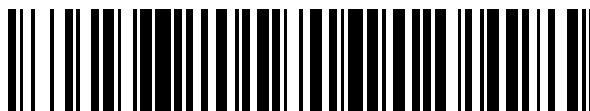


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 171**

51 Int. Cl.:

**B05D 5/08** (2006.01)

**B05D 7/14** (2006.01)

**B05D 1/06** (2006.01)

**B05D 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2008 E 08725008 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2125252**

54 Título: **Procedimiento para aplicar un revestimiento de polvo de fluoropolímero como capa de imprimación y una capa de cobertura**

30 Prioridad:

**01.02.2007 US 701076**

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

**22.01.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENNESSEY, CRAIG KING**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 557 171 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 para aplicar un revestimiento de polvo de fluoropolímero como capa de imprimación y una capa de cobertura

**Antecedentes informativos**

5 Campo de la presentación

Esta invención corresponde al campo de la formación de una superficie de despegadura duradera mediante aplicación de un polvo de imprimación a un sustrato para formar sobre él una capa de imprimación de fluoropolímero y aplicación de un polvo de fluoropolímero sobre la capa de imprimación formando una capa de revestimiento de cobertura. En particular, la invención está dirigida a la selección de un polvo de imprimación de fluoropolímero que logra una buena adherencia intercapas con una capa de cobertura de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(alquil vinil éter) y que mantiene una unión duradera con el sustrato.

Antecedentes de la técnica relacionada

15 Las resinas de fluoropolímero que tienen propiedades tales como buena resistencia química, excelente capacidad de despegadura, buena resistencia al calor y de aislamiento eléctrico son deseables en numerosas aplicaciones. Los polvos de fluoropolímero que pueden deslizarse fundidos han encontrado uso en artículos de cocina tales como cocederos de arroz, parrillas y recipientes para asar, así como en numerosas aplicaciones industriales tales como rodillos fuser o cintas para copiadoras e impresoras, y reactores de procesamiento químico. Una de las ventajas de aplicar revestimientos de polvo en vez de revestimientos líquidos es que se eliminan las etapas de secado y venteo usadas al aplicar revestimientos líquidos, así como el equipo asociado con la aplicación de revestimientos líquidos. Además, los revestimientos de polvo no requieren el uso de disolventes orgánicos volátiles que generen preocupaciones ambientales y necesiten procedimientos de corrección caros.

20 En la patente U.S. nº. 5.093.403, expedida a Rau y otros, se describe un revestimiento en polvo para una capa de imprimación y un revestimiento de cobertura. En esta patente, se da como ejemplo el polímero perfluoroalcoxi (PFA) como ejemplo para capa de imprimación y la capa de cobertura. Esta patente reconoce que es difícil unir resina PFA a sustratos metálicos y que el PFA se deba aplicar a temperaturas relativamente altas, en el intervalo de aproximadamente 357°C a aproximadamente 382°C. Rau y otros dan a conocer el uso de aglutinantes tales como poli(sulfuro de fenileno) (PPS) para conseguir la unión de resina PFA al sustrato metálico a estas temperaturas elevadas sin deterioro (degradación) significativo del PFA.

30 A causa de la alta temperatura de servicio, buena resistencia a la abrasión y excelentes propiedades de despegadura, PFA es la resina de elección para superficies usadas en aplicaciones comerciales rigurosas, tales como superficies de despegadura de aparatos de asado comercial. Las bandejas para asado comercial experimentan cada día muchos ciclos de altas temperaturas y deben retener sus propiedades de despegadura durante un tiempo largo para que la producción de productos horneados sea económica. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que la aplicación de una imprimación de PFA da por resultado una adherencia inadecuada del sistema a lo largo del tiempo. Como resultado de ello, un sistema de PFA/PFA tal como el considerado por Rau y otros puede fallar demasiano rápidamente y responde inadecuadamente a las necesidades de una operación comercial que somete sustratos de superficie con superficies de despegadura a miles de ciclos de horneado por año.

40 Así, sigue habiendo necesidad de una composición mejorada de polvo de imprimación que se pueda usar a temperaturas de servicio altas con una adherencia mejorada y una vida larga mientras que se mantienen buenas propiedades de despegadura y resistencia a la abrasión.

45 El documento WO99/47615 considera un procedimiento para formar una superficie de despegadura sobre un sustrato en el que se aplica un polvo que comprende una pluralidad de partículas multicomponentes, siendo un componente de cada una de las partículas un fluoropolímero fabricable en estado fundido y siendo otro componente un aglutinante no dispersado resistente a alta temperatura. El documento US2002/150778 describe un procedimiento para formar una superficie de despegadura sobre un sustrato, en el que la imprimación incluye un copolímero de fluoropolímero, tal como un terpolímero que incluye tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y monómeros de fluoruro de vinilideno (THV).

