

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 241**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/06** (2006.01)

**C09D 127/16** (2006.01)

**C09D 5/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2006 E 06719641 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 1851278**

54 Título: **Métodos para preparar revestimientos en polvo de fluoropolímero**

30 Prioridad:

**24.02.2005 US 64904**

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

**03.03.2016**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 WEST 143RD STREET  
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**AMBROSE, RONALD R.;  
CHASSER, ANTHONY M.;  
BARTLETT, KRISTIN M.;  
LOWMAN, HENRY L. y  
FUNYAK, JOANNE M.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 562 241 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

Métodos para preparar revestimientos en polvo de fluoropolímero

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para preparar revestimientos en polvo de fluoropolímero no pigmentados.

10 **Información sobre antecedentes**

Los revestimientos basados en fluoropolímeros se conocen por su excelente durabilidad en el exterior, proporcionando acabados tenaces que ofrecen al menos alguna resistencia al agrietamiento, desintegración pulverulenta y/o cambio de color que pueden ocurrir tras la exposición a radiación ultravioleta y/o la intemperie. Los revestimientos de fluoropolímero pueden ofrecer protección y/o decoración para diversos sustratos. Tales revestimientos tienen numerosas aplicaciones, tales como en metales laminares y extrusiones metálicas, componentes arquitectónicos y otros componentes de construcción. La preparación de revestimientos en polvo de fluoropolímero ha utilizado históricamente la molienda criogénica. Aunque se han desarrollado otros métodos con los años, se desean métodos mejorados para preparar tales revestimientos.

Los documentos EP 0 869 157 A y WO 98/18569 A desvelan composiciones de revestimiento en polvo no pigmentadas preparadas a partir de mezclas de polvos secos obtenidos secando el fluoropolímero individual y redes acrílicas o secando redes mixtas, seguido de molienda.

25 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un método, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar revestimientos en polvo de fluoropolímero no pigmentados, que comprende mezclar un fluoropolímero sólido con una resina dispersable compatible con el fluoropolímero y secar la mezcla.

30 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a métodos para preparar revestimientos en polvo de fluoropolímero no pigmentados. Los métodos generalmente comprenden mezclar un fluoropolímero sólido con una resina dispersable compatible con el fluoropolímero. La mezcla después se seca.

Puede usarse cualquier fluoropolímero adecuado de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos incluyen copolímero de perfluoroalcoxi tetrafluoroetileno (PFA), etilenclorotrifluoroetileno (E-CTFE), etilentetrafluoroetileno (E-TFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(tetrafluoroetileno), poli(fluoruro de vinilo), poli(trifluoroetileno), poli(clorotrifluoroetileno) (CTFE), y/o poli(hexafluoropropileno). Pueden usarse mezclas de dos o más fluoropolímeros adecuados así como copolímeros, terpolímeros y similares de fluoropolímeros adecuados. En una realización de la invención, el fluoropolímero no es un copolímero y/o un terpolímero de PVDF y otros fluoropolímeros. Se apreciará que estos fluoropolímeros están ampliamente disponibles en el mercado, tanto en forma sólida como en polvo.

