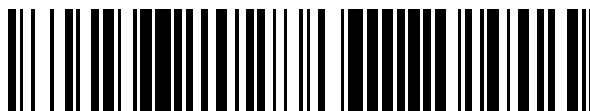


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 637**

51 Int. Cl.:

C08L 27/18 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2011 PCT/US2011/031909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO2011130154**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011 E 11715640 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2558532**

54 Título: **Composiciones de revestimiento de fluoropolímeros**

30 Prioridad:

15.04.2010 US 324521 P

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

21.04.2017

73 Titular/es:

**WHITFORD CORPORATION (100.0%)
47 Park Avenue
Elverson, PA 19520, US**

72 Inventor/es:

**HARVEY, LEONARD, W.;
BRAIN, HELEN, L.;
ROBERTS-BLEMING, SUSAN, J.;
LEECH, LAWRENCE, D. y
BATE, THOMAS, J.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 609 637 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

Composiciones de revestimiento de fluoropolímeros

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a fluoropolímeros y, en particular, se refiere a composiciones de fluoropolímero con propiedades mejoradas, en las cuales se necesita una superficie antiadherente y/o una superficie resistente a la abrasión. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de fluoropolímeros que se pueden utilizar para formar revestimientos con características antiadherentes o de liberación mejoradas y/o resistencia a la abrasión mejorada, así también como para formar películas y composiciones en polvo combinadas.

15 2. Descripción de la técnica relacionada

20 Los fluoropolímeros son polímeros de cadena larga que comprenden principalmente unidades de repetición lineales etilénicas en las cuales parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por flúor. Algunos ejemplos incluyen politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno y metil vinil éteres, a los que comúnmente se hace referencia como metilfluoroalcoxi (MFA), copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno, a los que comúnmente se hace referencia como etilen propileno fluorado o fluoroetilen propileno (FEP) y copolímeros de tetrafluoroetileno y alquil vinil éteres tales como éter propilvinílico, al que habitualmente se hace referencia como perfluoroalcoxi (PFA), poli(clorotrifluoroetileno) y poli(fluoruro de vinilo).

25 Los revestimientos de fluoropolímero se pueden utilizar para revestir sustratos rígidos tales como sustratos metálicos, por ejemplo en el campo de la vajilla de cocina, así como también otros tipos de sustratos metálicos en aplicaciones industriales.

30 La tela de fibra de vidrio es un ejemplo de sustrato flexible que se puede recubrir con un revestimiento de fluoropolímero. El revestimiento incluye por lo general un politetrafluoroetileno de alto peso molecular (HPTFE), ya sea solo o con pequeñas cantidades de polímeros y/o materiales de carga adicionales. Una técnica de revestimiento incluye alimentar una tela de fibra de vidrio a través de un tanque de inmersión que contiene una dispersión del fluoropolímero y después alimentar la tela revestida en dirección ascendente a través de una torre de horno de secado y sinterizado para curar o fijar el revestimiento. Este proceso se repite habitualmente un número de veces, por lo cual se pueden aplicar hasta 10 o más capas de revestimiento.

35 Lo que se necesita son composiciones de fluoropolímeros mejoradas para aplicaciones tales como revestimientos, que demuestren resistencia a la abrasión y/o características de liberación mejoradas y para su uso en otras aplicaciones.

40 Sumario de la invención

45 La presente invención proporciona composiciones de fluoropolímeros combinados que, en una aplicación ilustrativa, se pueden aplicar como revestimiento a un sustrato y que, opcionalmente, se pueden aplicar a un sustrato que ya ha sido previamente revestido con una capa imprimadora o capa base y/o una capa intermedia. En una realización, la composición es una mezcla de al menos un politetrafluoroetileno modificado con trazas de elementos de alto peso molecular (TMHPTFE) y al menos un fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF). Una vez aplicadas al sustrato, opcionalmente sobre una capa imprimadora o capa base y/o una capa intermedia, y luego curadas, las presentes composiciones forman revestimientos que demuestran resistencia a la abrasión mejorada y/o características de liberación mejoradas y/o mayor traslucidez/transparencia y/ o impermeabilidad mejorada. Las presentes composiciones se pueden utilizar asimismo para producir películas con un alto grado de transparencia e impermeabilidad. Las presentes composiciones en forma de polvo se pueden extruir en forma de colada o pasta para formar artículos con impermeabilidad mejorada.

55 La presente invención proporciona una composición de fluoropolímero que incluye al menos un politetrafluoroetileno de alto peso molecular que ha sido modificado con trazas de elementos con un comonomero modificador (TMHPTFE) y que tiene un alto peso molecular medio en número (M_n) de al menos 500.000 y una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 342 °C.

60 En una realización, el al menos un TMHPTFE incluye menos de 1 % en peso del comonomero modificador. El comonomero modificador puede ser seleccionado del grupo que consiste en perfluoropropilviniléter (PPVE) y perfluorometilviniléter (PMVE). El al menos un TMHPTFE puede tener una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 342 °C.

65 El al menos un MPF se selecciona del grupo que consiste en perfluoroalcoxi (PFA), metilfluoroalcoxi (MFA) y puede tener una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 312 °C. El al menos un TMHPTFE y el al menos un MPF

pueden estar cada uno en forma de una dispersión acuosa.

La composición no incluye politetrafluoroetileno de bajo peso molecular (LPTFE) con un peso molecular medio en número (M_n) inferior a 500.000 y, en otra realización, la composición no incluye materiales de carga.

En otra forma de la misma, la presente invención proporciona un método para revestir un sustrato, que incluye las etapas de aplicar una composición de fluoropolímero al sustrato, que incluye al menos un politetrafluoroetileno de alto peso molecular que ha sido modificado con trazas de elementos con un comonomero modificador (TMHPTFE), que tiene un peso molecular medio en número (M_n) de al menos 500.000 y una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 342 °C y al menos un fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF) que tiene un índice de flujo en fusión (MFI) superior a 10 g/10 min.

El método puede incluir además, después de la etapa de aplicación, la etapa adicional de curar la composición para formar un revestimiento. La etapa de aplicación puede comprender además la aplicación al sustrato de la composición de fluoropolímero en forma de dispersión acuosa o la pulverización de la composición de fluoropolímero en forma de partículas sobre el sustrato.

Descripción detallada

La presente invención proporciona composiciones de fluoropolímeros combinados que de acuerdo con la reivindicación 1, en una aplicación ilustrativa, se pueden aplicar como revestimiento a un sustrato y, opcionalmente, se pueden aplicar a un sustrato que ha sido previamente revestido con una capa imprimadora o base y/o una capa intermedia. En una realización, la composición es una mezcla de al menos un politetrafluoroetileno de alto peso molecular modificado con trazas de elementos (TMHPTFE) y al menos un fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF). Una vez aplicadas al sustrato, opcionalmente sobre una capa imprimadora o base y/o una capa intermedia, y luego curadas, las presentes composiciones forman revestimientos que exhiben características de resistencia a la abrasión mejorada y/o desprendimiento mejorado y/o traslucidez/transparencia aumentadas y/o impermeabilidad mejorada. Las presentes composiciones se pueden utilizar asimismo para producir películas con un alto grado de transparencia e impermeabilidad. Las presentes composiciones en forma de polvo pueden ser extruidas en fusión o en pasta para formar artículos con impermeabilidad mejorada.

I. Tipos de sustratos y revestimientos.

a. Sustratos rígidos.

Los sustratos rígidos adecuados a los cuales se pueden aplicar las presentes composiciones incluyen metales, aleaciones metálicas y/o materiales plásticos rígidos. Entre los ejemplos se cuentan artículos de vajilla de cocina, vajilla para horno, pequeños electrodomésticos, sujetadores, componentes industriales tales como rodillos o cualquier otro sustrato rígido para el cual se desee un revestimiento formado por las presentes composiciones. Los sustratos metálicos adecuados incluyen aluminio y acero, por ejemplo, que pueden o no tener tratamiento previo, como por ejemplo de abrasión.

El sustrato rígido puede estar revestido opcionalmente con un imprimador (o capa base) y/o una capa intermedia con anterioridad a la aplicación de las presentes composiciones de revestimiento. La capa imprimadora y la intermedia pueden consistir en cualquier tipo de revestimiento basado en fluoropolímeros y revestimientos comerciales a base de PTFE de alto peso molecular y/u otros fluoropolímeros son fáciles de obtener. Las composiciones particulares de la capa imprimadora y/o la capa intermedia pueden variar ampliamente y no se las considera esenciales con respecto a las propiedades mejoradas demostradas por los revestimientos aquí descritos.

b. Sustratos flexibles.

Los sustratos flexibles adecuados a los cuales se pueden aplicar las presentes composiciones de revestimiento incluyen la tela de fibra de vidrio del tipo utilizado comúnmente en aplicaciones tales como correas transportadoras de alimentos para hornos continuos, tejidos arquitectónicos del tipo empleados en techos de estados y cúpulas de radares, así también como correas termosellantes, tableros de circuitos, bandejas para hornear y telas para carpas, por ejemplo. La "tela de vidrio" o "tela de fibra de vidrio" es un material textil hecho de fibras tejidas como por ejemplo lino, vidrio o algodón.

Otros sustratos flexibles que se pueden recubrir con las presentes composiciones de revestimiento incluyen cualquier material, incluyendo fibras o filamentos naturales o sintéticos, incluyendo guata, cordón, hilo, tejidos, telas no tejidas, alambre tejido, sogas, correas, cuerdas y membranas, por ejemplo. Los materiales fibrosos que se pueden recubrir, a manera de ejemplo, con las presentes composiciones de revestimiento incluyen fibras naturales tales como fibras de origen vegetal, animal y mineral entre las que se cuentan algodón, denim de algodón, lana, seda, fibras cerámicas y fibras metálicas, así como también fibras sintéticas tales como fibras de carbono tejidas, fibras de polietileno de densidad ultra alta (UHMWPE), fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET), fibras de paraaramida, incluyendo fibras de poli-parafenileno tereftalamida o Kevlar® y fibras de meta-aramida tales como Nomex®,

5 cada una de las cuales es comercializada por E.I. du Pont de Nemours and Company, fibras de sulfuro de polifenileno tales como Ryton®, comercializado por Chevron Phillips Chemical Co, fibras de polipropileno, fibras poliacríticas, fibras de poliacrilonitrilo (PAN) tales como Zoltek®, comercializado por Zoltek Corporation, fibras de poliamida (nylon) y fibras de nylon-poliéster tales como Dacron®, comercializado por Invista North America.

10 El sustrato flexible puede estar revestido, opcionalmente, con un imprimador (o capa base) y/o una capa intermedia antes de la aplicación de las presentes composiciones de revestimiento. El imprimador y la capa intermedia pueden ser cualquier tipo de revestimiento a base de fluoropolímeros y los revestimientos existentes en el comercio basados en PTFE de alto peso molecular son fáciles de obtener. Las composiciones específicas del imprimador y/o la capa intermedia pueden variar ampliamente, y no se consideran críticos con respecto a las propiedades mejoradas exhibidas por los revestimientos aquí descritos.

c. Tipos de revestimiento.

