentemente libre de cualquier agente espesante de polímero que tienda a descomponerse y vaporizarse durante el curado del revestimiento formado a partir de la composición, por lo que no hay ningún problema para el contacto con los alimentos; el material de polímero fluorado usado en la emulsión de la presente invención tiene una amplia aprobación para su uso en aplicaciones en contacto con alimentos.

La presente invención también se puede definir como que reside en el proceso de revestimiento por pulverización de un sustrato con un medio acuoso que contiene partículas de material polímero fluorado, seguido por secado y curado para formar un revestimiento de liberación sobre dicho sustrato, comprendiendo la mejora en llevar a cabo dicha pulverización en una única aplicación para obtener un espesor libre de grietas de al menos 30 µm para dicho revestimiento de liberación, en donde dicho medio acuoso es una emulsión acuosa/aceite.

Descripción detallada de la invención

Ejemplos de materiales polímeros fluorados que se pueden usar en las emulsiones de la presente invención incluyen polvo fino de politetrafluoroetileno (PTFE, del inglés polytetrafluoroethylene) que tiene una viscosidad en fundido tan alta que no fluye de forma apreciable a temperatura elevada, por lo que dicho material polímero no es de fabricación por fundido. El PTFE puede ser un material homopolímero o un material homopolímero modificado, en donde una pequeña cantidad, por ejemplo menos de 0,5 % en moles, de otro monómero se copolimeriza con el tetrafluoroetileno (TFE, del inglés tetrafluoroethylene) para mejorar las propiedades, sin impartir capacidad de fabricación por fundido a la resina. Materiales polímeros fluorados adicionales incluyen aquellos que son capaces de fluir en estado fundido, tales como el policlorotrifluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE, del inglés tetrafluoroethylene) o clorotrifluoroetileno (CTFE, del inglés chlorotrifluoroethylene), tales como los copolímeros de TFE con perfluoroolefina con 3 a 8 átomos de carbono, tales como el hexafluoropropileno (HFP, del inglés hexafluoropropylene), y/o perfluoro (alquil vinil éter) (PAVE, del inglés perfluoro (alkyl vinyl ether)) en los que el grupo alquilo lineal o ramificado contiene de 1 a 5 átomos de carbono. Los monómeros PAVE preferentes son aquellos en los que el grupo alquilo contiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, y el copolímero se puede hacer usando varios monómeros PAVE, tales como el copolímero TFE / perfluoro (metil vinil éter) / perfluoro (propil vinil éter), a veces llamado MFA por el fabricante. Típicamente, es una perfluoroolefina o un monómero PAVE el que se usa para formar el homopolímero modificado descrito anteriormente. El copolímero de fabricación por fundido se hace al incorporar una cantidad mayor de comonómero en el copolímero, por ejemplo, para proporcionar un copolímero que tiene un índice de flujo en fundido de aproximadamente 1-100 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a la temperatura que es estándar para la resina. Los materiales polímeros fluorados precedentes mencionados son perhalogenados, y a excepción por los materiales polímeros que contienen CTFE son perfluoropolímeros. Materiales polímeros fluorados de fabricación por fundido adicionales son los copolímeros de etileno con TFE o CTFE y los materiales polímeros de fluoruro de polivinilideno, incluyendo a los copolímeros. Todos estos copolímeros contienen al menos 35 % en peso de flúor. Las partículas de material polímero fluorado preferentes comprenden copolímero de tetrafluoroetileno / hexafluoropropileno, copolímero de tetrafluoroetileno / perfluoro (alquil vinil éter) o politetrafluoroetileno.