El fluoropolímero se añade a una resina dispersable compatible con el fluoropolímero. La resina dispersable es dispersable en agua o dispersable en disolvente. Puede usarse cualquier resina dispersable que sea compatible con el fluoropolímero de acuerdo con la presente invención. Las resinas dispersables adecuadas incluyen, por ejemplo, aquellas que comprenden un acrílico, poli(acetato de vinilo), poli(vinil metil cetona), polibutadieno y/o poli(uretano). Los monómeros acrílicos adecuados incluyen uno o más de metil(met)acrilato de t-butil amino, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y mezclas de los mismos. Se apreciará que "(met)acrilato" y términos similares se refieren tanto a metacrilato como a acrilato, como resulta convencional en la técnica. En ciertas realizaciones, la resina es una resina acrílica dispersable en agua que tienen funcionalidad ácida. Por "dispersable en agua" se entiende que la resina es un polímero u oligómero que está solubilizado, parcialmente solubilizado y/o dispersado en alguna cantidad de agua con o sin disolventes solubles en agua adicionales. En ciertas realizaciones, la solución es sustancialmente 100 por cien de agua. En otras realizaciones, la solución puede ser 50 por ciento agua y 50 por ciento codisolvente, 60 por ciento agua y 40 por ciento codisolvente, 70 por ciento agua y 30 por ciento codisolvente, 80 por ciento agua y 20 por ciento codisolvente o 90 por ciento agua y 10 por ciento codisolvente. Los codisolventes adecuados incluyen, por ejemplo, glicol éteres, glicol éter ésteres, alcoholes, alcoholes de éter, N-metil pirrolidona, plastificantes de ftalato y/o mezclas de los mismos. En ciertas aplicaciones, puede ser deseable limitar la cantidad de codisolvente.

La resina dispersable puede ser también dispersable en disolvente. Una resina "dispersable en disolvente" es un polímero u oligómero que se solubiliza en un disolvente distinto de agua. Los disolventes adecuados incluyen, aunque sin limitación, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, glicoles, éteres, éter ésteres, glicol éteres, glicol éter ésteres, alcoholes, alcoholes de éter, plastificantes de ftalato, N-metil-pirrolidona y/o

mezclas adecuadas de los mismos. Los plastificantes de ftalato incluyen ésteres de ftalato tales como dietilhexil ftalato, diisononil ftalato, diisododecil ftalato, dioctil ftalato y butil bencil ftalato.

5 El fluoropolímero puede añadirse o mezclarse por cualquier medio convencional en la técnica, tal como usando una mezcladora Cowles, un molino de medios o un molino con rotor-estator, hasta conseguir el tamaño de partícula deseado. La cantidad de fluoropolímero en la dispersión puede variar de 30 a 99 % en peso, basado en el peso de sólidos totales en la dispersión.

10 El fluoropolímero normalmente se mezclará con la resina dispersable hasta que la dispersión sea sustancialmente homogénea. La mezcla puede secarse entonces de acuerdo con cualquier medio conocido en la técnica. Los métodos particularmente adecuados para el secado son secado por pulverización, secado en bandeja, secado por congelación, secado en lecho fluido, secado en tambor único y doble, secado instantáneo, secado turbulento y numerosas otras técnicas de evaporación, estando familiarizados los expertos en la materia con el uso de todos ellos.

15 En ciertas realizaciones de la presente invención, la mezcla seca puede entonces molerse a un tamaño de partícula deseado. La molienda puede conseguirse por cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante el uso de un molino de clasificación. A menudo se desean tamaños de partícula medios de 20 a 50 micrómetros para ciertas aplicaciones, tales como de 30 a 40 micrómetros.

20 En ciertas realizaciones, puede añadirse además un reticulante a la dispersión. El reticulante puede ser cualquier reticulante adecuado para reaccionar con un grupo reactivo en la resina dispersante y/o en sí mismo. El reticulante puede estar en forma sólida o líquida. Los ejemplos incluyen hidroxialquil amidas, tales como aquellas disponibles en el mercado en EMS como PRIMID, acrílicos con funcionalidad glicidilo, triglicidilisocianurato, carbodiimidas tales como aquellas disponibles en el mercado en Dow como UCARLINK, melaminas, tales como aquellas disponibles en Cytec como CYMEL e isocianatos de bloques tales como aquellos disponibles en Bayer como CRELAN.

25 Los revestimientos en polvo preparados como se ha descrito anteriormente pueden aplicarse por cualquier medio adecuado en la técnica, tal como por pulverización electrostática. Pueden aplicarse a cualquier sustrato adecuado. Se apreciará que los parámetros de curado variarán dependiendo del fluoropolímero y de la resina dispersante, pero que tales parámetros puede determinarlos fácilmente un experto en la materia. Los revestimientos, una vez curados, pueden tener cualquier espesor de película seca deseado. Es particularmente adecuado para la mayoría de aplicaciones un espesor de película seca de 25,4 a 101,6 micrómetros (de 1 a 4 mils), tal como de 50,8 a 76,2 micrómetros (de 2 a 3 mils).