15 En particular, en una realización, la presente composición se aplica sobre un revestimiento subyacente o capa inferior. La capa inferior puede ser una capa base, que es un revestimiento aplicado directamente sobre un sustrato subyacente (al que en ocasiones se denomina imprimador), opcionalmente junto con una o más capas intermedias. En estas realizaciones, se puede hacer referencia a la presente composición, cuando se la utiliza como revestimiento, como "capa superior" o "capa de cubierta" y estos términos son intercambiables en general. En otras realizaciones, la presente composición de revestimiento se puede aplicar directamente a un sustrato para formar un revestimiento en contacto directo con el sustrato, de modo que el revestimiento no se aplica sobre ninguna capa inferior. En otras realizaciones, el presente sistema de revestimiento también puede ser por sí mismo una capa inferior.

25 Las presentes composiciones incluyen por lo general al menos un politetrafluoroetileno de alto peso molecular modificado con trazas de elementos (TMHPTFE) y al menos un fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF), características de los cuales se describen a continuación.

II. Politetrafluoroetileno de alto peso molecular modificado con trazas de elementos (TMHPTFE)

30 Las presentes composiciones incluyen un primer componente en forma de al menos un tipo o grado de politetrafluoroetileno (PTFE) de alto peso molecular modificado con trazas de elementos (TMHPTFE).

35 "Modificado con trazas de elementos" se refiere, en la presente memoria, a politetrafluoroetileno de alto peso molecular (HPTFE) que incluye una pequeña cantidad de comonomero modificador, al que también se hace referencia en la presente como "TMHPTFE", en cuyo caso el HPTFE es un copolímero conocido en la técnica como "PTFE modificado" o "PTFE modificado con trazas de elementos". Entre los ejemplos de comonomero modificador se incluye el perfluoropropilviniléter (PPVE), otros modificadores tales como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluorobutiletieno (PFBE) u otros perfluoroalquilviniléteres tales como perfluorometilviniléter (PMVE) o perfluoroetilviniléter (PEVE). El comonomero modificador puede estar presente en una cantidad inferior a 1 % en peso, por ejemplo, basado en el peso del HPTFE. El comonomero modificador también puede estar presente en una cantidad inferior a 0,8 % en peso, menos de 0,6 % en peso, menos de 0,5 % en peso, o menos de 0,4 % en peso, por ejemplo, basado en el peso del HPTFE.

45 El peso molecular medio en número (M_n) del TMHPTFE es por lo general al menos 500.000, y puede ser al menos 750.000 o al menos 1.000.000 y los TMHPTFEs adecuados en forma de dispersiones líquidas y/o polvos son distribuidos por numerosos proveedores comerciales. Las dispersiones líquidas de TMHPTFE incluyen por lo general tensioactivos para proporcionar estabilidad, aunque también existen dispersiones de TMHPTFE "no estabilizadas" con menos de 1,0 % en peso de tensioactivo y se pueden utilizar. En caso de utilizar un polvo, por lo general se dispersa el polvo en un líquido para preparar las presentes composiciones.

50 Una manera alternativa de caracterizar el peso molecular del TMHPTFE es por su primera temperatura de fusión (T_m), determinada por un método adecuado tal como calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde la primera temperatura de fusión (T_m) del TMHPTFE puede ser igual o inferior a 342 °C. En otras realizaciones, la primera temperatura de fusión del TMHPTFE puede ser igual o inferior a 340 °C, igual o inferior a 338 °C, o igual o inferior a 335 °C.

60 Como se sabe en la técnica, el PTFE de alto peso molecular del tipo utilizado en las presentes composiciones tiene un caudal en fusión (MFR) que es muy bajo, generalmente demasiado bajo para medir de acuerdo con los métodos establecidos en ASTM D1238/ISO 1133, a los que se hace referencia más adelante en conexión con el MFR de los MPF divulgados en la presente memoria, por lo tanto, el PTFE de alto peso molecular del tipo utilizado en las presentes composiciones se puede caracterizar por no ser fluido en fusión o por tener un MFR de cero.

65 En algunas realizaciones, el TMHPTFE es generalmente del tipo producido mediante un proceso de polimerización que es muy conocido en la técnica como polimerización en dispersión o polimerización en emulsión. En algunas realizaciones, no obstante, el TMHPTFE puede ser del tipo producido mediante un proceso de polimerización que es

muy conocido en la técnica como polimerización granulada o en suspensión, que produce un PTFE que se conoce en la técnica como resina de PTFE o polvo de PTFE granulada para moldear. El tipo de TMHPTFE antes mencionado también es apto para formar fibrillas, lo que significa que tiende a fibrillar cuando se lo somete a presión y/o fuerzas de corte.

Los TMHPTFE ilustrativos adecuados se presentan en la siguiente Tabla 1, e incluyen D410, D310, DX9027, comercializados por Daikin Industries, Inc. También se incluyen los HPTFE sin modificación con trazas de elementos presentados en la siguiente Tabla 1 y se los utiliza como controles en los Ejemplos de la presente memoria, incluyendo D210, comercializado por Daikin Industries, Inc., SFN-C01, comercializado por Chenguang R.I.C.I, Chengdu, 610036 P.R. China y 5035Z y 5050, comercializado por Dyneon LLC.

Tabla 1

Características de los politetrafluoroetilenos de alto peso molecular (TMHPTFE) ilustrativos			
Grado	Tipo de PTFE	Contenido comonomero modificador (PPVE)	1 ^{er} punto de fusión (° C)/entalpía en fusión (J/g)
D410	TMHPTFE	0,42	344,24/68,36
D310	TMHPTFE	0,45	338,78/65,44
DX9027	TMHPTFE	0,49	339,12/65,66
D210	HPTFE	0	339,77/68,01
SFN-C01	HPTFE	0	344,82/67,80
5035Z	HPTFE	0	346,52/65,91
5050	HPTFE	0	343,99/73,85

III. Fluoropolímeros para procesar en fusión (MPF).

Las presentes composiciones incluyen un segundo componente en forma de al menos un tipo o grado de fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF).

El fluoropolímero para procesar en fusión puede ser una dispersión líquida de uno o más fluoropolímeros para procesar en fusión (MPF), tales como perfluoroalcoxi (PFA) (copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) y perfluoroalquilvinil éteres), incluyendo metilfluoroalcoxi (MFA) (un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) y perfluorometilvinil éter (PMVE)) y etilfluoroalcoxi (EFA) (un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) y perfluoroetilvinil éter (PEVE)).

El MPF se puede producir mediante un proceso de polimerización muy conocido en la técnica como polimerización en dispersión o polimerización en emulsión. Estos procesos de polimerización se pueden llevar a cabo con agentes de transferencia de cadena que reducen el peso molecular medio de los fluoropolímeros producidos y/o mediante otros métodos mediante los cuales se controla el proceso de polimerización para formar una dispersión líquida de partículas directamente polimerizadas de MPF.

En la mayoría de las realizaciones, el MPF, una vez producido mediante polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, no se aglomera, irradia ni se somete a degradación térmica posteriormente. En particular, el MPF no se somete a ninguna etapa de aglomeración durante su elaboración, y por lo tanto retiene su pequeño tamaño medio de partícula como se describe más adelante.

La dispersión líquida de MPF es, en la mayoría de las realizaciones, una dispersión acuosa, aunque el MPF puede estar disperso en otros disolventes y/o el MPF, que originalmente se encuentra en una fase acuosa, puede ser transferido de fase a otro solvente, como por ejemplo disolventes orgánicos entre los que se incluye hexano, acetona o un alcohol.

El MPF, cuando se lo produce de acuerdo con lo descrito anteriormente, puede tener generalmente un tamaño medio de partícula de 1,0 micrones (μm) o menos, 0,9 micrómetros (μm) o menos, 0,75 micrómetros (μm) o menos, 0,5 micrómetros (μm) o menos, 0,4 micrómetros (μm) o menos, 0,3 micrómetros (μm) o menos o 0,2 micrómetros (μm) o menos, según se determina por interferometría láser de dispersión, por ejemplo. En particular, el MPF puede tener un tamaño medio de partícula de tan solo 30, 50, 100 o 150 nm, o de hasta 200, 250, o 350 nm, por ejemplo.

En otras realizaciones, también se podrían emplear polvos de MPF, que generalmente se dispersarían en líquido para formar las presentes composiciones.

El MPF se puede presentar en forma de dispersión acuosa que esté estabilizada, no estabilizada o mínimamente estabilizada. En la presente memoria, "no estabilizada" o "mínimamente estabilizada" se refiere a una dispersión acuosa que incluye menos de 1,0 % en peso de un tensioactivo tradicional tal como un tensioactivo no iónico o un tensioactivo aniónico, basado en el peso de la dispersión acuosa de MPF. En algunas realizaciones, la dispersión de MPF se puede presentar en la forma de una dispersión acuosa con un contenido de menos de 1,0 % en peso de

tensioactivo, menos de 0,8 % en peso de tensioactivo, menos de 0,6 % en peso de tensioactivo, o incluso menos de 0,5 % en peso de tensioactivo. En otras realizaciones, la dispersión de MPF se puede presentar en forma de dispersión acuosa que ha sido "estabilizada", por lo general con 1-12 % en peso de tensioactivo.

5 El MPF puede tener un índice de fluidez (MFI) de al menos 10, al menos 12, al menos 15, o al menos 18, según se determina por ASTM D1238/ISO 1133, en particular, ASTM D123804C. Se entiende que, en ocasiones, el MFI se conoce en la técnica como caudal en fusión (MFR) o índice de fusión (MI) y se expresa en términos de "g/10 min". El MPF relativamente elevado de los MPF divulgados para su uso en las presentes composiciones es indicativo de que los MPF tienen un peso molecular relativamente bajo en comparación con muchos MPF conocidos.

10 Como en el caso del TMHPTFE, el peso molecular del MPF se puede caracterizar por su primera temperatura de fusión (T_m), determinada según un método adecuado tal como calorimetría diferencial de barrido (DSC), cuya primera temperatura de fusión (T_m) del MPF puede ser igual o inferior a 312 °C, igual o inferior a 310 °C o igual o inferior a 308 °C.

15 Además, el MPF suele tener por lo general un contenido de comonómeros, es decir un contenido de uno o más monómeros aparte del tetrafluoroetileno (TFE), de tan solo 0,05 % en peso, 0,1 % en peso, o 1,5 % en peso y hasta 3,0 % en peso o más, 4,0 % en peso o más, 4,5 % en peso o más, 5,0 % en peso o más, 5,5 % en peso o más o 6,0 % en peso o más.

20 Los MPF adecuados ilustrativos están enumerados en la siguiente Tabla 2 e incluyen los MPF con valores de MFI relativamente más elevados tales como 6900Z (PFA), comercializado por Dyneon LLC y D5220X (MFA) y 5220 (MFA), comercializado por Solvay. También se han incluido otros MPF con valores de MFI relativamente más bajos en la siguiente Tabla 2 y algunos se utilizan como controles en los Ejemplos de la presente memoria, incluyendo TE7224 (PFA), comercializado por DuPont y Hyflon XPH 6202-1 (MFA) comercializado por Solvay.