Estos materiales polímeros fluorados como se usan en la presente invención están en forma de partículas. Muchos de los materiales polímeros fluorados se fabrican por polimerización en dispersión acuosa, en donde las partículas del material polímero fluorado a media que se polimerizan están típicamente en el intervalo de 0,05 a 0,5 μm de diámetro. Los tamaños de partícula descritos en la presente invención son tamaños medios de partícula. Estas dispersiones acuosas de materiales polímeros fluorados se pueden usar para proporcionar agua y los componentes de material polímero fluorado de las emulsiones de la presente invención. El componente de material polímero fluorado también está presente en grandes tamaños de partícula, es decir, 20 a 100 μm , preferentemente 20 a 50 μm de diámetro. Tales grandes tamaños de partícula se pueden fabricar por coagulación de la dispersión o por secado por pulverización tal como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.518.349 B1 (Felix et al.) con una etapa opcional de molienda para obtener las partículas del tamaño deseado. La emulsión contiene partículas de material polímero fluorado de ambas agrupaciones de tamaño de partícula, por ejemplo, 20 - 40 % en peso de partículas de tamaño sub-micrométrico (menos de 1 μm ó 0,05 a 0,5 μm), y junto con 30 a 45 % en peso de partículas de mayor tamaño (20 a 100 μm ó 20 a 50 μm). La referencia al % en peso de la emulsión de la presente invención se refiere al peso total de la composición húmeda.

El componente de aceite de la emulsión es un hidrocarburo alifático o aromático que es inmiscible con agua a temperatura ambiente (15 - 25 °C). Ejemplos de aceite de hidrocarburo incluyen trimetilbenceno, xileno, propilbenceno, isopropilbenceno, tolueno y mezclas de los mismos.

La emulsión de la presente invención se fabrica al mezclar el aceite en la fase acuosa preferentemente ya conteniendo las partículas de material polímero fluorado bajo condiciones de alto esfuerzo cortante para distribuir el aceite en la fase acuosa en forma de pequeñas gotitas. Preferentemente, también se añade un agente emulsionante para aceite a la composición antes de la mezcla por esfuerzo cortante para ayudar en la dispersión de las gotitas de aceite en la fase de agua y para mantener la estabilidad de la emulsión. Ejemplos de agente emulsionante incluyen alcoholes de hidrocarburos de cadena larga solubles en agua, tales como los que contienen al menos 8 átomos de carbono, incluyendo dodecanol, octanol, decanol, y tetradecano. La porción orgánica del alcohol interactúa con el aceite y el grupo -OH del alcohol es hidrófilo para que pueda interactuar con la fase acuosa, para proporcionar asistencia a la emulsión durante la operación de mezcla por alto esfuerzo cortante. La cantidad de aceite en la emulsión de la presente invención será eficaz para aumentar la viscosidad de la emulsión a al menos aproximadamente 2.000 mPa·s (cps). La cantidad mínima de aceite para lograr este espesamiento dependerá del aceite particular que se use. Generalmente al menos aproximadamente 0,8 % en peso en base al peso de la emulsión logrará este espesamiento. El grado deseado de espesamiento dependerá del método de aplicación a emplear tal como se explicará a continuación. La cantidad de aceite no excede del 5 % en peso en base al peso de la emulsión. Típicamente no se requiere más de 0,8 a 1,5 % en peso de aceite para lograr viscosidades de emulsión de 2.000 a 3.000 mPa·s (cps) (SP3, 20 rpm), que es el intervalo de viscosidad preferente antes de la dilución para obtener la capacidad de pulverización. La cantidad de agente emulsionante será la que sea suficiente para causar que la emulsificación ocurra durante el mezclado por alto esfuerzo cortante. Generalmente, la cantidad de agente emulsionante a aceite está en la relación en peso de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5:1. Preferentemente, la cantidad de agente emulsionante es de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,5 % en peso en base al peso de la emulsión.

Mediante mezcla por alto esfuerzo cortante se entiende que la velocidad y la configuración del mezclador contribuyen a crear un proceso de mezcla de tal manera que se produce un vórtice (vortex, Whirlpool). En el proceso preferente de formación de la emulsión de esta invención, se mezclan una dispersión que contiene las partículas de material polímero fluorado, agua, el resto de los otros disolventes, pigmentos y aditivos, con la excepción del aceite y del agente emulsionante, en un mezclador a una velocidad de aproximadamente 50 rpm. La velocidad del dispositivo de mezcla se ajusta entonces de aproximadamente 50 rpm a una velocidad mayor de aproximadamente 80 a aproximadamente 100 rpm para formar un vórtice. Se añaden una primera porción del aceite de hidrocarburo y del agente emulsionante al vórtice. La velocidad del mezclador se incrementa entonces de aproximadamente 100 a aproximadamente 120 rpm y se añaden el resto del aceite y del agente emulsionante. En una realización más preferente, el aceite y el agente emulsionante se mezclan juntos antes de la adición a la dispersión del material polímero fluorado. El número de revoluciones por minuto de las paletas de mezcla (de esfuerzo cortante) para llevar a cabo la mezcla por alto esfuerzo cortante para crear la emulsión dependerá del diseño de las paletas de mezcla.