**Sumario**

50 Se ha encontrado que el uso de un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y un aglutinante procesable en estado no fundido aplicado como polvo de imprimación junto con una capa de cobertura de un copolímero de un tetrafluoroetileno/perfluoro(vinil alquil éter), también conocido como polímero de perfluoroalcoxi (PFA) cuando se hornea sobre un sustrato da un sistema de revestimiento del sustrato de una adherencia superior y más duradera.

5 En resumen, y de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para formar una superficie de despegadura sobre un sustrato, que incluye aplicar un polvo de imprimación para formar una capa de imprimación, aplicar un polvo de capa de cobertura sobre la capa de imprimación para formar una capa de cobertura y calentar en el horno después de aplicar el polvo de imprimación y el polvo de capa de cobertura, El polvo de imprimación incluye un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(vinil alquil éter) y un aglutinante procesable en estado no fundido. El polvo de capa de cobertura incluye un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(vinil alquil éter).

La descripción general anterior y la descripción detallada siguiente son sólo de carácter ejemplar y explicativo, no son restrictivas de la invención, definida en las reivindicaciones adjuntas.

10 **Descripción detallada**

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para formar una superficie de despegadura sobre un sustrato, que incluye aplicar un polvo de imprimación para formar una capa de imprimación, aplicar un polvo de capa de cobertura sobre la capa de imprimación para formar una capa de revestimiento de cobertura y calentar en el horno después de aplicar el polvo de imprimación y el polvo de capa de cobertura, El polvo de imprimación incluye un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(vinil alquil éter) y un aglutinante procesable en estado no fundido. El polvo de capa de cobertura incluye un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(vinil alquil éter).

20 En una realización, el aglutinante procesable en estado no fundido incluye poliamidaimida, poliimida, un polímero cristal líquido o cualquier combinación de los mismos. En una realización específica, el aglutinante procesable en estado no fundido incluye poliamidaimida.

En otra realización, el polvo de imprimación incluye de 35 a 90% en peso del copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y de 10 a 65% en peso del aglutinante no procesable en estado fundido, en relación al peso combinado de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y el aglutinante procesable en estado no fundido.

25 En una realización, la perfluoroolefina incluye hexafluoropropileno. En otra realización, el perfluoro(alquil vinil éter) incluye perfluoro(propil vinil éter).

30 En otra realización más, el polvo de imprimación incluye además un aglutinante procesable en estado fundido. En una realización más específica, el aglutinante procesable en estado fundido incluye polietersulfona, poli(sulfuro de etileno), poliarilénéter cetona o cualquier combinación de los mismos. En otra realización más específica, el polvo de imprimación incluye de 10 a 55% en peso del aglutinante procesable en estado fundido en relación al peso combinado de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina, el aglutinante procesable en estado no fundido y el aglutinante procesable en estado fundido.

35 A modo de ejemplo, el polvo de imprimación puede incluir además una carga inorgánica. Como ejemplos, la carga inorgánica puede incluir escamas de mica, carburo de silicio, negro de carbón, sulfato de bario, azul ultramar, pigmento de óxido mixto metálico, óxido de aluminio o cualquier combinación de los mismos. A modo de ejemplo, la carga inorgánica puede comprender escamas de mica y sulfato de bario. El polvo de imprimación puede incluir, por ejemplo, de 10 a 20% en peso de la carga inorgánica en relación al peso combinado de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina, el aglutinante procesable en estado no fundido y la carga inorgánica.

En una realización, la aplicación del polvo de imprimación incluye la aplicación electrostática o el escamado en caliente.

40 En una realización, el sustrato incluye metal, cerámica, plástico, vidrio o cualquier combinación de los mismos. A modo de ejemplo, el metal incluye acero, acero alto en carbono, acero inoxidable, acero aluminizado, aluminio o cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el sustrato está a temperatura ambiente cuando se aplica el polvo de imprimación, cuando se aplica el polvo de revestimiento de cobertura, o ambos.

45 En otra realización, el procedimiento incluye además recocer el sustrato después de aplicar el polvo de imprimación y antes de aplicar el polvo de revestimiento de cobertura.

En otra realización más, el espesor de la capa de imprimación es inferior a 100 micrómetros y el espesor de la capa de cobertura es inferior a 650 micrómetros.

50 La Solicitud de Patente U.S. nº. 2006/110601, expedida a Hennessey describe el uso de revestimientos de polvo para capa de cobertura y revestimiento de cobertura, en el que la capa de imprimación incluye un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y la capa de cobertura incluye un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(vinil

alquil éter). Los polvos de imprimación de Hennessey incluyen además aglutinantes de polímeros procesables en estado fundido que coadyuvan a la formación de revestimientos fuertes duraderos. Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de un aglutinante procesable en estado no fundido en un sistema similar puede proporcionar un sistema de revestimiento con excelentes propiedades de adherencia, usando o no usando un aglutinante procesable en estado fundido de la imprimación en polvo.