25

Tabla 2

Características de los fluoropolímeros para procesar en fusión ilustrativos (MPF)					
Tipo de MPF	Contenido de sólidos (% en peso)	Tamaño medio de partícula (μm)	Contenido medio de comonómero % en peso	Caudal en fusión (MFR) (g/10 min)	Primera temperatura de fusión (DSC) ($^{\circ}\text{C}$)
DuPont TE7224 (PFA)	58,6	0,26	2,21	2,4	313,0 (hombro 321,2)
Dyneon 6900Z (PFA)	49,4	0,31	0,05	19,4	310,25
TE3916 (PFA)	59,2	--	--	--	327,2
DuPont TE9568 (FEP)	55,6	0,17	--	11,9	257,84
Daikin Neoflon ND-110 (FEP)	56,5	0,16	--	--	232,83
3F Shanghai FR463A (FEP)	24	--	--	--	259,9
6300 (FEP)	55	--	--	10	255
Solvay Hyflon XPH 6202-1 (MFA)	27,2	0,28	--	4,5	306,31 (hombro 287,29)
D5220X (MFA)	55	0,18	--	6,5	310
5220 (MFA)	55	0,2	--	--	310

IV. Composiciones de TMHPTFE/MPF.

30 En las presentes composiciones, basado en el contenido de sólidos de todos los compuestos de fluoropolímero de las presentes composiciones, el o los TMHPTFE están presentes en una cantidad de tan solo 50 % en peso, 60 % en peso, 70 % en peso, 75 % en peso, 82 % en peso y de hasta 70 % en peso, 75 % en peso, 82 % en peso o 90 % en peso o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores mencionados y/o los valores de los Ejemplos de la presente memoria y la cantidad de los MPF presentes en la composición puede ser de tan solo

35 10 % en peso, 18 % en peso, 25 % en peso o 30 % en peso, por ejemplo, o de hasta 10 % en peso, 18 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 40 % en peso o 50 % en peso, por ejemplo, o dentro de cualquier intervalo definido

entre cualquier par de los valores anteriores y/o los valores de los Ejemplos de la presente memoria.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden incluir además aditivos adecuados, tales como los polímeros diseñados antes descritos, así como también tensioactivos, materiales de carga, aditivos de refuerzo y pigmentos, según convenga. Las composiciones se pueden formular asimismo de modo que carezcan de alguno o todos los aditivos mencionados. En particular, las presentes composiciones pueden no contener materiales de carga tales como sílice, circonio u otras cargas inorgánicas.

También se pueden formular las composiciones de manera que no contengan politetrafluoroetileno de bajo peso molecular (LPTFE) con un peso molecular medio en número (M_n) inferior a 500.000.

V. Procedimientos de aplicación

Para formar las presentes composiciones, se pueden combinar dispersiones acuosas de los componentes de la presente composición en cualquier orden con agitación lenta, por ejemplo, o por medio de cualquier otro método de bajo o mediano corte que minimice el potencial de aglomeración, coagulación o fibrilación de las partículas de fluoropolímero. Cuando se utilizan dispersiones líquidas, las dispersiones pueden tener contenidos de sólidos variados y una persona con capacitación en la técnica reconocerá que se pueden seleccionar los pesos húmedos del TMHPTFE líquido y las dispersiones de MPF basándose en los contenidos de sólidos de las dispersiones y las relaciones ponderales relativas deseadas del TMHPTFE y el MPF que se pretendan en las composiciones mezcla así obtenidas.

Cuando se utilizan dispersiones acuosas, las dispersiones pueden tener contenidos de sólidos variados. Los pesos húmedos de las dispersiones acuosas del primero y segundo fluoropolímeros a combinar se seleccionan en base al contenido de sólidos de las dispersiones y de los porcentajes ponderales relativos deseados de los fluoropolímeros. También se pueden mezclar y luego dispersar polvos de los fluoropolímeros.

Las composiciones se pueden preparar mediante cualquier técnica de formulación estándar tal como la simple adición y mezclado de bajo corte. Las composiciones se pueden aplicar directamente a un sustrato o se las puede aplicar sobre un imprimador y/o una capa intermedia o pueden ser en sí revestidas por cualquier técnica conocida y luego curadas para proporcionar un sustrato revestido con un revestimiento con mejoras de las características de resistencia a la abrasión y desprendimiento. Las composiciones específicas del imprimador y/o la capa intermedia pueden variar ampliamente y no se consideran críticas con respecto a las propiedades mejoradas exhibidas por los revestimientos divulgados en la presente memoria.

La composición de fluoropolímero se puede aplicar a un sustrato en forma de dispersión acuosa, seguido de curado. En otra realización, se puede rociar la composición de fluoropolímero sobre un sustrato en forma de material en partículas, para luego proceder al curado.

Las composiciones se pueden aplicar para obtener un espesor de película seca (DFT) de entre 5 y 80 micrómetros, dependiendo de la aplicación y se las puede curar a una temperatura superior a aproximadamente 350 °C durante entre 2 y 10 minutos, dependiendo del espesor aplicado. De acuerdo con la aplicación y el grado de espesor deseado, las composiciones se pueden aplicar en varias capas.

Se ha descubierto que la mezcla de las dispersiones facilita la interacción entre los TMHPTFE y los MPF en un nivel submicronésimo para facilitar la mezcla íntima de tal manera que, una vez seca la composición de fluoropolímero mezcla, se forme una estructura cristalina que representa una verdadera aleación de los fluoropolímeros, con características de fusión que difieren de las de los fluoropolímeros individuales. La composición de fluoropolímero mezclada se puede utilizar para producir un revestimiento con resistencia a la abrasión, brillo, adhesión mejorados y ángulos de contacto más altos.

VI. Propiedades físicas.

Los revestimientos y películas preparados a partir de las composiciones antes descritas pueden exhibir una o más de las siguientes propiedades, junto con propiedades adicionales, como se evidencia en los siguientes Ejemplos.

Las presentes composiciones, una vez aplicadas a un sustrato flexible, ya sea directamente al sustrato flexible o sobre una capa subyacente, o formando una película, exhiben un ángulo de contacto de al menos 100°, y pueden tener un ángulo de contacto de al menos 111°, 120°, 130° o 135°, por ejemplo, medido con respecto a una gota de agua de acuerdo con la Relación de Young. El ángulo de contacto se puede medir de acuerdo con ASTM D7334-08 con cualquier instrumento adecuado existente en el comercio tal como el sistema "Drop Shape Analysis" (Análisis de Forma de la Gota) (DSA10), comercializado por Kruss GmbH de Hamburgo, Alemania.

Las presentes composiciones, una vez aplicadas a un sustrato, ya sea directamente al sustrato o sobre una capa subyacente, o formando una película, exhiben una aspereza superficial (R_a , desviación media aritmética del perfil de aspereza, medido en micrómetros) de menos de 1,5 micrómetros y puede tener una aspereza superficial inferior a

1,3 micrómetros, 1,2 micrómetros, 1,0 micrómetros, o 0,9 micrómetros, por ejemplo, según se determine de acuerdo con la norma EN ISO 13565.

5 Las presentes composiciones, una vez aplicadas a un sustrato flexible, ya sea directamente al sustrato flexible o sobre una capa subyacente, o formando una película, exhiben un brillo medido, en % de reflectancia, de al menos 15 y pueden tener un brillo medido de al menos 25, 30, 35, 40, o 45, por ejemplo, medido a 60 ° con cualquier instrumento adecuado existente en mercado tal como un brilómetro Microgloss 60°, comercializado por Byk-Gardner, de acuerdo con las siguientes normas: BS3900/D5, DIN EN ISO 2813, DIN 67530, EN ISO 7668, ASTM D523, ASTM D1455, ASTM C346, ASTM C584, ASTM D2457, JIS Z 8741, MFT 30064, TAPPI T 480. Las unidades de medición se expresan en términos de % de reflectancia.

15 Las presentes composiciones, una vez aplicadas a un sustrato flexible, ya sea directamente al sustrato flexible o sobre una capa subyacente, o formando una película, exhiben una transmisión de luz de al menos 50 %, y pueden tener una transmisión de luz medida de al menos 59 %, por ejemplo.

20 Las presentes composiciones, una vez aplicadas a un sustrato flexible, ya sea directamente al sustrato flexible o sobre una capa subyacente, exhiben una adhesión, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 2 expuesto más adelante, de al menos 13,3 N, al menos 15,5 N, al menos 17,8 N o al menos 20 N de fuerza instantánea y/o al menos 13,3 N, al menos 15,5 N, al menos 17,8 N o al menos 18,7 N de fuerza cinética, medida según la prueba de desprendimiento descrita en la presente memoria.

Ejemplos

25 Los siguientes Ejemplos ilustran diversas particularidades y características de la presente invención. En todos los Ejemplos y a lo largo de la presente memoria, los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

30 Composiciones ilustrativas y aplicación a un sustrato rígido, por ej., vajilla de cocina

35 En la técnica se sabe que se pueden preparar soluciones acuosas de ácido poliámico mediante la disolución de un polvo de poliamida-imida (PAI) en agua, como por ejemplo Torlon® A1-10, comercializado por Solvay Advanced Polimers, LLC (Torlon® es una marca registrada de Solvay Advanced Polimers, LLC) en presencia de diversos componentes, incluyendo aminas tales como dimetiletanolamina (DMAE) y codisolventes tales como alcohol furfúrico y n-metil pirrolidona (NMP).

40 Se puede encontrar una descripción más detallada de la preparación de soluciones acuosas de PAI en la patente US-4.014.834 A. Seguidamente, la solución de ácido poliámico se puede formular en una capa base mediante la adición de diversos aditivos.

Se preparó una composición típica de capa base ("Capa Base A"), utilizando una solución acuosa de PAI preparada de acuerdo con lo descrito anteriormente, que contenía los componentes enumerados a continuación, en la Tabla 3:

Tabla 3
Capa Base A

Componente	% en peso
Agua desionizada	57,8
Dispersión de Keystone Black	1,8
Dispersión de D-310 PTFE	9,2
Dispersión de TE 9568 FEP	5,2
Dispersión de desespumante	0,06
Foamblast 389	0,79
Surfynol 440	0,11
Tritón X-100	5,63
Polvo Torlon AI-10	2,70
NMP	1,54
Alcohol furfúrico	1,53
Dimetilaminoetanol (DMAE)	7,3
Ludox AM	4,33
Alúmina E-330	2,0
Azul ultramar	0,01

45 Se prepararon muestras de ensayo rociando la Capa base A sobre sartenes de aluminio previamente limpias, para luego calentar en un horno a 100 °C durante dos minutos. A continuación se aplicaron las capas superiores rociando las sartenes imprimadas con una de las Capas superiores 1-5, cuyos componentes se exponen a continuación, en la

Tabla 4. Seguidamente se curaron los paneles revestidos durante 10 minutos en un horno a 430 °C. Una vez aplicada, el espesor de película seca (DFT) de la capa base era de aproximadamente 8 µm y el de las capas superiores era de aproximadamente 25 µm.