La dispersión de partículas de material polímero fluorado en agua, si son mayoritarias las partículas del material polímero fluorado sub-micrométricas, se forma generalmente antes de la adición del aceite de hidrocarburo. En el caso de partículas sub-micrométricas de material polímero fluorado, las partículas se dispersan en el medio de polimerización acuoso a medida que se forman las partículas. El agente tensioactivo que no interfiere con la reacción de polimerización está presente para proporcionar esta dispersión de partículas de material polímero fluorado a medida que se polimerizan en el medio acuoso. Ejemplos de tales agentes tensioactivos son las sales solubles en agua de compuestos perfluoroalifáticos de cadena larga, tales como el perfluorooctanoato de amonio. Para que las partículas dispersas de material polímero fluorado no coagulen durante el mezclado por alto esfuerzo cortante, se añade agente tensioactivo adicional a la dispersión acuosa antes de la operación de mezcla; este agente tensioactivo estabiliza la dispersión. Un agente tensioactivo no iónico usado comúnmente en el procesamiento de la dispersión es Triton® X-100, suministrado por Dow Chemical. Este agente tensioactivo es una forma de etoxilato de octil-fenol. Otro agente tensioactivo adecuado para su uso en esta invención es Tergitol® TMN-6 o Tergitol® TMN-10 o una mezcla de los mismos, disponibles de Dow Chemical Corporation. Estos son

etoxilatos de alcohol que se diferencian sólo en el contenido de óxido de etileno. El alcohol usado para hacer este agente tensioactivo es 2,6,8-trimetil-4-nanol, que es un alcohol secundario ramificado.

La cantidad de tal agente tensioactivo que se necesita dependerá de la sensibilidad de las partículas dispersas de material polímero fluorado para coagular al ser sometidas a alto esfuerzo cortante. Así la tendencia varía con la identidad del material polímero fluorado, su tamaño de partícula, y la cantidad de partículas de tamaño sub-micrométrico del polímero fluorado que está presente. En el caso de que estén presentes grandes partículas del material polímero fluorado en la emulsión de la presente invención, las partículas se dispersan en el medio acuoso mediante agitación en presencia del agente tensioactivo tal como el usado para estabilizar la dispersión de partículas sub-micrométricas descritas anteriormente.

Las partículas de material polímero fluorado en el medio acuoso antes de la adición del aceite presentan una viscosidad de hasta 300 mPa·s (cps). La creación de la emulsión de aceite en la fase de agua aumenta la viscosidad para que sea al menos aproximadamente 2.000 mPa·s (cps), preferentemente al menos 2.500 mPa·s (cps). Para algunas aplicaciones, se pueden lograr emulsiones con viscosidades tan altas como 10.000 mPa·s (cps) y son útiles para composiciones de revestimiento por inmersión que se aplican sin dilución. A altas viscosidades, es estable la dispersión de partículas de material polímero fluorado sub-micrométricas o más grandes. A pesar de que las partículas de material polímero fluorado no contribuyen mucho a la viscosidad de la dispersión acuosa, éstas contribuyen de forma importante a la viscosidad de la emulsión. Así, la concentración de partículas de material polímero fluorado presente en la composición junto con la cantidad de aceite de hidrocarburo que crea la fase de emulsión se seleccionan para obtener la alta viscosidad deseada para la emulsión. Tal como se prepara, una emulsión de esta invención tendrá una viscosidad de al menos 2.000 mPa·s (cps). La alta viscosidad hace al producto estable y evita la sedimentación. La emulsión de la presente invención es estable durante hasta un año o más, y es superior en estabilidad a las dispersiones de material polímero fluorado de la técnica anterior que mantienen la estabilidad durante aproximadamente 3 - 6 meses.