Se han descrito en lo anterior muchos aspectos y realizaciones que son meramente ejemplares y no limitativos. Después de leer esta memoria, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin desviarse del alcance de la invención. Se podrán identificar otros rasgos y ventajas de la invención al considerar la descripción detallada y las reivindicaciones.

## Fluoropolímeros

Los fluoropolímeros usados en la imprimación y la capa de cobertura son deslizables en estado fundido. Típicamente, las viscosidades en estado fundido variarán de  $10^2$  Pa.s a aproximadamente  $10^6$  Pa.s. En una realización, las viscosidades en estado fundido varían de aproximadamente  $10^3$  a aproximadamente  $10^5$  Pa.s medidas a  $372^\circ\text{C}$  según método de ASTM D-1238 modificado según se describe en la patente 4.380.616 y ASTM D-2116 o D-3307 dependiendo del copolímero. Entre los ejemplos de tales fluoropolímeros deslizables en estado fundido figuran copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) y como mínimo un monómero copolimerizable (comonómero) fluorado, estando presente el polímero en cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero sustancialmente por debajo del del homopolímero de TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, a una temperatura no mayor que  $315^\circ\text{C}$ .

El polvo de imprimación comprende un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE). En una realización, el comonómero de perfluoroolefina puede tener de 3 a 8 átomos de carbono, tal como hexafluoropropileno (HFP). En una realización, el polvo de imprimación comprende además hasta 60% en peso de un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoro(alquil vinil éter) (PSVE) en el que el grupo alquilo lineal o ramificado contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

El polvo de revestimiento de cobertura comprende un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE) en el que el grupo alquilo lineal o ramificado contiene de 1 a 5 átomos de carbono. En una realización, los monómeros de PVE son aquellos en los que el grupo alquilo contiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono, y el copolímero se puede preparar usando varios monómeros PAVE. En una realización, los copolímeros de la capa de cobertura pueden comprender uno o varios copolímeros de TFE/PAVE (conocidos en la técnica perfluoroalcoxi, o copolímero "PFA"); o copolímero TFE/PAVE en el que PAVE puede ser perfluoro-(etil vinil éter) (conocido como "PEVE") y/o perfluoro(propil vinil éter) (conocido como "PPVE") o copolímero TFE/PMVE/PAVE (conocido en la técnica como copolímero "MFA"), en el que PMVE es perfluoro(metil vinil éter) y el grupo alquilo de PAVE que tiene como mínimo 2 átomos de carbono.

Típicamente, los puntos de fusión de los copolímeros de TFE/perfluoroolefina de la imprimación son inferiores a los de los copolímeros de TFE/PAVE del polvo de la capa de cobertura. Por ejemplo, el punto de fusión de TFE/HFP, también conocido como copolímero de propileno etileno fluorado (FEP), típicamente es de  $266^\circ\text{C}$  e inferior al punto de fusión de TFE/PPVE que típicamente es de aproximadamente  $310^\circ\text{C}$ . Es así sorprendente que la capa de imprimación que contiene un copolímero de TFE/perfluoro-olefina de más bajo punto de fusión forme un sistema de revestimiento superior y duradero con un revestimiento de cobertura de copolímero de TFE/PAVE (PFA) de alto punto de fusión. Hubiera podido esperarse que un sistema de imprimación con un fluoropolímero de más bajo punto de fusión no pudiera resistir altas temperaturas de curado o recocido, típicamente de  $357^\circ\text{C}$  a  $382^\circ\text{C}$ , usadas con sistemas de PFA, y que el copolímero de más baja temperatura de fusión se degradara (formación de burbujas) y causara la deslaminación del sustrato. Sorprendentemente se ha encontrado que la capa de polvo de imprimación de TFE/perfluoroolefina junto con el revestimiento de polvo de PFA de cobertura forma un sistema de revestimiento que cuando se hornea tiene una adherencia superior a la de los sistemas de imprimación de PFA/revestimiento de cobertura de PFA de la técnica anterior.

## Aglutinante procesable en estado no fundido

El revestimiento de polvo de imprimación usado en la presente invención contiene además del copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina un aglutinante procesable en estado no fundido resistente a altas temperaturas. El polvo de imprimación puede contener de 10 a 65% en peso del aglutinante procesable en estado no fundido en relación al peso combinado del (los) fluoropolímero(s) y el aglutinante procesable en estado no fundido. Un aglutinante es bien conocido en acabados no pegajosos para adherir fluoropolímero a sustratos y para formar película. Generalmente el aglutinante no contiene flúor y a pesar de ello se adhiere al fluoropolímero. Los aglutinantes procesables en estado no fundido no tienen un comportamiento de deslizamiento en estado fundido y no tienen buenas propiedades de formación de película cuando se usan solos. Entre los aglutinantes procesables en estado no fundido figuran poliimidaz (PI), polibenzimidazol (PBI), poliamidaimida (PAI) y polímeros cristal

líquido (LCP). Todos estos aglutinantes procesables en estado no fundido pueden tener una temperatura de servicio sostenida superior a 250°C.