5

Tabla 4
Capas superiores 1-5

COMPONENTE	CAPAS SUPERIORES 1 Y 2 Controles (% en peso)	CAPAS SUPERIORES 3 y 4 (% en peso)	CAPA SUPERIOR 5 (% en peso)
Dispersión de DX-9027 TMHPTFE	60,0	63,1	60,33
Dispersión de TE-7224 PFA	4,1	-	-
Dispersión de 6900GZ PFA	-	4,6	8,8
Dispersión de TE-3887 LPTFE	3,1	-	-
Desespumante Foamblast 384E	0,1	0,1	0,1
Agua desionizada	15,75	15,23	14,56
Carbopol EP-1	0,3	0,3	0,29
Neocryl A-081-W	7,2	7,3	6,98
Dispersión negro Keystone	0,5	0,5	0,48
Iriodin 153	0,5	0,5	0,48
Tritón X-100	0,85	0,83	0,79
Carbowax PE Glicol 1450	1,0	0,95	0,91
Trietanolamina	2,22	2,22	2,12
Ácido oleico Palmac 750	0,64	0,64	0,62
Cerio Hexcem 12 %	0,57	0,57	0,55
Surfynol 440	0,54	0,54	0,52
Aromatic 100	1,46	1,46	1,39
Éter glicólico de DGBE	1,17	1,17	1,12

A continuación se analizaron las sartenes de ensayo curadas por la Prueba de adhesión y Raspado Mecánico (MSAT) y las propiedades de desprendimiento de los alimentos y los resultados se presentan en la siguiente Tabla 5, en la que se hace referencia a la Capa superior 1 y a la Capa superior 2 cuando se aplican sobre la Capa base A, como controles.

10

La Tabla 5 presenta las formulaciones y los resultados obtenidos respecto de las composiciones de revestimiento aplicadas a la vajilla de cocina y más adelante se exponen los protocolos de ensayo detallados.

15

Tabla 5
Resumen de los datos obtenidos con la vajilla de cocina

N.º	Capa superior 1 Control	Capa superior 2 Control	Capa superior 3 Control	Capa superior 4 Control	Capa superior 5 Control
Número de lote	D9913A	D9913B	D9914AZ	D9914BZ	D9914AZ-2PFA
TMHPTFE usado	DX9027	DX9027	DX9027	DX9027	DX9027
LPTFE usado	TE 3887	TE 3887	ninguno	ninguno	ninguno
MPF usado	TE 7224PFA	TE 7224PFA	6900GZ PFA	6900GZ PFA	6900GZ PFA
Brillo a 60°, %	29	28,7	31,5	31,2	35,8
Prueba de desprendimiento de 5 huevos, puntuación 1-5, donde 5 es la mejor puntuación	5	5	4,8	5	5
Puntuación MSAT, 1-9 donde 9 es la mejor (DFT, µm)	7 (33)	7 (30)	6 (28)	6 (28)	8(36)
[TMHPTFE] seco como % de PF total	89,4%	89,4%	94,3%	94,3%	89,2%

Resumen de los datos obtenidos con la vajilla de cocina					
N.º	Capa superior 1 Control	Capa superior 2 Control	Capa superior 3 Control	Capa superior 4 Control	Capa superior 5 Control
[LPTFE] seco como % de PF total	4,5%	4,5%	0%	0%	0%
[MPF] seco como % de PF total	6,1%	6,1%	5,7%	5,7%	10,8

Un examen de la Tabla 5 revela que las Capas superiores 3-5 (especialmente la Capa superior 5) formuladas con mezclas de DX9027 con 6900GZ producen características excelentes de desprendimiento y brillo significativamente mejores que las Capas superiores 1 y 2 que fueron formuladas con PTFE de bajo peso molecular (LPTFE) de acuerdo con el Documento US 2010/0080955 A1 concedida al beneficiario de la presente solicitud, las Capas superiores 3 y 4 son formulaciones no de acuerdo con la invención.

Se cree que dichas propiedades inesperadas de las mezclas de DX9027/6900GZ (Capas superiores 3-5) surgen de los pesos moleculares relativamente más bajos del componente TMHPTFE (en comparación con otros grados de TMHPTFE modificados con trazas de elementos tales como D410 y/o el relativamente elevado MFI (y por consiguiente, el peso molecular relativamente bajo) del componente MPF que, en este caso para 6900GZ tiene un MFI de 19,4 frente al de TE7224 que tiene un MFI de 2,4. El peso molecular del TMHPTFE se determina a partir de la primera temperatura pico de fusión que es significativamente más alta en el caso del D410, aunque los niveles de modificación de PPVE son similares, como se muestra en la Tabla 1. Asimismo, si bien el contenido de 6900GZ del PPVE es significativamente más bajo que el de TE7224 el primer punto de fusión del anterior también es muy bajo, lo que indica que es un material de PFA de bajo peso molecular, dando así un alto MFI.

Prueba de adhesión con raspado mecánico (MSAT).

1. Alcance. Los revestimientos para vajilla de cocina son susceptibles de mal uso y deterioro por raspaduras y cortes con utensilios metálicos. Este método describe un procedimiento y equipamiento que inflige abuso sobre los revestimientos, que es reproducible, objetivo y rápido. Se coloca la punta de un bolígrafo ponderado fijo a un brazo basculante sobre la superficie revestida que gira sobre una bandeja giratoria. Al mismo tiempo, el brazo basculante oscila de lado a lado por medio de una leva giratoria. La bandeja giratoria y la leva son propulsadas por motores DC de velocidad constante. La velocidad de la bandeja giratoria y la leva está controlada por fuentes de energía DC variables. La amplitud de la oscilación se controla por el grado de excentricidad de la leva. El peso es variable. Mediante el ajuste de las velocidades de los motores y la amplitud, se pueden obtener diversos patrones de raspaduras. Estos pueden ser ajustados para cubrir un área superficial pequeña o grande.

Para simular más condiciones encontradas por los revestimientos de la vajilla antiadherente, se cubre la pieza de ensayo (panel o sartén) con aceite caliente. La temperatura del aceite se mantiene con lámparas calentadoras IR y se controla con un termómetro o termopar.

2. Equipamiento y Materiales

2.1 Aparato de adhesión y raspado mecánico con un juego de pesas.

2.2 Cartuchos de recarga del bolígrafo de punta mediana estándar (Pentech Pieza # 85330 o equivalente).

2.3 Placa calentadora.

2.4 Aceite de cocina.

2.5 Termómetro o lectura digital con alambre de termopar.

2.6 Abrazaderas pequeñas en 'C'.

2.7 Sartén plana de aproximadamente 25 cm de diámetro.

2.8 Juego (2 o 3) de lámparas calentadoras de infrarrojos de 250 vatios con pie.

3. Procedimiento.

3.1 Insertar una recarga de bolígrafo en el conjunto de estilete. (Nota - se utiliza una nueva recarga de bolígrafo para cada prueba). Controlar el equilibrio y nivel del brazo basculante con la pieza de ensayo en posición. Ajustar en caso de ser necesario. Retirar la pieza de ensayo. Fijar la amplitud de la oscilación eligiendo la configuración correcta de la leva. (El ajuste típico de la leva es el segundo orificio de tornillo desde el centro). Fijar el radio mínimo y máximo aflojando el tornillo de retención del brazo basculante y ajustando los extremos de la leva. Habitualmente se deja un círculo central de aproximadamente 51 mm en el diseño del ensayo.

3.2 Sin pesas sobre el brazo basculante y manteniendo el bolígrafo por encima de la bandeja giratoria, ajustar la velocidad de la bandeja giratoria y la leva. Es importante ajustar la velocidad tanto de la bandeja giratoria como de la leva de manera que se eliminen o reduzcan al mínimo los patrones de repetición. El bolígrafo se debe desplazar en un nuevo trayecto sobre la mayor cantidad de superficie de desgaste posible. Si bien pueden ser aceptables otras velocidades, las siguientes velocidades ofrecen menos problemas de inicio.

Bandeja giratoria: 15 rpm o 10 revoluciones en 39,4-39,6 segundos Leva: 21 rpm o 10 revoluciones en 28,5-28,9 segundos

3.3 Colocar una hoja de papel sobre la bandeja giratoria y mantenerla en su lugar con cinta adhesiva. Cargar el

bolígrafo con una pesa liviana (aprox. 200 gramos). Colocar el bolígrafo sobre el papel y trazar el patrón de raspadura que ha de seguir. Si se produce un patrón repetido, ajustar la velocidad de la bandeja giratoria o la leva. Guardar el diseño. Esto también es una verificación del funcionamiento del bolígrafo. Si no escribe, se le debe reemplazar.

5 3.4 Retirar el papel. Centrar la sartén sobre la bandeja giratoria. En caso de analizarse paneles, colocar la sartén de poca profundidad sobre la bandeja giratoria y colocar los paneles en la sartén. Los paneles deben ser de un tamaño suficientemente grande para acomodar el tamaño del patrón de raspado. Empleando las abrazaderas en "C", anclar la sartén y el panel a la bandeja giratoria. Sosteniendo el bolígrafo por encima de la pieza de ensayo, accionar la bandeja giratoria y la leva y observar varias revoluciones para asegurarse de que la totalidad del patrón de raspado haya quedado en la pieza de ensayo. Apagar la unidad.

10 3.5 Calentar suficiente aceite de cocina para cubrir la superficie de ensayo hasta una altura de aproximadamente 3-6 mm. Calentar a la temperatura de ensayo, generalmente de 150 °C. (PRECAUCIÓN: Por encima de aproximadamente 150 °C, los aceites de cocina emiten humo y olores fuertes. Además, se tornan bastante inflamables. Con el ensayo a más de 150 °C, realizar la prueba en una zona bien ventilada, preferentemente en una campana de humo). Verter el aceite caliente en la sartén. Colocar las lámparas de IR cerca de la sartén y encenderlas para mantener la temperatura del aceite. Se requiere cierto tanteo previo de la posición correcta de las lámparas para mantener la temperatura dentro de un intervalo de 5 °C. Controlar cada 5 minutos durante el ensayo y ajustar la posición de las lámparas para mantener esta tolerancia. (Un indicador de temperatura de lectura continua es muy conveniente para esta medición)

15 20 3.6 Colocar la pesa apropiada sobre el brazo basculante. Por lo general, esta varía de 250 a 1.000 gramos, siendo la de 500 gramos la que se utiliza con mayor frecuencia. Poner en funcionamiento ambos motores y colocar cuidadosamente el bolígrafo sobre la superficie revestida. Dejar que la prueba transcurra durante el período de tiempo necesario.

25 4. Evaluación

4.1 Registrar la siguiente información:

Velocidad de la bandeja giratoria y la leva en rpm

Ajuste de la amplitud de la leva (número o distancia del radio desde el interior al exterior en cm)

30 Carga sobre el bolígrafo en gramos

Temperatura del aceite

Duración del ensayo

Todos los parámetros de la pieza de ensayo (sustrato y preparación del sustrato, revestimiento, espesor, curado, etc.)

35 4.2 Retirar la pieza de ensayo, escurrir el aceite y lavar en agua tibia y detergente suave. Secar sin frotar con toalla de papel. Observar visualmente el daño ocasionado al revestimiento. Esto se puede efectuar en forma comparativa con otras muestras de ensayo. En general, se han puntuado los niveles de eficiencia de la siguiente manera:

40 Puntuaciones de la prueba de raspado mecánico

9	Sin efecto. Ligero rayado de la superficie. No hay corte completo en ningún lugar del patrón de rayado.
8	Ligero. Ligero rayado de la superficie. El círculo interno del patrón exhibe un ligero corte que llega hasta la capa base y posiblemente algunos cortes del sustrato. El círculo externo no tiene cortes.
6	Moderado. Rayado moderado entre el círculo interno y el externo. Tanto el círculo interno como el externo están cortados hasta la capa base y posiblemente hasta el sustrato (el interno es habitualmente peor que el externo).
4	Considerable. Menos de 25 % de pérdida de revestimiento entre el círculo interno y el externo (calcular y registrar cantidad). Corte considerable hasta el sustrato y desflecado en los círculos interno y externo.
2	Severo. Entre 25 % y 50 % de pérdida de adhesión del revestimiento entre el círculo interno y el externo. Severa pérdida de revestimiento en los círculos interno y externo. Sustrato metálico bastante evidente.
0	Fallo Total. Superior a 50 % de pérdida de adhesión y superficie de revestimiento.