Aplicación del revestimiento

La emulsión de la presente invención se puede aplicar a sustratos para formar revestimientos gruesos libres de grietas por medios convencionales. La aplicación por pulverización y rodillo son los métodos de aplicación más convenientes, en función del sustrato a revestir. Son adecuados otros métodos de revestimiento bien conocidos, incluyendo el revestimiento por inmersión y por bobinas. Las composiciones de emulsión de revestimiento antiadherente se pueden aplicar como una única capa o como un número múltiple de capas. El espesor de película seca, DFT (del inglés dried film thickness), de una única capa será típicamente al menos 35 µm, preferentemente al menos 40 µm, y más preferentemente al menos aproximadamente 50 µm. En general, el máximo espesor de revestimiento libre de grietas y de una única aplicación es aproximadamente 60 µm. Con las emulsiones de esta invención es posible aplicar un número de capas de revestimiento para alcanzar espesores de más de 100 µm, preferentemente mayores de 300 µm e incluso tan elevados como 1 mm para aplicaciones tales como en la industria de transformación química, donde se desean revestimientos gruesos. Al usar múltiples capas de esta composición de revestimiento en emulsión para construir revestimientos gruesos libres de agentes espesantes, se elimina la posibilidad de agente espesante parcialmente descompuesto que no se ha volatilizado completamente.

La composición de revestimiento en emulsión de la presente invención se puede aplicar a cualquier número de sustratos que pueden resistir la temperatura de curado, tal como metal y cerámica, ejemplos de éstos incluyen aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, vidrio y pyroceram.

Cuando sea deseable aplicar la emulsión mediante revestimiento por pulverización, la emulsión se diluye con agua justo antes de la pulverización a la viscosidad deseada para el espesor deseado de revestimiento libre de grietas. Típicamente tal viscosidad de aplicación no será mayor de 1.500 mPa·s (cps), típicamente en el intervalo de 800 a 1.500 mPa·s (cps), y típicamente no será menor de 500 mPa·s (cps). Preferentemente, el espesor libre de grietas después del secado y del curado de un revestimiento en una única aplicación será al menos 35 µm y más preferentemente al menos 40 µm.

Métodos de ensayo

Viscosidad

Las viscosidades descritas en la presente invención se determinan usando un viscosímetro Brookfield SyncroLectric, modelo DV II+, con un husillo nº 3 que funciona a 20 rpm después de 2 minutos de rotación continua a 25 °C, a menos que se especifique lo contrario. El instrumento mide la viscosidad en términos de par producido sobre un husillo que rota a una velocidad constante definida mientras está sumergido en el material a ensayar.

Ensayo de abrasión Taber

Se lleva a cabo un ensayo de abrasión generalmente según la norma ASTM D-4060 en donde la superficie de una película se somete al desgaste de dos muelas abrasivas a una carga conocida. La pérdida de peso y la pérdida de DFT son una medida de la resistencia de una película a la abrasión, y se determinan después de un número especificado de ciclos. El aparato usado es un Modelo de Abrasión Taber 503, de la Taber Instrument Company.

Todos los ensayos Taber se hacen con muelas abrasivas CS17 / 1 kg de carga / 1.000 ciclos excepto cuando se indique de otra manera. Las muelas se limpian para renovar la superficie abrasiva cada 250 ciclos.

Resistencia a la abrasión Scotch-Brite®

5 El ensayo de resistencia a la abrasión Scotch-Brite® se basa en la Especificación de la Norma Británica BS 7069:1988 para utensilios de cocina. El levantamiento del revestimiento es el punto final de este ensayo. El patrón de levantamiento se compara con una imagen de referencia. Puesto que el patrón puede variar dependiendo del tipo de sustrato, se recomienda para la estricta comparación del revestimiento, usar mismo sustrato para diferentes muestras. Los ciclos se extenderán hasta el levantamiento y se reportan por micrometros, para superar las diferencias en DFT.