#### Aglutinante procesable en estado fundido

5 El revestimiento de polvo de imprimación puede contener además del copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y aglutinante procesable en estado no fundido, un aglutinante procesable en estado fundido. El componente aglutinante procesable en estado fundido comprende un polímero que es formador de película después de calentarlo a fusión, es térmicamente estable y tiene un uso sostenido a alta temperatura. Entre los aglutinantes procesables en estado fundido figuran una o varias: (1) polietersulfonas (PES), que son polímeros termoplásticos amorfos con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 230°C y una temperatura de servicio sostenida de aproximadamente 170°C a 190°C; (2) uno o varios poli(sulfuros de fenileno) (PPS), que son polímeros parcialmente cristalinos con una temperatura de fusión de aproximadamente 280°C y una temperatura de servicio sostenida de aproximadamente de 200°C a 240°C; y (3) poliarilene tercetonas (PEKK), polietere tercetonas (PEEK) y polieter tercetonas (PEK). Las poliarilene tercetonas son térmicamente estables como mínimo a 250°C y funden a una temperatura de como mínimo 300°C, y son mencionadas en una o varias de las siguientes patentes U.S.: 3.065.205, 3.441.538, 3.442.857, 5.357.040, 5.131.827, 4.578.427. Todos los aglutinantes de polímeros citados son térmicamente estables y dimensionalmente estables a temperaturas dentro del intervalo de servicio sostenido, y son resistentes al desgaste. Estos polímeros también se adhieren bien a superficies metálicas limpias.

#### Otros aditivos

20 Además de fluoropolímero y aglutinante, el polvo de imprimación y el revestimiento de cobertura pueden contener cargas inorgánicas, endurecedores de películas, pigmentos, estabilizadores y otros aditivos. Entre los ejemplos de cargas adecuadas y endurecedores de películas figuran óxidos inorgánicos, nitruros, boruros y carburos de silicio,, zirconio, tantalio, wolframio, boro y aluminio, así como escamas de vidrio, perlas de vidrio, fibra de vidrio, silicato de vidrio o zirconio, mica, escamas metálicas, fibra metálica, polvos cerámicos finos, dióxido de silicio, dióxido de titanio, sulfato bórico, talco, negro de carbón, etc. y fibras sintéticas de poliamidas, poliésteres y poliimidas. En una realización, el polvo de imprimación contiene de 10 a 20% en peso de carga inorgánica en relación con el peso combinado de fluoropolímero(s), aglutinante y carga.

#### Preparación del polvo de imprimación

30 El polvo de imprimación que contiene copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y aglutinante procesable en estado no fundido y, opcionalmente, otros fluoropolímeros, aglutinantes no procesables y otros aditivos como se ha discutido antes, puede hacerse usando métodos mecánicos convencionales de mezcla de polvos de componentes individuales.

35 Alternativamente, se pueden hacer partículas multicomponentes de polvo imprimación, esto es, copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y aglutinante con opcionalmente otro fluoropolímero, de acuerdo con la propuesta de Brothers y otros, patente U.S. 6.232.372, por combinación de partículas de fluoropolímero y otros componentes con una solución de aglutinante, mezcla del fluoropolímero con la solución de aglutinante y aislamiento de una composición de partículas multicomponentes del fluoropolímero con el aglutinante no dispersado. Por "aglutinante no dispersado" se entiende que la relación de multicomponentes de las partículas del polvo de imprimación no es una relación en la que el aglutinante está dispersado en el componente de fluoropolímero. Así, el componente fluoropolímero usado en una realización no está en forma de carga dispersada en el componente fluoropolímero, sino que existe como revestimiento que rodea las partículas de fluoropolímero. El aglutinante dispersado, al estar presente en la superficie de las partículas multicomponentes de esta realización, promueve la adherencia de las partículas a un sustrato cuando la composición se usa como revestimiento de imprimación.

45 En una realización, el polvo de imprimación se puede hacer como polvo atomizable de acuerdo con las técnicas de Felix y otros, patente U.S. 6.518.349, por secado por proyección de una dispersión líquida de partículas primarias de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina junto con el aglutinante y, opcionalmente, otros componentes como se ha discutido antes, para producir gránulos cuyo tamaño se puede reducir de partículas aglomeradas de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y aglutinante. De tamaño reducible significa que los gránulos se pueden reducir a un tamaño de partícula menor (desmenuzar) sin causar una deformación apreciable de la partícula, tal como la formación de fibrillas que se extienden a partir de las partículas trituradas. Las mezclas de polímeros y componentes formados por el método de secado por proyección son más uniformes que las formadas por métodos mecánicos convencionales de mezcla de polvos de componentes individuales después de formación de los polvos.

55 Los polvos multicomponentes formados por secado por proyección no segregan durante la aplicación electrostática, proporcionando así revestimientos más uniformes sobre los sustratos.