5. Comentarios/Precauciones.

45 5.1 El enfoque preferido para llevar a cabo este ensayo es establecer una serie de parámetros operativos para las velocidades de la bandeja giratoria y leva, la amplitud oscilatoria y la temperatura del aceite. Luego se varía la carga o el tiempo. Una vez que se ha establecido esto, la configuración de las pruebas individuales procede rápidamente y sin altibajos.

5.2 Controlar el equilibrio y la oscilación del brazo basculante con frecuencia para asegurarse de que no se suelte y cambie.

50 5.3 Controlar la velocidad de la bandeja giratoria y la leva con frecuencia y ajustar como corresponde.

5.4 Esta prueba se puede realizar en frío, es decir, sin aceite caliente.

5.5 Con un estilote diferente y sin rotación de la leva, esta prueba se puede realizar como la Prueba de Penetración de Bola, Método de Ensayo Whitford 137B. También se pueden utilizar otros estilotes para analizar diferentes propiedades.

Prueba de desprendimiento de huevo.

1. Alcance. Se utiliza este procedimiento como un método rápido para determinar la capacidad del alimento para desprenderse del revestimiento antiadherente de vajilla de cocina. Cuando se utiliza con cuidado, este ensayo se puede utilizar como prueba de control en línea para medir la consistencia de la producción. El ensayo es algo subjetivo y depende del equipamiento utilizado y de la técnica del analizador.

2. Equipamiento y materiales.

- 2.1 Horno de cocina eléctrica de 20 cm con una potencia de 1500 vatios u horno de gas.
- 2.2 Pirómetro de contacto o pistola térmica de IR (con capacidad de medición a 260 °C).
- 2.3 Espátula de plástico, metal o metal revestido.
- 2.4 Temporizador o reloj con segundero.
- 2.5 Huevos de gallina fríos, frescos, de tamaño grande.
- 2.6 Agua corriente, detergente lavavajillas suave, toallas de papel.

3. Procedimiento.

3.1 Lavar el utensilio revestido a analizar con agua corriente y una solución de detergente suave. Enjuagar varias veces en agua corriente caliente y secar sin frotar absorbiendo con una toalla de papel.

3.2 Encender la placa de la cocina eléctrica o de gas en posición media ("5" en el caso de una cocina eléctrica o en posición media en el caso del gas). Dejar que el quemador alcance la temperatura durante 3-5 minutos.

3.3 Colocar el utensilio en el centro del quemador. Dejar calentar controlando la temperatura con el pirómetro o pistola térmica de IR. Dejar que el utensilio se caliente a 143-154 °C. Por otro lado, si no se dispone de un pirómetro, se puede determinar la temperatura salpicando unas gotas de agua sobre la superficie periódicamente a medida que se calienta el utensilio. Se ha alcanzado la temperatura de ensayo cuando las gotas de agua se vaporizan y "bailan" inmediatamente al entrar en contacto con la superficie.

3.4 Romper y colocar cuidadosamente el contenido de un huevo fresco frío en el centro del utensilio. No inclinar ni hacer girar el utensilio ni provocar que el huevo se deslice.

3.5 Dejar cocer el huevo durante dos (2) minutos sin tocar. Controlar la temperatura de la sartén durante la cocción del huevo. Registrar la temperatura del utensilio. La temperatura del utensilio debería elevarse a 193-215 °C al cabo de dos minutos. Si la temperatura de punto final está fuera de este intervalo, ajustar el control del quemador subiéndolo o bajándolo según corresponda y repetir la prueba. (Nota: Se puede determinar de antemano el ajuste correcto del control del quemador utilizando un utensilio separado de la misma construcción que el utensilio de ensayo).

3.6 Al final de los dos minutos, se levanta el huevo con la espátula. Se desprende el huevo completamente de la superficie, anotando la cantidad de esfuerzo necesaria. Una vez separado el huevo, se retira el utensilio del quemador y se inclina. Obsérvese la facilidad o dificultad para deslizar el huevo en el fondo del utensilio.

3.7 Volver a colocar el utensilio sobre el quemador. Se da la vuelta el huevo y se rompe la yema con la espátula. Se deja cocer el huevo durante otros dos (2) minutos más. Se repite el Paso 3.6. Además, se toma nota de la mancha que se pueda formar y la cantidad de material que se adhiere al utensilio.

4. Evaluación.

4.1 Se registra el esfuerzo necesario para liberar el huevo de la superficie. El huevo que se separa fácilmente de la superficie sin adherirse alrededor de los bordes indica un desprendimiento excelente. Se puede notar la disminución del desprendimiento hasta llegar a la adherencia total por la cantidad de esfuerzo necesario para levantar el huevo.

4.2 Una técnica de puntuación numérica y descriptiva es la siguiente:

Puntuación de la prueba de desprendimiento de huevo

Excelente (5)	Sin adhesión en el centro ni en los bordes del huevo. Se desliza fácilmente sin empujar con la espátula. No deja marca ni residuo alguno.
Buena (4)	Ligera adhesión en los bordes. Se desliza con facilidad si se lo mueve con la espátula. Deja una leve marca, no así residuos.
Regular (3)	Adhesión moderada en los bordes; ligera adhesión en el centro. Se desliza solo si se inclina abruptamente y se agita y debe ser empujado con la espátula. Deja marca y ligero residuo.
Deficiente (2)	Requiere considerable esfuerzo desprender el huevo, pero se le puede separar con la espátula. No se desliza. Deja residuo moderado.
Muy deficiente (1)	No se puede separar el huevo de la superficie sin romperlo.

4.3 Si se dispone de una muestra control, se registran los resultados como mucho mejor que, mejor que, igual, peor o mucho peor que el control.

5. Comentarios/Precauciones.

ES 2 609 637 T3

5.1 Los resultados de este ensayo son subjetivos y se aplican mejor en forma relativa utilizando un estándar conocido como control. La repetibilidad es buena con el mismo investigador y equipamiento. La repetibilidad mejorará con investigadores experimentados que utilizan el mismo equipamiento.

5.2 Los resultados pueden variar si se comparan utensilios de diferentes materiales de construcción o tamaño. En cada caso, se deben ajustar las posiciones de control del quemador para producir el mismo perfil de calentamiento para la mejor correlación de los resultados.

Brillo a 60°.

Se obtuvieron mediciones de brillo utilizando un brilómetro Microgloss 60°, comercializado por Byk-Gardner. El brilómetro estaba adaptado a las siguientes normas: BS3900/D5, DIN EN ISO 2813, DIN 67530, EN ISO 7668, ASTM D523, ASTM D1455, ASTM C346, ASTM C584, ASTM D2457, JIS Z 8741, MFT 30064, TAPPI T 480. Las unidades de medición se expresan como % de reflectancia.

Ejemplo 2

Composiciones ilustrativas y aplicación a un sustrato flexible, por ej., tela de fibra de vidrio

En este Ejemplo se prepararon revestimientos con composiciones de fluoropolímeros combinados que incluían TMHPTFE(s) y MPF(s) de acuerdo con la primera realización de la presente invención.

En este Ejemplo se aplicaron estas composiciones sobre tela de fibra de vidrio sobre las capas base y/o capas intermedias y se analizaron los sistemas de revestimiento resultantes con respecto a la resistencia a la abrasión, propiedades de desprendimiento y otras propiedades en el resto de los Ejemplos.

Las formulaciones de las capas base y capas intermedias se presentan en las Tablas 6A y 6B, respectivamente y se expresan en términos de fracciones de peso húmedo, en tanto que los componentes de la capa superior, presentados en la Tabla 6C, se expresan en fracciones de peso seco.

Tabla 6A
Formulaciones de las capas base

N.º Revestimiento	Grado del sustrato de tela de vidrio	PTFE	PFA	FEP	LPTFE	THV	Agua	Sólidos	N.º de pases
	2116	0,5	0	0	0	0	0,5	30	2

Tabla 6B
Formulaciones de las capas intermedias

N.º Revestimiento	PTFE	PFA	FEP	LPTFE	THV	PAI	PPS	Cerámica	Agua	Sólidos	N.º de pases
	0,92	0	0	0	0	0	0	0	0,08	50	2

Tabla 6C
Formulaciones de las capas superiores

N.º Revestimiento	Capa base	Capa Inter.	Capa Sup. (PTFE)	Capa Sup. (MA)	Capa Sup. (PFA)	Capa Sup. (FEP)	Capa Sup. (LPTFE)	Peso revestim.
Control A	PTFE	PTFE	1	0	0	0	0	280
Control B	PTFE	PTFE	0	0	1	0	0	307
Control C	PTFE	PTFE	0,9	0	0,053	0	0,047	290
Control D	PTFE	PTFE	1	0	0	0	0	296
HLB1	PTFE	PTFE	0,85	0	0,15	0	0	302
HLB2	PTFE	PTFE	0,9	0	0,1	0	0	314
HLB3	PTFE	PTFE	0,95	0	0,05	0	0	318
HLB4	PTFE	PTFE	0,9	0	0,1	0	0	314
HLB5	PTFE	PTFE	0,9	0,1	0	0	0	310
HLB6	PTFE	PTFE	0,9	0	0	0,1	0	297
HLB7	PTFE	PTFE	0,9	0	0	0,1	0	302
HLB8	PTFE	PTFE	0,9	0	0,1	0	0	304
HLB9	PTFE	PTFE	0,9	0	0,1	0	0	284
HLB10	PTFE	PTFE	0,9	0	0,1	0	0	289
HLB11	PTFE	PTFE	0,9	0,1	0	0	0	289
HLB12	PTFE	PTFE	0,9	0	0	0,1	0	288
HLB 13	PTFE	PTFE	0,85	0,15	0	0	0	275

ES 2 609 637 T3

Formulaciones de las capas superiores								
N.º Revestimiento	Capa base	Capa Inter.	Capa Sup. (PTFE)	Capa Sup. (MA)	Capa Sup. (PFA)	Capa Sup. (FEP)	Capa Sup. (LPTFE)	Peso revestim.
HLB 14	PTFE	PTFE	0,95	0,05	0	0	0	278
HLB 15	PTFE	PTFE	0,85	0	0,15	0	0	278
HLB16	PTFE	PTFE	0,95	0	0,05	0	0	275
HLB17	PTFE	PTFE	0,85	0	0	0,15	0	277
HLB18	PTFE	PTFE	0,95	0	0	0,05	0	286
HLB19	PTFE	PTFE	0,8	0	0,2	0	0	278
HLB20	PTFE	PTFE	0,7	0	0,3	0	0	277
HLB21	PTFE	PTFE	0,6	0	0,4	0	0	274
HLB22	PTFE	PTFE	0,5	0	0,5	0	0	274

Los componentes de fluoropolímeros de las Capas superiores fueron los 5 siguientes:

- 5 PTFE (TMHPTFE) - Daikin D310, sólidos = 60 % en el caso de los Controles A, B, y C y HLB1 a HLB 8
- PTFE (TMHPTFE) - Daikin D410, sólidos = 60 % en el caso del Control D y HLB9a HLB18
- MFA - Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, Lote# Lab, sólidos = 27,2 %.
- 10 PFA - du Pont PFA TE7224, (Lote# 0804330005, Sólidos = 58,6 %) en el caso del Control C, HLB8 y HLB10 de la Tabla 6C, las demás formulaciones con contenido de PFA utilizaron Dyneon 6900GZ excepto HLB4, que utilizó Dyneon 6910RG
- 15 LPTFE - SFN-D, Chenguang.