35 Se apreciará que, aunque en ciertas realizaciones de la presente invención se usa un fluoropolímero junto con una dispersión acrílica, estas realizaciones no se dirigen a fluoropolímeros modificados con acrílico. En ciertas realizaciones donde se usa acrílico, el acrílico no tiene grupos imida. En ciertas otras realizaciones de la presente invención, los revestimientos específicamente excluyen una cantidad minoritaria (es decir, un 1 por ciento en peso o menos basado en sólidos) de polímeros acrílicos de bajo peso molecular (es decir, un peso molecular menor de 20.000) añadido como aditivos de flujo además de una resina dispersable, poliamida, resinas de poliéter, poli(fenilensulfuro) y/o material cristalino inorgánico.

40 Se apreciará que la presente invención elimina el uso de molienda criogénica en la preparación de un revestimiento de fluoropolímero en polvo. Los presentes revestimientos se preparan también sin el uso de secado de la combinación, que puede conducir a separación del color durante la pulverización electrostática. Se apreciará además que en ciertas realizaciones, las dispersiones de fluoropolímero descritas en este documento no son dispersiones de látex. Finalmente, los presentes métodos permiten la dispersión de sólidos (es decir, fluoropolímero sólido sin una etapa de molienda agresiva, tal como un molino de dos rodillos).

50 Como se usa en este documento, a menos que se especifique expresamente de otra manera, todos los números tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si fueran precedidos por el término "aproximadamente", incluso aunque el término no aparezca expresamente. Cualquier intervalo numérico citado en este documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. También, como se usa en este documento, el término "polímero" pretende referirse a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más. El plural abarca el singular y viceversa. De esta manera, aunque la invención se ha descrito en términos de "un" fluoropolímero, "una" dispersión, "una" resina dispersable o "un" grupo reactivo, puede usarse uno o más de cada uno de estos componentes. Similarmente, puede usarse uno o más de cualquiera de los otros aditivos descritos en este documento dentro del alcance de la presente invención.

### Ejemplos

65 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención.

#### Ejemplo 1

## ES 2 562 241 T3

Se prepararon dispersiones de PVDF y TiO<sub>2</sub> (blanco) usando los componentes indicados de la Tabla 1. Las muestras se molieron en un vaso de precipitados metálico con un medio de zirconia y una paleta de mezcla lisa. Se molió el PVDF hasta que se consiguió una lectura de 5 en un calibre Hegman; el TiO<sub>2</sub> se molió hasta Hegman 7. Las soluciones estaban ambas basadas sustancialmente en 100 por cien de agua.

5

Tabla 1

	Cantidad de dispersión de PVDF (g)	Cantidad de dispersión de TiO <sub>2</sub> * (g)
Acrílico <sup>1</sup>	243,2	121,6
FOAMEX 830 <sup>2</sup>	2,0	1,0
KYNAR 711 <sup>3</sup>	192,0	--
TI-PURO R960 <sup>4</sup>	--	96,0
<sup>1</sup> 89 % metacrilato de metilo, 8 % ácido metacrílico y 3 % metacrilato de MPEG 350, 19,7 % sólidos en agua. <sup>2</sup> Antiespumante disponible en Tego Chemie. <sup>3</sup> Forma en polvo de fluoruro de polivinilideno disponible en Arkema. <sup>4</sup> Dióxido de titanio disponible en DuPont. * No de acuerdo con la invención		

### Ejemplo 2

10

Las dispersiones del Ejemplo 1 se combinaron con acrílico adicional como se muestra de la Tabla 2.