El componente fluoropolímero usado en el secado por proyección generalmente está disponible comercialmente como dispersión en agua, lo que puede ofrecer facilidad de aplicación y aceptabilidad ambiental. Por “dispersión” se entiende que las partículas de fluoropolímero están establemente dispersadas en el medio acuoso, por lo que no se produce con el tiempo sedimentación de las partículas cuando se use la dispersión, esto se consigue dado el pequeño tamaño de las partículas del fluoropolímero (denominadas también partículas primarias), típicamente del orden de 0,2 micrómetros y el uso de tensioactivo por el fabricante de la dispersión acuosa. Tales dispersiones se pueden obtener directamente por el procedimiento conocido como polimerización con dispersión, opcionalmente seguido por concentración y/o más adición de tensioactivo.

#### Aplicación de los polvos

El polvo de imprimación y el polvo de revestimiento de cobertura se pueden aplicar al sustrato por suspensión de polvo seco en un líquido adecuado con tensioactivos o modificadores de la viscosidad adecuados según se desee y depositando la composición por una técnica de revestimiento en húmedo. En una realización, el revestimiento de polvo se deposita en forma seca por técnicas convencionales conocidas, por ejemplo escamado en caliente, esparcimiento electrostático, lecho fluidizado electrostático, rotoforrado y similares. En una realización mas específica se usa el esparcimiento electrostático, tal como esparcimiento triboeléctrico o esparcimiento corona.

Los polvos de imprimación se aplican típicamente a sustratos limpios y desengrasados que se han sometido a un tratamiento convencional tal como chorreado con granalla, tratamiento de ataque o químico, con el fin de coadyuvar a la adherencia del revestimiento al sustrato. Si bien se puede revestir cualquier sustrato adecuado, entre los ejemplos de sustratos metálicos típicos figuran acero, acero alto en carbono, acero inoxidable, acero aluminizado y aluminio, entre otros. En una realización, el procedimiento de aplicación de polvo de imprimación y polvo de revestimiento de cobertura al sustrato se realiza cuando del sustrato está a una temperatura de 15 a 25°C. Además del pretratamiento del sustrato, la formación de un revestimiento fuerte, duradero, sobre un sustrato metálico depende de la composición de la capa de imprimación y el sustrato. Una buena adherencia del revestimiento al sustrato se consigue más fácilmente para sustratos de aluminio, siendo más difícil lograrla para sustratos de acero alto en carbono y muy difícil para sustratos de acero inoxidable.

El revestimiento de cobertura de polvo se puede aplicar al sustrato sobre el polvo de imprimación sin recocer primeramente el polvo de imprimación en la que se denomina una aplicación individual de recocido, esto es, el recocido del revestimiento de cobertura típicamente recuece la capa de imprimación. En el sistema de recocido individual, el sustrato revestido típicamente se recuece durante 60 min a aproximadamente 390°C. Alternativamente, el revestimiento de cobertura de polvo se puede aplicar y recocer después de haber recocido la capa de imprimación, en la denominada aplicación de doble recocido. Típicamente, el polvo de imprimación se aplica al sustrato y se recuece a 385°C durante aproximadamente 30 min con aplicación posterior de polvo de revestimiento de cobertura que luego se recuece otros aproximadamente 30 min a 360°C. En aplicaciones típicas, la capa de imprimación tiene un espesor inferior a aproximadamente 75 micrómetros y la capa de revestimiento de cobertura tiene un espesor no mayor que aproximadamente 650 micrómetros. En otras aplicaciones, el espesor de la capa de imprimación es inferior a aproximadamente 50 micrómetros, el de la capa de cobertura es de entre aproximadamente 38 y 76 micrómetros.

Los revestimientos de polvo descritos antes se usan como capa de imprimación y la capa de revestimiento de cobertura para la superficie de despegadura de un sustrato de la presente invención. Tales revestimientos tienen aplicación en aparatos de cocina y pastelería así como en numerosas aplicaciones industriales tales como rodillos o cintas para copiadoras e impresoras, válvulas, tanques, tubería, impulsoras, hojas de metal, moldes para zapatos, palas y rejas para nieve, fondos de embarcaciones, toboganes, guías, moldes, herramientas, recipientes industriales, moldes, recipientes de reactor forrados, paneles de automóvil, intercambiadores de calor, tubos y similares.

#### 45 **Método de ensayo**

##### Ensayo de adherencia de resistencia de la unión

Se limpian planchas de acero inoxidable (10,1 cm x 30,5 cm) enjugando con acetona. La plancha tiene una superficie granallada. Las planchas están revestidas de acuerdo con lo descrito en cada uno de los ejemplos. Las planchas se someten a un ensayo de adherencia de resistencia de la unión como se describe seguidamente.

50 La resistencia de la unión de planchas metálicas revestidas se determina sometiendo el sustrato revestido a un ensayo de peladura en T simplificado (resistencia a la peladura de adhesivos). El revestimiento recocido se corta a través del sustrato metálico en líneas paralelas separadas entre sí en 2,5 cm. Se usa un cincel de 2,5 cm de ancho para hacer una solapa de revestimiento que es suficiente para sujeción. El revestimiento se estira a mano desde el sustrato o, alternativamente, con alicates.