20 Se mezclaron todas las composiciones de revestimiento utilizando una mezcladora estándar bajo corte medio durante 5-7 minutos. Se aplicaron todos los revestimientos mezclados la a tela de fibra de vidrio en el laboratorio utilizando barras de impresión de muestras. Los grados de sustrato de tela de fibra de vidrio fueron producidos por PD Interglas o Porcher Industries. Se somete al sustrato revestido a secado en un horno de armario de laboratorio ajustado a 260 °C durante 2 minutos seguido por curado en un horno de armario de laboratorio ajustado a 400 °C durante 1 minuto.

25 La capa base, la capa intermedia y el PTFE de la capa superior de las muestras control eran dispersiones estándar de PTFE.

Aspereza, brillo y ángulo de contacto de las muestras de tela de fibra de vidrio revestidas

30 Los protocolos de prueba empleados para estas mediciones fueron como las dadas para los ejemplos previos en este documento.

Tabla 7

<u>Aspereza, brillo y ángulo de contacto de las muestras de tela de fibra de vidrio revestidas</u>			
Fórmula	RA	Brillo	CA-Agua
Control A	1,37	15,8	112,02
Control B	2,79	7,8	112,94
Control C	0,91	36,8	128,08
Control D	0,87	32,48	119,37
HLB1	0,6	42,83	,
HLB2	0,78	36,73	91,91
HLB3	0,78	36,08	107,7
HLB4	0,72	36	109,83
HLB5	0,96	40,9	104,51
HLB6	0,85	33,47	110,72
HLB7	0,89	30,96	107,58
HLB8	0,96	30,05	111,39
HLB9	1,17	29,92	107,06
HLB10	1,24	30,24	119,92
HLB11	1,19	30,34	121,24
HLB12	1,15	28,68	112,83
HLB13	1,53	37,2	110,54
HLB14	0,91	41,4	112,79

Aspereza, brillo y ángulo de contacto de las muestras de tela de fibra de vidrio revestidas			
Fórmula	RA	Brillo	CA-Agua
HLB15	1,09	41,3	121,92
HLB16	1,49	41,5	110,22
HLB17	1,33	36,5	115,13
HLB18	1,28	38,4	103,97
HLB19	1,39	39,9	103,37
HLB20	2,05	38,5	118,32
HLB21	1,45	35,2	108,39
HLB22	1,31	26,3	114,92

5 Los resultados presentados en la Tabla 7 anterior demuestran una significativa mejora de la uniformidad y el aumento del brillo, además de un aumento del ángulo de contacto del agua sobre las capas superiores control para las composiciones de revestimiento preparadas de acuerdo con la primera y segunda realizaciones de la presente invención una vez aplicadas a sustratos flexibles de vidrio. HLB1 resultó considerablemente más liso que el Control C (una mezcla de 3 componentes), como se divulga en el documento US 2010/0080955 A1 y US 2010/0080959 A1, cada una de las cuales fue concedida al beneficiario de la presente solicitud.

10 Prueba de abrasión por movimiento alternativo

Se llevó a cabo una prueba de abrasión por movimiento alternativo (RAT) con cada revestimiento según el protocolo de ensayo expuesto al final de este Ejemplo. Los resultados están presentados en la siguiente Tabla 8:

Tabla 8

Prueba de abrasión por movimiento alternativo (RAT)		
N.º Revestimiento	RAT Ambiente inicial	RAT ambiente 10%
Control A	2000	5000
Control B	9000	14000
Control C	7000	11000
Control D	6000	10000
HLB1	7000	10000
HLB2	11000	23000
HLB3	4000	6000
HLB4	4000	8000
HLB5	4000	7000
HLB6	5000	8000
HLB7	7000	10000
HLB8	3000	5000
HLB9	4000	7000
HLB10	3000	5000
HLB 11	3000	5000
HLB12	6000	9000
HLB13	4000	6000
HLB14	7000	18000
HLB15	8000	13000
HLB16	4000	12000
HLB17	4000	13000
HLB18	3000	11000
HLB19	6000	10000
HLB20	3000	6000
HLB21	4000	6000
HLB22	2000	5000

15 Los resultados presentados en la tabla precedente demuestran que hay hasta un 50 % de mejora de la resistencia a la abrasión lineal con las capas superiores elaboradas de acuerdo con la primera y segunda realizaciones de la presente divulgación cuando se aplican a sustratos de vidrio flexibles sobre las capas superiores control formuladas de acuerdo con las divulgaciones de las Solicitudes de Patente de los Estados Unidos US 12/567.330 y US 12/567.446 antes citadas.

20 Protocolo de la prueba de abrasión por movimiento alternativo (RAT)

25 La prueba de abrasión por movimiento alternativo se llevó a cabo basado en el protocolo completo expuesto a continuación con las siguientes modificaciones: (1) se analizó la muestra revestida hasta la exposición de 10 % del sustrato; (2) la prueba se realizó utilizando una pesa de 3 kg a temperatura ambiente y (3) se cambiaron las

esponjas Scotchbrite 3M (7447) cada 1000 ciclos.

El protocolo de ensayo completo es el siguiente:

5 Alcance. Este ensayo mide la resistencia de los revestimientos a la abrasión por una esponja Scotch-Brite con movimiento alternativo. La prueba somete al revestimiento a la abrasión con movimiento hacia delante y atrás. La prueba es una medida de la vida útil de los revestimientos que se han sometido a frotación y otras formas similares de deterioro causado por la limpieza. TM 135C es específico para un aparato de ensayo construido por Whitford Corporation de West Chester, PA. Sin embargo, es aplicable a métodos de ensayo similares tales como el descrito en la Norma Británica 7069-1988.

Equipamiento y materiales.

15 (1) Una máquina de ensayo con capacidad para sostener una esponja abrasiva Scotch-Brite de un tamaño específico contra la superficie a analizar con una fuerza fija y con capacidad para mover la esponja con movimiento hacia delante y atrás (alternativo) a una distancia de 10 - 15 cm. La fuerza y movimiento se aplican mediante un estilete con ponderación en caída libre. La máquina debe estar equipada con un contador, preferentemente del tipo que se pueda ajustar para apagarse después de un determinado número de ciclos.

20 (2) Esponjas de Scotch-Brite de la abrasividad necesaria cortadas con un tamaño requerido. Las esponjas de Scotch-Brite son fabricadas por 3M Company, Abrasive Systems Division, St Paul, MN 55144-1000. Las esponjas vienen en grados con diferentes niveles de abrasividad, a saber:

Más baja —7445, 7448, 6448, 7447, 6444, 7446, 7440, 5440 — Más alta

25 Las esponjas Scotch-Brite se pueden utilizar a temperaturas de hasta 150 °C. Se pueden utilizar esponjas equivalentes.

(3) Placa calentadora para calentar las muestras de ensayo. (Opcional)

(4) Solución detergente o aceite para realizar la prueba con un líquido.

(Opcional)

30 Procedimiento.

35 Antes de comenzar el ensayo, se debe definir el punto final. Habitualmente, se define el punto final cuando se ha expuesto cierta cantidad del sustrato. No obstante, se puede definir el punto final como número dado de pasadas aunque no se haya expuesto el sustrato. Los inventores de la presente utilizan un 10 % de exposición del sustrato sobre el área sometida a abrasión como definición estándar de punto final. Se pueden utilizar otros puntos finales.

40 Se asegura la pieza a analizar bajo la esponja con movimiento alternativo. Se debe ajustar firmemente la pieza con pernos, abrazaderas o cinta. La pieza debe ser lo más plana posible y durante suficiente tiempo para que la esponja no se escape por un borde. Las protuberancias de la superficie se desgastan primero, y el choque contra el borde puede desgarrar la esponja y causar un rayado prematuro y un resultado falso.

45 Se corta un trozo de Scotch Brite de la abrasividad necesaria del tamaño exacto del "pie" del estilete. Los inventores de la presente emplean el Grado 7447 como patrón y el "pie" del estilete de la máquina de ensayo tiene 5 cm de diámetro. Se ajusta la esponja al extremo inferior del "pie". Se fija la esponja Scotch-Brite al "pie" por medio de un trozo de "Velcro" pegado al extremo inferior del pie.

50 Si la máquina tiene una longitud de recorrido ajustable, se ajusta la longitud pretendida. Los presentes inventores utilizan una longitud de recorrido de 10 cm como estándar. Se baja la esponja hasta la superficie de la pieza a analizar. Asegurarse de que la pesa sea completamente libre. Los presentes inventores utilizan una pesa de 3,0 Kg como patrón, aunque esto se puede modificar.

55 Si la máquina está equipada con un contador, se ajusta el contador al número de pasadas necesario. Una pasada es un movimiento en una dirección. Si la máquina no tiene un contador automático, se debe observar el contador de manera que se pueda apagar la máquina en el momento indicado. Se detiene la máquina a diversos intervalos para cambiar la esponja abrasiva. La abrasividad de la esponja cambia (habitualmente pierde efectividad) a medida que la esponja se llena de desechos. Los presentes inventores cambiaron las esponjas a intervalos de 1.000 pasadas. Mil pasadas es el intervalo preferido entre cambios de pasadas.

60 Se pone en funcionamiento la máquina de ensayo. Se la deja funcionar hasta alcanzar un punto final o hasta obtener un número de pasadas requerido antes de cambiar la esponja.

65 Se inspecciona cuidadosamente la pieza de ensayo al comienzo y al final de cada puesta en marcha. Al acercarse el punto final, el sustrato comienza a aparecer a través del revestimiento. Al acercarse al punto final, se observa la pieza de ensayo constantemente. Se detiene la máquina una vez alcanzado el punto final.

Evaluación.

Se registra lo siguiente respecto de la máquina de ensayo:

- 5 1. Grado y tamaño de la esponja Scotch-Brite.
- 2. Carga sobre el estilete
- 3. Número de pasadas entre cambios de esponja.
- 4. Longitud de la pasada.
- 5. Definición del punto final.
- 10 6. Número de pasadas hasta el punto final.

La duplicación de las pruebas ofrece una mayor confiabilidad. Indicar si el punto final es un resultado único o el promedio de varios resultados.

15 Registrar la descripción del revestimiento, el espesor de la película y el sustrato y la preparación de la superficie.