Tabla 2

	Cantidad de revestimiento transparente (g)	Cantidad de revestimiento blanco * (g)
Dispersión de PVDF	100	100
Dispersión de TiO <sub>2</sub>	--	15
Acrílico <sup>1</sup>	39,8	31,2
* No de acuerdo con la invención		

15

Después del mezclado, los revestimientos transparente y blanco se secaron usando una mini secadora de pulverización Buchi modelo B-191. Los polvos secos obtenidos se pulverizaron electrostáticamente sobre paneles de aluminio y se cocieron a 210 °C (410 °F) durante 10 min. Las películas resultantes eran suaves. El revestimiento blanco tenía un color uniforme.

### Ejemplo 3

Se prepararon dispersiones de PVDF y TiO<sub>2</sub> usando los componentes de la Tabla 3, usando el procedimiento dado en el Ejemplo 1. Las soluciones eran de aproximadamente 90 % agua y 10 % codisolvente.

25

Tabla 3

	Cantidad de dispersión de PVDF (g)	Cantidad de dispersión de TiO <sub>2</sub> (g)
Acrílico <sup>5</sup>	195,7	135
SANTICIZER 278 <sup>6</sup>	17,5	--
KYNAR 711	160	--
TI-PURO R960	--	110
Agua DI	10	--
<sup>5</sup> 92 % metacrilato de metilo, 8 % ácido metacrílico, 20,24 % sólidos en una combinación de agua, monometil éter de dietilenglicol y etanol. <sup>6</sup> Ftalato de alquibencilo disponible en Ferro.		

### Ejemplo 4

Las dispersiones del Ejemplo 3 se combinaron con acrílico adicional como se muestra en la Tabla 4.

30

Tabla 4

	Cantidad de revestimiento transparente (g)	Cantidad de revestimiento blanco * (g)
Dispersión de PVDF	150	150
Dispersión de TiO <sub>2</sub>	--	60

## ES 2 562 241 T3

Acrílico <sup>5</sup>	55,0	22
* No de acuerdo con la invención		

5 Después del mezclado, se vertieron las pinturas transparente y clara sobre paneles de vidrio y se cocieron a 104,4 °C (220 °F) durante una hora. La pintura seca se raspó de los paneles, se secó durante una hora adicional y se molió en un molino de clasificación por aire hasta un tamaño de partícula medio de 35 micrómetros. Los polvos se pulverizaron sobre paneles de aluminio y se cocieron a 210 °C (410 °F) durante 10 min. Las películas resultantes eran suaves. El revestimiento blanco tenía un color uniforme.

### Ejemplo 5

10 Se preparó un revestimiento con reticulante usando los componentes de la Tabla 5.

Tabla 5

	Cantidad de revestimiento transparente (g)
Dispersión de PVDF de la Tabla 1	20
PRIMID QM1260 <sup>7</sup>	0,13
Acrílico <sup>1</sup>	5,5
<sup>7</sup> Hidroxiálquilamina disponible en EMS	

15 El material se aplicó por estirado vertical sobre un sustrato de aluminio y se coció a 210 °C (410 °F) durante 10 min. El revestimiento resultante tenía una adhesión y flexibilidad excelentes. Específicamente, en un ensayo de impacto directo realizado de acuerdo con ASTM D2794, el revestimiento superó 13,56 N-m (120 pulg-lb).

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar un revestimiento en polvo de fluoropolímero no pigmentado, que comprende:
  - 5 (1) mezclar un fluoropolímero sólido con una dispersión de una resina compatible con el fluoropolímero en un disolvente para formar una dispersión que comprende el fluoropolímero y la resina; y
  - (2) secar la mezcla de la etapa 1.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que la resina comprende acrílico.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la resina tiene funcionalidad.
4. El método de la reivindicación 3, en el que la funcionalidad es funcionalidad ácida.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de (3) moler la mezcla secada de la etapa 2.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la dispersión comprende además un reticulante.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el reticulante comprende un isocianato de bloques.
- 20 8. El método de la reivindicación 1, en el que el fluoropolímero comprende poli(fluoruro de vinilideno).