10 Procedimiento de Ensayo de Agrietamiento Crítico (CCT, del inglés Critical Cracking Test):

El procedimiento de ensayo CCT usado en los ejemplos es un procedimiento para ensayar el espesor máximo de película que se puede obtener por revestimiento de una composición sobre un sustrato antes del agrietamiento de la película. Se aplica una composición de revestimiento a un panel de aluminio liso que está limpio pero no granallado. Se aplica una imprimación (10 - 12 micrometros DFT) a la superficie del panel. La capa de imprimación se seca durante 5 minutos a 105 °C, seguido de curado a 380 °C durante 20 minutos. El recubrimiento a ensayar se aplica en un patrón en forma de cuña de tal manera que se aplica un revestimiento con un espesor de 10 micrometros (DFT) en un extremo de un panel dispuesto horizontalmente aumentando del espesor del revestimiento en incrementos de 5 - 10 micrometros a lo largo del panel hasta que el extremo opuesto del panel tenga un espesor de revestimiento de 60 - 70 micrometros. La acumulación de los incrementos se obtiene por aplicaciones sucesivas húmedo-sobre-húmedo un número creciente de veces produciendo el espesor deseado desde un extremo del panel al otro. El sustrato revestido después de que se aplican todos los incrementos se seca durante 5 minutos a 105 °C, se somete a curado durante 20 minutos a 380 °C y, opcionalmente se somete a un curado prolongado a 330 - 340 °C durante 3 horas. La película de revestimiento totalmente curada se evalúa a través de un microscopio con 10 aumentos para determinar las regiones de agrietamiento. Las regiones de agrietamiento se miden con un dispositivo de medición Fisher Dualscope MP4C para determinar la DFT.

Ejemplos

Materiales polímeros fluorados

30 Dispersión 1 de FEP: dispersión de resinas de materiales polímeros fluorados TFE/HFP en agua conteniendo 3,2 - 4,04 % de HFP y un índice de flujo en fundido de 8,9 - 13,3 g/10 min medido a 372 °C por el método de la norma ASTM D-1238, % de sólidos en peso 54,50 - 56,50 % y RDPS de desde 150 nanómetros - 210 nanómetros. El tamaño de partícula de dispersión en bruto (RDPS, del inglés Raw Dispersion Particle Size) se mide por espectroscopia de correlación de fotones.

35 Dispersión 2 de FEP: dispersión de resinas de materiales polímeros fluorados TFE/HFP en agua conteniendo 9,8 - 12,4 % de HFP y un índice de flujo en fundido de 5,3 - 13,3 g/10 min medido a 372 °C por el método de la norma ASTM D-1238, % de sólidos en peso 53,00 - 56,00 % y RDPS de desde 150 nanómetros - 210 nanómetros. El tamaño de partícula de dispersión en bruto (RDPS, del inglés Raw Dispersion Particle Size) se mide por espectroscopia de correlación de fotones.

40 Polvo 1 de FEP: polvo de materiales polímeros fluorados TFE/HFP conteniendo 10,3 - 13,2 % de HFP, un tamaño de partícula aproximado 10 micrometros y un índice de fluidez en fundido de 2,95 - 13,3 g/10 min medido a 372 °C por el método de la norma ASTM D-1238. El tamaño medio de partícula de las partículas de polvo se midió por difusión de láser luminoso sobre partículas secas, (usando el Contador de Partículas por Láser Microtrac 101, disponible de Leeds & Northrup, una división de Honeywell Corporation).

45 Polvo 2 de FEP: polvo de materiales polímeros fluorados TFE/HFP conteniendo 10,3 - 13,2 % de HFP, un tamaño de partícula en el intervalo de 28,9 - 45,7 micrometros y un índice de fluidez en fundido de 2,95 - 13,3 g/10 min medido a 372 °C por el método de la norma ASTM D-1238, densidad a granel sin envasar 55 - 87 g/100 cc.

Ligante de Polímero

PAI es una disolución al 36 % en peso de resina PAI en un disolvente en base a NMP que contiene nafta y alcohol butílico en relación NMP/nafta/alcohol = 40,5/21,5/2,0 (grado DP-10629, Phelps-Dodge Magnet Wire Co.).

La resina PES son gránulos de polietersulfona Ultrason E 2020P adquiridos de BASF.

50 En los siguientes Ejemplos, se limpiaron hojas de aluminio y se chorrearon con una mezcla 50/50 de granalla de óxido de aluminio de 60 y 80 de malla, usando una presión de 5 - 6 bares hasta una rugosidad de aproximadamente Ra 3 a 5 micrometros.