Si la prueba se lleva a cabo hasta un número específico de pasadas, se registra el número de pasadas. Registrar una descripción de la cantidad de desgaste, como es el porcentaje del sustrato expuesto o el número de pasadas realizadas hasta la primera exposición del sustrato. Opcionalmente, se registra el espesor de la película y/o el peso antes y después de la prueba.

Si la prueba se lleva a cabo a temperatura elevada, registrar la temperatura del ensayo. Si se realiza con un líquido, registrar los detalles específicos del líquido.

25 Comentarios/Precauciones.

Se pueden utilizar ambas caras de una esponja Scotch-Brite. Las esponjas deben ser cortadas con precisión para ajustarse al "pie". Los bordes desparejos o las zonas ásperas de la esponja dan lugar a falsos resultados. Las piezas de ensayo deben ser planas y estar libres de suciedad u otras partículas. Este método de ensayo es similar a la prueba de abrasión descrita en BS 7069:1988, Apéndice A1. Cuando se analizan de acuerdo con BS 7069, se sumergen las piezas de ensayo en 50 cm³ de una solución de 5 g/litro de detergente lavavajillas doméstico en agua. Se realiza el ensayo durante 250 ciclos con cambios de esponja cada 50 ciclos.

35 Prueba de abrasión por movimiento alternativo de Taber

Se llevó a cabo una prueba de abrasión por movimiento alternativo de Taber de acuerdo con ASTM D3389 en las siguientes condiciones: (1) se completó la prueba en un dispositivo de abrasión Taber 5135 empleando el método de la pérdida de peso; (2) se utilizaron ruedas elásticas Calibrase H-18 con una carga de 250 g sobre cada brazo abrasivo y se renovó la superficie de las ruedas cada 1000 ciclos; y (3) se calculó el índice de Desgaste de Taber de la siguiente manera:

$$TWI = \text{Peso(pérdida)}(\text{mg})/n^{\circ} \text{ de ciclos}$$

45 Las pruebas de Taber conllevan generalmente montar un espécimen (por lo general de un espesor inferior a 12,5 mm) en una plataforma giratoria que gira a una velocidad fija. Se bajan dos ruedas abrasivas, que se aplican a una presión específica, sobre la superficie de la muestra. Al girar la bandeja giratoria, las ruedas son propulsadas por la muestra en direcciones opuestas alrededor de un eje horizontal y desplazadas tangencialmente del eje de la muestra. Una rueda abrasiva frota la muestra en dirección externa hacia la periferia y la otra hacia dentro en dirección al centro en tanto una disposición de vacío elimina los desechos sueltos durante las pruebas.

50 Los resultados se presentan en la siguiente Tabla 9 con respecto a las muestras de tela de vidrio revestidas.

Tabla 9

Prueba de abrasión por movimiento alternativo Taber de muestras de tela de fibra de vidrio revestidas			
N.º Revestimiento	TWI 1000	TWI 2000	TWI 3000
Control A	11	10,5	10
Control B	16	13,5	12,3
Control C	19	19,5	21,3
Control D	17	26	23
HLB1	21	20	20,7
HLB2	16	18,5	19,3
HLB3	38	32,5	26,3
HLB4	19	16	17
HLB5	24	30	45
HLB6	23	28,5	34

Prueba de abrasión por movimiento alternativo Taber de muestras de tela de fibra de vidrio revestidas			
N.º Revestimiento	TWI 1000	TWI 2000	TWI 3000
HLB7	19	23,5	18,3
HLB8	9	19,5	29
HLB9	39	34,5	33
HLB10	44	36,5	33
HLB11	39	34	33,3
HLB12	23	26,5	24,7
HLB13	16	9	13,3
HLB14	19	15	13
HLB15	15	17	16
HLB16	13	19	13,7
HLB17	16	16	13,3
HLB18	14	17,5	12,7
HLB19	14	14	13,7
HLB20	10	9,5	10,3
HLB21	14	12	14
HLB22	16	13	16,7

Los resultados presentados en la Tabla 9 precedente demuestran que el índice de Desgaste Taber con las capas superiores elaboradas de acuerdo con la primera y segunda realizaciones de la presente una vez aplicadas a sustratos de vidrio flexibles no difiere significativamente del de los Controles.

5

Pruebas de desprendimiento de cocción correspondientes a muestras de tela de fibra de vidrio revestidas

Los protocolos de la prueba de desprendimiento de cocción correspondientes a este Ejemplo fueron los mismos que para los ejemplos descritos anteriormente en este documento. Los resultados están resumidos en la siguiente Tabla 10.

10

Tabla 10

Pruebas de desprendimiento de cocción en muestras de tela de fibra de vidrio revestidas			
N.º Revestimiento	Desprendimiento (galleta)	Desprendimiento (pizza)	Desprendimiento (pollo)
Control A	3	3	2
Control B	3	3	3
Control C	5	5	5
Control D	4	4	3
HLB1	5	5	4
HLB2	5	5	5
HLB3	5	5	5
HLB4	4	5	5
HLB5	4	4	4
HLB5	4	4	4
HLB6	3	4	4
HLB7	4	5	4
HLB8	4	5	5
HLB9	3	4	4
HLB10	3	4	3
HLB11	3	4	3
HLB12	3	4	4
HLB13	5	5	4
HLB14	4	4	4
HLB15	3	4	3
HLB16	4	4	3
HLB17	3	3	2
HLB18	3	3	4
HLB19	4	4	3
HLB20	5	4	4
HLB21	5	5	3
HLB22	4	4	3

Los resultados presentados en la tabla precedente demuestran que hay una mejora del desprendimiento, una reducción de las manchas y características de facilidad de limpieza en todos los tipos de alimentos analizados con respecto a las capas superiores control, excepto el Control C con las capas superiores elaboradas de acuerdo con la

15

primera y segunda realizaciones de la presente invención una vez aplicadas a sustratos de vidrio flexibles.

Prueba de transmisión de la luz en las muestras de tela de fibra revestidas

5 Se llevó a cabo una prueba de transmisión de la luz empleando un medidor de luz TES 1334, comercializado por TES Electronic Corp. de Taipei, Taiwan. Las unidades de medición son lux (lx).

10 Se aseguraron las muestras en un bastidor de 5 cm delante de una caja de iluminación y se midió la lectura pico. La transmisión de luz se expresa en términos de porcentaje (%) que se obtiene dividiendo el valor lx medido correspondiente a una muestra revestida por el valor lx medido con respecto a una muestra sin revestir.

Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 11 con respecto a muestras de tela de vidrio revestidas

Tabla 11

Prueba de transmisión de la luz correspondientes a muestras de tela de vidrio revestidas		
Fórmula	Lectura - Lux	% de transmisión
Sin sustrato	4,02	
Control A	0,31	7,71 %
Control B	1,41	35,07 %
Control C	2,05	51,00 %
Control D	2,01	50,00 %
HLB1	2,04	50,75 %
HLB2	1,84	45,77 %
HLB3	1,67	41,54 %
HLB4	1,82	45,27 %
HLB5	1,92	47,76 %
HLB6	1,86	46,27 %
HLB7	1,84	45,77 %
HLB8	2,19	54,48 %
HLB9	1,97	49,00 %
HLB10	2,02	50,25 %
HLB11	1,98	49,25 %
HLB12	1,94	48,26 %
HLB13	2,20	54,73 %
HLB14	2,38	59,20 %
HLB15	1,95	48,51 %
HLB16	1,72	42,79 %
HLB17	1,67	41,54 %
HLB18	1,79	44,53 %
HLB19	2,26	56,22 %
HLB20	2,00	49,75 %
HLB21	2,34	58,21 %
HLB22	2,20	54,73 %

15 Los revestimientos expuestos aquí revelan transmisión de luz similar a la del Control C (mezcla de 3 componentes).

Prueba de adhesión en sustratos flexibles

20 Las pruebas de adhesión se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: (1) se completó el ensayo en un tensiómetro Lloyd LRX Tensometer; (2) las muestras de 25 mm de ancho, 200 mm de longitud, se preparan sellando 2 tiras de tela con película de PFA (temperatura 375 °C, 25 segundos).

25 La prueba se realiza a una velocidad de 100 mm/min a una distancia de 25 mm. Se cita una lectura promedio de 3 mediciones y las unidades de medición son kg/m.

Los resultados se presentan en la siguiente Tabla 12 correspondiente a muestras de tela de vidrio revestidas.

Tabla 12

Prueba de adhesión en muestras de tela de fibra de vidrio revestidas		
N.º Revestimiento	Fuerza instantánea (kg/m)	Fuerza cinética (kg/m)
Control A	8,82	7,09
Control B	7,57	6,29
Control C	7,05	5,37
Control D	8,51	8,17
HLB1	5,56	5,69

Prueba de adhesión en muestras de tela de fibra de vidrio revestidas		
N.º Revestimiento	Fuerza instantánea (kg/m)	Fuerza cinética (kg/m)
HLB2	5,98	5,53
HLB3	5,16	4,77
HLB4	6,77	6,13
HLB5	5,58	5,66
HLB6	5,34	5,19
HLB7	5,59	5,16
HLB8	6,22	4,74
HLB9	6,22	5,72
HLB10	6,07	4,83
HLB11	6,47	6,28
HLB12	6,07	6,28
HLB13	5,90	6,16
HLB14	5,31	4,95
HLB15	6,51	5,46
HLB16	4,39	5,64
HLB17	6,53	6,13
HLB18	5,56	5,58
HLB19	5,37	4,59
HLB20	4,80	4,34
HLB21	5,46	5,22
HLB22	6,83	10,16

5 Los resultados presentados en la Tabla 12 demuestran que las propiedades de adhesión de las capas superiores control se mantienen en las presentes composiciones de revestimiento una vez aplicadas a sustratos de vidrio flexibles, lo que indica que la adición de las composiciones de revestimiento no interfiere con la adhesión del revestimiento al sustrato.

Revisión estadística de la eficiencia de las composiciones de revestimiento de TMHPTFE/MPF sobre tela de vidrio revestida

10 En la siguiente Tabla 13 se presenta una comparación de las propiedades de capas superiores de dos componentes del tipo TMHPTFE/MPF con las de los Controles. Al normalizar todos los datos correspondientes a todas las pruebas, se obtiene la puntuación expuesta en la última sección de la Tabla 13 (en una escala de 0-1), donde se aprecia claramente que las capas superiores de TMHPTFE/MPF de la presente invención son superiores, en su conjunto, a las de los Controles A y B y comparables a la mezcla de 3 componentes del Control C.