La resistencia de la unión se determina antes y después de un ensayo de agua hirviendo. Para el ensayo de agua hirviendo la plancha se sumerge en agua hirviendo durante un tiempo predeterminado. Los dos fallos se evalúan cualitativamente con un sistema de puntuación de 1 a 4, siendo 4 la mejor puntuación de la adherencia. La puntuación 1 se da a muestras que dan muy fácilmente un fallo de la adherencia por peladura. Una puntuación de 2 corresponde a muestras que dieron un fallo de la adherencia que requirió un esfuerzo significativo para pelar la película. Una puntuación de 3 corresponde a muestras que dieron un fallo por peladura pero que dio por resultado un alargamiento significativo de la película o un alargamiento de la película seguido del desgarre gradual de la película. La puntuación 4 corresponde a muestras que presentaban una rotura limpia o alargamiento del revestimiento y seguidamente la rotura.

5

## 10 Ejemplos

En los Ejemplos siguientes se limpian con acetona sustratos en forma de plancha de aproximadamente 20 cm x 20 cm y se chorrean con granalla de óxido de aluminio (100 g) a una rugosidad de aproximadamente 70-125 micromilímetros Ra usando una cabina de chorreo, modelo Pro-Finish modelo PF-3648, asequible de Empire Abrasive Equipment Company.

15

Los revestimientos de polvo se aplican a los sustratos usando una pistola electrostática de revestimiento de polvo Nordsen Sure Coat. Se hornean planchas revestidas en un horno eléctrico de convección de aire caliente durante los tiempos y a las temperaturas especificadas en los ejemplos. Los hornos usados para estos ejemplos son hornos de venteo de disolvente de Clase A.

20

Para los ejemplos en los que se prepara polvo de imprimación a partir de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y aglutinante por secado por proyección, el secador por proyección usado es un APV Pilot Spray Dryer de tipo PSD52, fabricado por APV Anhydro AS, Copenhagen, Dinamarca. El secador por proyección funciona con una entrada de aire a 300-320°C y una temperatura de salida de aire a 110°C-125°C. El polvo se recoge en un ciclón separador, los finos se recogen en un filtro final y se agota el aire caliente y el vapor de agua. La dispersión se bombea usando una bomba peristáltica y se esparce con una boquilla de dos fluidos (aire y líquido). La presión de aire en la boquilla es de 414 kPa.

25

### Fluoropolímeros

A no se diga lo contrario en los ejemplos siguientes, las concentraciones de las dispersiones son en porcentaje en peso en relación a los pesos combinados de sólidos y líquidos. Los contenidos de sólidos de las dispersiones se determinan gravimétricamente y se expresan en porcentaje en peso en relación a los pesos combinados de sólidos y líquidos.

30

La fluidez en estado fundido (MFR) se mide a 372°C por el método de ASTM (D-2116 o D-3307). La MFR está relacionada a la viscosidad en estado fundido (MV) por la relación  $MV = 53,15 / MFR$ , estando expresada MFR en unidades de g/10 min y MV en unidades de  $10^3$  Pa.s.

El tamaño de partícula de dispersión en bruto (RDPS) se mide por espectroscopía de correlación de fotones.

35

El tamaño medio de partícula de partículas de polvo se mide por dispersión de luz láser en partículas secas (usando el Microtrac 101 Laser Particle Counter, adquirible a Leeds & Northrup, una división de Honeywell Corporation).

40

Dispersión de FEP: dispersión de copolímero de TFE/HFP en agua con un contenido de sólidos de 28 a 32% en peso y un tamaño de partícula en dispersión en bruto (RDPS) de 160 a 220 nanómetros, teniendo la resina un contenido de HFP de 10,3 a 13,2% en peso, y una fluidez en estado fundido de 2,95 a 13,3 g/10 min. El punto de fusión de la resina es de 264°C.

45

Dispersión de PFA: dispersión de resina de copolímero de TFE/PPVE en agua con un contenido de sólidos de 28 a 32% en peso y un tamaño de partícula de dispersión en bruto (RDPS) de 150 a 245 nanómetros, teniendo la resina un contenido de PPVE de 2,9 a 3,6% en peso, y una fluidez en estado fundido de 1,3 a 2,2 g/10 min. El punto de fusión de la resina es de 310°C.

Polvo de FEP (código de producto 532-8110 comercialmente asequible de DuPont Company): polvo de copolímero de TPE/HFP que contiene de 10,3 a 13,2% en peso de HFP, un tamaño de partícula en el intervalo de 26,3 a 46,6 micrómetros y una fluidez en estado fundido de 2,95-13,3 g/10 min, una densidad aparente de 48 a 72 g/100 cc. El punto de fusión de la resina es de 264°C.