Las capas de imprimación formadas en los Ejemplos tienen las siguientes composiciones previas al curado:

Tabla 2 - Imprimaciones

	Imprimación 1 Verde	Imprimación 2 Azul
Aglutinantes de material polímero		
Resina PAI	2,83	2,70
Resina PES	6,87	6,57
Resina melanina-formaldehído butilada	0,20	0,20
Material polímero fluorado		
Polvo 1 de FED	11,25	10,76
Disolventes		
N-metil-2-pirrolidona	48,95	48,60
Otros disolventes orgánicos*	19,19	17,31
Pigmentos		
Oxido de cromo (III)	2,82	
Azul ultramarino		4,83
Sulfato de bario	6,58	7,67
Otros aditivos**	1,31	1,36
Total	100	100
* Otros disolventes orgánicos pueden incluir diacetona alcohol, alcohol de metil- isobutilo, nafta pesada, alcohol isobutílico, etc., o mezclas de los mismos. ** Otros aditivos incluyen agentes dispersantes como Triton X-100 y/o agente de flujo como resina poliacrílica.		

Las capas de recubrimiento formadas en los Ejemplos tienen las siguientes composiciones previas al curado:

Tabla 3 – Recubrimientos

	Recubrimiento 1	Recubrimiento 2	Recubrimiento 3	Recubrimiento 4
Material polímero fluorado				
Dispersión 1 de FEP	83,14	70,23	70,18	
Dispersión 2 de FEP				23,34
Polvo 2 de FEP				28,00
Disolventes				
Glicerina	7,69	6,35	6,35	4,66
Xileno	7,83	7,54	7,53	
Otros disolventes orgánicos				0,40
Agua		5,99	7,65	35,20
Agente dispersante				
Triton	1,34	3,00	3,10	4,00
Surfinol				2,80
Naftalen sulfonato de sodio		0,07	0,04	
Pigmentos				
Oxido de cromo (III)		6,82		
Azul cobalto			5,12	
Negro de humo			0,03	

	Recubrimiento 1	Recubrimiento 2	Recubrimiento 3	Recubrimiento 4
Agente emulsionante				
1-dodecanol				0,53
Aceite de hidrocarburo aromático*				1,07
Total	100	100	100	100
* Solvesso 100 (de ExxonMobil, Esso o Shell), fracción de hidrocarburos conteniendo >50% de nafta (ligeramente aromática), +/-34% de 1,2,4-trimetil-benceno y con xileno, mesitileno, propil-benceno e isopropil-benceno.				

Ejemplo Comparativo A

Para preparar un sustrato revestido con un color verde, se aplica una capa de imprimación 1 verde (10 - 15 micrometros de DFT) a un panel de aluminio granallado (tal como se describe más arriba) y secado durante 10 minutos a 250 °C. Entonces se aplica una capa del recubrimiento 2 verde (10 - 12 micrometros) y se seca durante 5 minutos a 105 °C, seguido de curado a 380 °C durante 20 minutos. Se aplica una segunda capa de recubrimiento 2 verde (10-12 micrometros de DFT) y se seca durante 5 minutos a 105 °C, seguido de curado a 380 °C durante 20 minutos. Se aplica entonces una capa de recubrimiento 1 transparente (10-12 micrometros) como una capa superior y se seca durante 5 minutos a 105 °C, seguido de curado a 380 °C durante 20 minutos. El sustrato revestido se somete entonces a un curado prolongado a 330 - 340 °C durante 3 horas. El espesor total de película seca (DFT, del inglés Dry Film Thickness) del revestimiento es 40 - 50 micrometros. Los revestimientos se aplican usando una pistola de pulverización DeVilbiss, modelo JGA con una boquilla de 1,4 mm a una presión de 3 bares.

Antes de la aplicación, se determinan las viscosidades de los recubrimientos usando un husillo nº 2 que funciona a 20 rpm, tal como se describe anteriormente. La viscosidad del recubrimiento 1 es 150 mPa·s (cps). La viscosidad del recubrimiento 2 es 200 mPa·s (cps).