15 Los datos "normalizados" se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

Ecuación 1: Cálculo normalizado de las propiedades superficiales = "SUP. NORM"

20

$$\text{Media } \{ [\text{Máximo (Ra)} - (\text{Ra})] / [\text{Máximo (Ra)} - \text{Mínimo (Ra)}], \\ [\text{Brillo} - \text{Mínimo (Brillo)}] / [\text{Máximo (Brillo)} - \text{Mínimo (Brillo)}], \\ [\text{Ángulo de contacto} - \text{Mínimo (Ángulo de contacto)}] / \\ [\text{Máximo (Ángulo de contacto)} - \text{Mínimo (Ángulo de contacto)}] \}$$

Ecuación 2: Cálculo normalizado de adhesión = "ADHESIÓN NORM"

30

$$\text{Media } \{ [\text{Fuerza instantánea} - \text{Mínimo (Fuerza instantánea)}] / \\ [\text{Máximo (Fuerza instantánea)} - \text{Mínimo (Fuerza instantánea)}], \\ [\text{Fuerza cinética} - \text{Mínimo (Fuerza cinética)}] / \\ [\text{Máximo (Fuerza cinética)} - \text{Mínimo (Fuerza cinética)}] \}$$

Ecuación 3: Cálculo normalizado de abrasión = "ABRASION NORM"

35

$$\text{Media } \{ [\text{RAT Ambiente inicial} - \text{Mínimo (RAT Ambiente inicial)}] / \\ [\text{Máximo (RAT Ambiente inicial)} - \text{Mínimo (RAT Ambiente inicial)}], \\ [\text{RAT Ambiente 10 \%} - \text{Mínimo (RAT Ambiente 10 \%)}] / \\ [\text{Máximo (RAT Ambiente 10 \%)} - \text{Mínimo (RAT Ambiente 10 \%)}], \\ [\text{Máximo (TWI 1000)} - (\text{TWI 1000})] / \\ [\text{Máximo (TWI 1000)} - \text{Mínimo (TWI 1000)}], \}$$

40

[Máximo (TWI 2000) - (TWI 2000)] /
[Máximo (TWI 2000) - Mínimo (TWI 2000)],

5 [Máximo (TWI 3000) - (TWI 3000)] /
[Máximo (TWI 3000) - Mínimo (TWI 3000)]}

Ecuación 4: Cálculo normalizado de desprendimiento = "DESPREND. NORM"

10 Media {[Desprendimiento de huevo - Mínimo (Desprendimiento de huevo)] /
[Máximo (Desprendimiento de huevo) - Mínimo (Desprendimiento de huevo)],

[Desprendimiento de galleta - Mínimo (Desprendimiento de galleta)] / [Máximo (Desprendimiento de galleta) -
Mínimo (Desprendimiento de galleta)],

15 [Desprendimiento de pizza- Mínimo (Desprendimiento de pizza)] /
[Máximo (Desprendimiento de pizza) - Mínimo (Desprendimiento de pizza)],

20 [Desprendimiento de pollo - Mínimo (Desprendimiento de pollo)] /
[Máximo (Desprendimiento de pollo) - Mínimo (Desprendimiento de pollo)]}

Ecuación 5: Cálculo de todos los datos normalizados = "TODOS NORM"

25 Media {Propiedades superficiales normalizadas,
Adhesión normalizada,
Abrasión normalizada,
Desprendimiento normalizado}

30 En otras palabras, por cada prueba en la que se desea un valor máximo [valores reales - el valor mínimo observado
en ese ensayo] medido en todas las muestras dividido por el intervalos de valores para ese ensayo, esto normaliza
los datos en una escala de 0-1, donde 1 es el mejor. Sin embargo, si se desea un valor mínimo para un ensayo,
luego se divide [el valor máximo - los valores reales] medidos en todas las muestras por el intervalo correspondiente
a ese ensayo, lo que, una vez más, normaliza los datos en una escala de 0-1 donde 1 es el mejor. Seguidamente,
para combinar todos los ensayos de un determinado tipo, por ejemplo de desprendimiento, se toman las medias de
35 todos los valores normalizados. A continuación se puede calcular un valor único para todos los ensayos por medio
de la Ecuación 5 citada.

Tabla 13

Valores normalizados					
N.º Revestimiento	ABRASIÓN NORM	DESPREND. NORM	SUP. NORM	ADHESIÓN NORM.	TODOS NORM.
Control A	0,58	0,00	0,44	0,86	0,47
Control B	0,77	0,11	0,19	0,60	0,42
Control C	0,58	1,00	0,84	0,41	0,71
HLB1	0,50	0,44	0,72	0,96	0,66
HLB2	0,56	0,89	0,91	0,27	0,66
HLB3	0,84	1,00	0,52	0,30	0,67
HLB4	0,23	1,00	0,66	0,10	0,50
HLB5	0,53	0,83	0,69	0,48	0,63
HLB6	0,23	0,56	0,66	0,27	0,43
HLB7	0,34	0,39	0,66	0,18	0,39
HLB8	0,56	0,72	0,60	0,21	0,52
HLB9	0,44	0,83	0,62	0,23	0,53
HLB10	0,18	0,39	0,55	0,41	0,38
HLB11	0,09	0,28	0,66	0,22	0,31
HLB12	0,14	0,28	0,68	0,46	0,39
HLB13	0,44	0,39	0,59	0,35	0,44
HLB14	0,60	0,89	0,61	0,37	0,62
HLB15	0,74	0,56	0,74	0,14	0,55
HLB16	0,69	0,28	0,93	0,36	0,56
HLB17	0,61	0,44	0,65	0,38	0,52
HLB18	0,62	0,00	0,67	0,52	0,45
HLB19	0,58	0,22	0,59	0,26	0,41
HLB20	0,62	0,72	0,63	0,00	0,49
HLB21	0,58	0,78	0,58	0,20	0,53

Valores normalizados					
N.º Revestimiento	ABRASIÓN NORM	DESPREND. NORM	SUP. NORM	ADHESIÓN NORM.	TODOS NORM.
HLB22	0,49	0,44	0,57	0,44	0,49

Examinando la Tabla 13 junto con la Tabla 6C, que presenta los detalles de las formulaciones, encontramos que los valores medios de "Todos Norm" son los siguientes (se muestran los errores estándar):

- 5 1. Las formulaciones que no contienen D310, "TODOS NORM" = 0,48 +/- 0,03
2. Las formulaciones que contiene D310, "TODOS NORM" = 0,53 +/- 0,03
 - a. Las que contienen D310 y no contienen TE6900/6910, "TODOS NORM" = 0,47 +/- 0,03

10 Esto demuestra a las claras que las formulaciones que utilizan D310 y Dyneon 6900 o Dyneon 6910 tienen, en general, propiedades superiores a otras combinaciones de fluoropolímeros.

Además, donde los datos están agrupados por el componente TMHPTFE tenemos:

15 Tabla 13A

Efecto del tipo de TMHPTFE					
Nivel	Número	Media	Error estándar	Inferior 95 %	Superior 95 %
D310 -	14	0,532812	0,02714	0,47667	0,58895
D410 -	11	0,481470	0,03062	0,41814	0,54481
N/A	1	0,418478	0,10154	0,20842	0,62854

De estos datos, se puede observar que D310 es ligeramente preferible.

Donde los datos están agrupados por el componente PFA tenemos:

20 Tabla 13B

Efecto del tipo de PFA					
Nivel	Número	Media	Error estándar	Inferior 95 %	Superior 95 %
6900	12	0,531167	0,02875	0,47154	0,59079
6910-	1	0,632502	0,09960	0,42595	0,83906
N/A	11	0,484105	0,03003	0,42183	0,54638
TE7224	2	0,421181	0,07043	0,27513	0,56724

De estos datos, se puede observar que Dyneon 6900/6910 es preferible.

25 Cuando se compara MFA con las formulaciones sin contenido de MFA obtenemos:

Tabla 13C

Efecto de MFA frente a otros MPF					
Nivel	Número	Media	Error estándar	Inferior 95 %	Superior 95 %
D6202X	4	0.494602	0.05212	0.38703	0.60218
N/A	22	0.508891	0.02222	0.46302	0.55476

A partir de estos datos, no se observaron diferencias significativas.

30 Cuando los datos están agrupados según el componente FEP tenemos:

Tabla 13D

Efecto de FEP frente a otros MPF					
Nivel	Número	Media	Error estándar	Inferior 95 %	Superior 95 %
3F	1	0,520844	0,09996	0,31405	0,72764
N/A	21	0,521604	0,02181	0,47648	0,56673
TE9568	4	0,424871	0,04998	0,32148	0,52827

35 A partir de estos datos, no se observan diferencias significativas diferentes a las de las formulaciones que contienen FEP TE9568, que fueron inferiores.

La notación "N/A" en las Tablas precedentes 13A-13D significa que este grupo no contenía polímeros del tipo en estudio en esa tabla.

40

En vista de estos resultados, se cree que el primer punto de fusión relativamente bajo del grado D310 frente a D410 indica un peso molecular relativamente más bajo de D310, puesto que el grado de modificación del PPVE es similar en ambos casos. La combinación de D31 con un peso molecular relativamente más bajo del PFA Dyneon (y MFI más elevado) con respecto a TE7224 produce mezclas con propiedades superiores.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fluoropolímero, que comprende:

5 al menos un politetrafluoroetileno de alto peso molecular que ha sido modificado con trazas de un comonomero modificador (TMHPTFE) que tiene un peso molecular medio en número (M_n) de al menos 500.000 y una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 342 °C, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), estando dicho al menos un TMHPTFE presente en una cantidad de entre 50 % en peso y 90 % en peso basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en dicha composición;

10 al menos un fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF) seleccionado de perfluoroalcoxi (PFA) y metilfluoroalcoxi (MPF), estando dicho MPF presente en una cantidad de entre 10 % en peso y 50 % en peso basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros contenidos en dicha composición y que tiene un índice de flujo en fusión (MFI) superior a 10 g/10 min, determinado por ASTM D1238/ISO 1133 y

15 en la que dicha composición no contiene politetrafluoroetileno (LPTFE) de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de menos de 500.000.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un TMHPTFE incluye menos de 1 % en peso de dicho comonomero modificador.

20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho comonomero modificador se selecciona del grupo que consiste en perfluoropropilviniléter (PPVE) y perfluorometilviniléter (PMVE).

4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un TMHPTFE tiene una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 342 °C, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un MPF tiene una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 312 °C, determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

30 6. La composición de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un TMHPTFE y dicho al menos un MPF está cada uno en forma de dispersión acuosa.

7. La composición de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que dicha composición carece de fibras.

35 8. Un método para revestir un sustrato, que comprende las etapas de:

aplicar una composición de fluoropolímero al sustrato, que comprende:

40 al menos un politetrafluoroetileno de alto peso molecular que ha sido modificado con trazas de un comonomero modificador (TMHPTFE) que tiene un peso molecular medio en número (M_n) de al menos 500.000 y una primera temperatura de fusión (T_m) inferior a 342 °C, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), estando dicho al menos un TMHPTFE presente en una cantidad de entre 50 % en peso y 90 % en peso basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en dicha composición; y al menos un fluoropolímero apto para procesar en fusión (MPF) seleccionado de perfluoroalcoxi (PFA) y metilfluoroalcoxi (MPF), estando dicho MPF presente en una cantidad de entre 10 % en peso y 50 % en peso basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros contenidos en la composición y que tiene un índice de flujo en fusión (MFI) superior a 10 g/10 min, determinado por ASTM D1238/ISO 1133 y

45 en la que dicha composición no contiene politetrafluoroetileno (LPTFE) de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de menos de 500.000.

50 9. El método de la reivindicación 8, que además comprende, después de dicha etapa de aplicación, la etapa adicional de curar la composición para formar un revestimiento.

10. El método de la reivindicación 8, en el que dicha etapa de aplicación comprende además la aplicación de la composición de fluoropolímero en forma de dispersión acuosa al sustrato.

55 11. El método de la reivindicación 8, en la que dicha etapa de aplicación comprende además la pulverización de la composición de fluoropolímero en forma de partículas sobre el sustrato.