50

Polvo de PFA (tipo 350, código de producto 532-7410, comercialmente asequible de DuPont Company): polvo de fluoropolímero de TFE/PPVE que contiene de 2,9 a 3,6% en peso de PPVE, un tamaño de partícula en el intervalo de 28,5 a 0,9 micrómetros y una fluidez en estado fundido de 1,3 a 2,2 g/10 min, una densidad aparente de 56 a

87 g/100 cc. El punto de fusión de la resina es de 310°C.

Aglutinantes procesables en estado no fundido

Poliamidaimida (PI) disponible comercialmente como TORLON AI-10, de Solvay Advanced Polymers.

Polímero cristal líquido (LCP) disponible comercialmente como XYDAR SRT-400, de Solvay Advanced Polymers.

5 Aglutinantes procesables en estado fundido

Poli(sulfuro de fenileno), disponible comercialmente como Ryton PR-11, de Chevron Philips Chemical Corporation.

Polietilensulfona (PES), disponible comercialmente como Sumika Excel PES 4100 mp, de Sumitomo Chemical.

Polieteretercetona (PEEK), disponible comercialmente como calidad 150 PF de Victrex.

Otros componentes

10 Mica disponible comercialmente como calidades de Afflair de EMD Chemicals, Silwet L-77 tensioactivo adquirible comercialmente a GE Silicones.

Pigmento negro, disponible comercialmente como C.I. pigment black 28, de Engelhard Corporation.

Ejemplo 1 – Polvo de imprimación de FEP/PAI

15 Se preparó polvo de imprimación FEP/PAI usando secado por proyección. Se usaron agua desionizada, tensioactivo (Silwet L-77), FEP y PAI. Se ajusta un secador de tamaño piloto APV y se precalienta a una temperatura del aire de entrada de 300°C y se suministra agua desionizada al dispositivo de proyección para mantener una temperatura de salida de 115°C . El suministro de agua desionizada se cambia a suministro de mezcla de FEP. Se ajusta la velocidad de la bomba de la mezcla para mantener la temperatura del proyector a 115°C. En el secador por proyección se evapora el agua en la corriente de aire caliente y el polvo resultante se recoge mediante un ciclón separador.

25 Se aplica por revestimiento de polvo, polvo mezclado de imprimación a una plancha de acero inoxidable chorreada con granalla como se ha preparado antes. La plancha se pone en un horno a 385°C y se hornea durante 30 min formando la capa de imprimación. Se aplica electrostáticamente polvo de revestimiento de cobertura DuPont 532-5310 sobre la parte superior de la capa de imprimación, para formar la capa de revestimiento de cobertura. Se pone la plancha en un horno a 360°C y se hornea durante 30 min para formar la capa de revestimiento de cobertura. El espesor final del revestimiento está en el intervalo de 100 a 145 micrómetros, teniendo la capa de imprimación un espesor de aproximadamente de 50 a 70 micrómetros y la capa de revestimiento de cobertura un espesor de aproximadamente de 50-75 micrómetros. La resistencia adherente de la unión del revestimiento al sustrato se ensaya usando el ensayo de peladura descrito antes y los resultados se presentan en la Tabla 1.

<b>Tabla 1 – Capa de imprimación de FEP/PAI</b>				
Muestra	% de FEP	% de PAI	Peladura central	Espesor de la capa de imprimación μm
1	15	85	-	50
2	30	70	-	50
3	35	65	1	55
4	40	60	4	60
5	50	50	4	70
6	60	40	4	50
7	65	35	4	52
8	70	30	4	55
9	75	25	1	50
10	80	20	1	50
11	85	15	1,5	50



Muestra	% de FEP	% de PAI	Peladura central	Espesor de la capa de imprimación $\mu\text{m}$
12	90	10	1,5	55
13	95	5	1	55

Para cargas de PAI de 70% en peso y más altas, el revestimiento se pela después de recocer el revestimiento de cobertura. Para cargas de PAI inferiores a 70% en peso, el revestimiento resiste el pelado antes de ebullición. Después de poner la plancha en agua hirviendo durante 24 horas, el revestimiento permanece excelente para cargas de PAI en el intervalo de 30 a 60% en peso. Por tanto, el ensayo evidencia una unión fuerte, duradera, entre el revestimiento y el sustrato de acero inoxidable.

5

Ejemplo 2 – Polvo de imprimación de FEP/PAI/PPS

Se preparó polvo de imprimación de FEP/PAI/PPS usando secado por proyección como se ha descrito para el polvo de FEP/PAI en el Ejemplo 1.