El panel revestido se somete al ensayo de abrasión Taber y al ensayo de SBAR tal como se describe anteriormente en la sección de Métodos de Ensayo.

La abrasión Taber se determina que es 57,3 mg. Los resultados de SBAR son 90 ciclos por micrometro.

Cada uno de los Recubrimientos 1 y 2 se someten al Ensayo de Agrietamiento Crítico tal como se describe en la sección Métodos de Ensayo. El CCT para ambos recubrimientos usados en este sistema es de 10 - 15 micrometros.

Ejemplo Comparativo B

Para preparar un sustrato revestido con un color azul, se sigue el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo Comparativo A con la excepción que la imprimación usada es la imprimación 2 azul y se usan dos capas del recubrimiento 3 azul en lugar del recubrimiento 2. Así como en el Ejemplo Comparativo A, se aplica una capa de recubrimiento transparente 1 como la capa final.

Antes de la aplicación, se determinan las viscosidades de los recubrimientos usando un husillo nº 2 que funciona a 20 rpm, tal como se describe anteriormente. La viscosidad del recubrimiento 3 es 200 mPa·s (cps).

El panel revestido se somete al ensayo de abrasión Taber y al ensayo de SBAR. El recubrimiento 3 se analiza para su Espesor de Agrietamiento Crítico (CCT).

Los resultados de la abrasión Taber, SBAR y CCT son aproximadamente los mismos que los descritos para el Ejemplo Comparativo A.

Ejemplo 1

Para preparar el recubrimiento 4 que es la emulsión objeto de la presente invención, se combinan la totalidad de los ingredientes para el recubrimiento, que se enumeran en la Tabla 3 con la excepción del hidrocarburo aromático y del dodecanol, en un tanque de mezcla (1.390 x 1.100 mm). Dentro del tanque están las hélices A320 suministradas por Mervens de modo que la relación de hélice a diámetro del tanque es 0,44. La velocidad del dispositivo de mezcla se ajusta a 80 -100 rpm para crear un vórtice. El hidrocarburo aromático y el dodecanol se mezclan por separado y entonces aproximadamente la mitad de la cantidad total se añade lentamente al vórtice. La velocidad del mezclador se incrementa a 100 - 120 rpm y se añade la cantidad restante de la mezcla del hidrocarburo aromático y dodecanol. La viscosidad se eleva de 400 - 500 mPa·s (cps) a 2.500 mPa·s (cps) en aproximadamente 5 a 10 minutos después del inicio de la adición de la mezcla del hidrocarburo aromático y dodecanol. A esta alta viscosidad el producto es estable durante hasta un año y se evita la sedimentación. Para la aplicación, la emulsión se reduce a 1.100 - 1.200 mPa·s (cps) (SP3, 20 rpm) por una reducción con un 10 - 12 % de agua.

- Para preparar un sustrato revestido con un color verde, se aplica una capa de imprimación verde 1 (10 - 15 micrometros DFT) a un panel de aluminio granallado (tal como se describe más arriba) y secado durante 10 minutos a 250 °C. Entonces se aplica una capa de recubrimiento 4 (30-40 micrometros) y se seca durante 5 minutos a 105 °C, seguido de curado a 380 °C durante 20 minutos. El sustrato revestido se somete entonces a un curado prolongado a 330 a 340 °C durante 3 horas. El espesor total de película seca (DFT, del inglés Dry Film Thickness) del revestimiento es de 40 - 50 micrometros con sólo una capa de recubrimiento aplicada. El revestimiento de imprimación se aplica usando una pistola de pulverización DeVilbiss, modelo JGA con una boquilla de 1,4 mm a una presión de 3 bares. El recubrimiento 4 se aplica usando una pistola de pulverización de baja presión de Kremlin, modelo M21G con una boquilla de 1,8 mm a una presión de 1 -2 bares.
- 5 El panel revestido se somete al ensayo de abrasión Taber y al ensayo de SBAR. El recubrimiento 4 se analiza para su Espesor de Agrietamiento Crítico tal como se describe anteriormente en la sección de Métodos de Ensayo.
- La abrasión Taber se determina que es 13,5 mg. Los resultados de SBAR son 115 ciclos/micrometro. El CCT para el recubrimiento 4 de este sistema es mayor de 50 micrometros, en los que no se observa un agrietamiento real.
- La imprimación verde proporciona un color verde al revestimiento global visible a través del recubrimiento 4. Alternativamente, se puede añadir pigmento al recubrimiento 4 y se obtienen los mismos resultados.
- 15 La resistencia a la abrasión y el espesor de agrietamiento crítico de este sistema se mejora en gran medida en relación a las composiciones de la técnica anterior descritas en los Ejemplos Comparativos A y B. La adhesión, el brillo y el comportamiento en el curado son todos excelentes para su uso en utensilios curados recubiertos de antiadherente.
- 20 Ejemplo 2
- Para preparar un sustrato revestido con un color azul, se sigue el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1 con la excepción que la imprimación usada es la imprimación 2 azul. Así como en el Ejemplo 1, se aplica una gruesa capa de recubrimiento 4 (DFT 40 - 50 micrometros) como la capa final.
- 25 Los resultados de la abrasión Taber, SBAR y CCT son aproximadamente los mismos que los descritos para el Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de emulsión acuosa y aceite con una viscosidad de al menos 2.000 mPa·s y que contiene partículas de material polímero fluorado en donde dichas partículas de material polímero fluorado comprenden partículas con un tamaño medio de partícula de menos de 1 micrometro y partículas con un tamaño medio de partícula de 20 – 100 micrometros,
5 en donde la emulsión acuosa y aceite significa una dispersión de agua y pequeñas gotitas de un líquido de hidrocarburo aromático o alifático dispersas en la misma,
y en donde además el líquido de hidrocarburo aromático o alifático es inmiscible con el agua a 15 – 25 °C y no supera 5 % en peso en base al peso total de la composición de la emulsión húmeda,
10 y en donde además la viscosidad se determina usando un viscosímetro Brookfield con un husillo nº 3 que funciona a 20 rpm después de 2 minutos de rotación continua a 25 °C, y el tamaño medio de partícula de las partículas con un tamaño medio de partícula de menos de 1 micrometro y las partículas con un tamaño medio de partícula de 20 – 100 micrometros se miden mediante espectrometría de correlación de fotón y difusión de láser luminoso, respectivamente.
15 2.- La emulsión de la Reivindicación 1, en donde dichas partículas de material polímero fluorado comprenden 20 – 40 % en peso, en base al peso total de la composición de emulsión húmeda, de partículas con un tamaño medio de partícula de menos de 1 micrometro y 30 – 45 % en peso, en base al peso total de la composición de emulsión húmeda, de partículas con un tamaño medio de partícula de 20 – 100 micrometros.
20 3.- La emulsión de la Reivindicación 1, en donde dichas partículas de material polímero fluorado comprenden copolímero de tetrafluoroetileno / hexafluoropropileno, copolímero de tetrafluoroetileno / perfluoro (alquil vinil éter) o politetrafluoroetileno.
4.- La emulsión de la Reivindicación 1, en donde dicho aceite es aceite de hidrocarburo aromático.
5.- La emulsión de la Reivindicación 1, que contiene agente emulsionante.
25 6.- La emulsión de la Reivindicación 5, en donde dicho agente emulsionante es un alcohol de hidrocarburo alifático que contiene al menos 8 átomos de carbono.
7.- Un proceso de revestimiento por pulverización de un sustrato con la composición de la Reivindicación 1, que comprende diluir con agua, pulverizar en una única aplicación, seguido de secado y curado para formar un revestimiento de liberación sobre dicho sustrato para obtener un espesor libre de grietas de al menos 30 micrometros para dicho revestimiento de liberación.
30 8.- Un proceso para formar la composición de la Reivindicación 1 en un proceso de mezcla de alto esfuerzo cortante que comprende
mezclar una dispersión que contiene dichas partículas de material polímero fluorado a una velocidad suficiente para causar la formación de un vórtice,
añadir aceite y agente emulsionante a dicha dispersión, y
35 aumentar la velocidad de dicha mezcla para formar dicha emulsión acuosa y aceite con una viscosidad de al menos 2.000 mPa·s.