Como en el Ejemplo 1, el polvo de imprimación mezclado de FEP/PAI/PPS se aplica por revestimiento de polvo a una plancha de acero inoxidable chorreada con granalla como se ha preparado antes. La plancha se pone en un horno a 385°C y se recuece durante 30 min para formar la capa de imprimación antes de aplicar el polvo de revestimiento de cobertura de PFA. Se pone la plancha en un horno a 360°C y se recuece durante 30 min formando la capa de cobertura. El espesor de revestimiento final está en el intervalo de aproximadamente 100 a 150 micrómetros, teniendo un espesor de la imprimación de aproximadamente 45 a 75 micrómetros y un espesor del revestimiento de cobertura de aproximadamente 50 a 75 micrómetros. La resistencia adhesiva de la unión del revestimiento al sustrato se ensaya usando el ensayo descrito antes y los resultados se presentan en la Tabla 2.

10

15

Muestra	% de FEP	% de PAI	% de PPS	Pelado central	Espesor de capa de imprimación, $\mu\text{m}$
14	20	40	40	1	75
15	35	10	55	3	70
16	35	33	32	4	75
17	35	55	10	4	60
18	50	10	40	3	60
19	50	25	25	4	60
20	50	40	10	2	50
21	65	10	25	2	55
22	65	18	17	1	50
23	65	25	10	3,5	50
24	80	5	15	1,5	50
25	80	10	10	1	45
26	80	15	5	1	45

Todos los revestimientos FEP/PPAI/PPS resisten la peladura antes de la ebullición. Después de que la plancha se ha puesto en agua hirviendo durante 24 horas, el revestimiento permanece excelente para una amplia gama de composiciones de revestimiento. Por tanto, el ensayo presenta evidencia de una unión fuerte, duradera, entre el revestimiento y el sustrato de acero inoxidable.

20

Téngase en cuenta que no son requeridas todas las actividades descritas antes en la descripción general o los ejemplos, o que pueden no requerirse una parte de una actividad específica, o que pueden realizarse una o varias actividades más además de las descritas. A mayor abundamiento, el orden en que se exponen las actividades

necesariamente no es el orden en el que se realizan. Después de leer esta memoria, los técnicos expertos serán capaces de determinar qué actividades se pueden usar para sus necesidades o deseos específicos.

En la memoria anterior, la invención se ha descrito con referencia a realizaciones específicas. Consecuentemente, la memoria y las figuras se han de considerar como ilustrativas, más bien que en sentido restrictivo.

- 5 Es de apreciar que ciertos rasgos de la invención que por razones de claridad se describen antes y seguidamente en el contexto de realizaciones separadas, se pueden proporcionar también en combinación en una realización individual. Recíprocamente, diversos rasgos de la invención que por brevedad se describen en el contexto de una sola realización, también pueden presentarse separadamente o como subcombinación. Además, la referencia a valores dados en intervalos incluyen cada valor y todos los valores dentro de ese intervalo.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar una superficie de despegadura sobre un sustrato, procedimiento que comprende aplicar un polvo de imprimación sobre el sustrato para formar una capa de imprimación, en el que el polvo de imprimación comprende un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y un aglutinante no procesable en estado fundido,
- 5 aplicar un polvo de revestimiento de cobertura sobre la capa de imprimación para formar una capa de revestimiento de cobertura, en el que el polvo del revestimiento de cobertura comprende un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(alquil vinil éter), y recocer el sustrato después de aplicar el polvo de imprimación y el polvo de revestimiento de cobertura.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aglutinante no procesable en estado fundido comprende poliamidaimida, polibenzimidazol, poliimida, un polímero cristal líquido, o cualquier combinación de los mismos.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el aglutinante no procesable en estado fundido comprende poliamidaimida
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polvo de imprimación comprende de 35 a 90% de peso del copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y de 10 a 65% en peso del aglutinante no procesable en estado fundido, sobre la base del peso combinado del copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina y el aglutinante no procesable en estado fundido.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la perfluoroolefina comprende hexafluoropropileno.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el perfluoro(alquil vinil éter) comprende perfluoro(propil vinil éter).
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polvo de imprimación comprende además un aglutinante procesable en estado fundido.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el aglutinante procesable en estado fundido incluye polietersulfona, poli(sulfuro de fenileno), poliarilene tercetona o cualquier combinación de los mismos.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el polvo de imprimación comprende de 10 a 55 % en peso del aglutinante procesable en estado fundido, sobre la base de un peso combinado de copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroolefina, el aglutinante no procesable en estado fundido, y el aglutinante procesable en estado fundido.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la aplicación del polvo de imprimación comprende la pulverización electrostática y la escamación en caliente.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la aplicación del polvo de revestimiento de cobertura comprende la pulverización electrostática y la escamación en caliente.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato incluye metal, cerámica, plástico, vidrio o cualquier combinación de los mismos.
- 35 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato está a temperatura ambiente cuando se aplica el polvo de imprimación, se aplica el polvo de revestimiento de cobertura o ambos.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende recocer el sustrato después de aplicar el polvo de imprimación y antes de aplicar el polvo de revestimiento de cobertura.
- 40 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el espesor de la capa de imprimación es inferior a 100 micrómetros y el espesor de la capa de revestimiento de cobertura es inferior a 650 micrómetros.