

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 535**

51 Int. Cl.:

C08L 27/18 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 17204295 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3323853**

54 Título: **Composiciones de fluoropolímeros mezclados**

30 Prioridad:

30.05.2008 US 57597

26.09.2008 US 100311

16.01.2009 US 145433

20.01.2009 US 145875

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

19.02.2020

73 Titular/es:

WHITFORD CORPORATION (100.0%)

47 Park Avenue

Elverson, PA 19520, US

72 Inventor/es:

HARVEY, LEONARD, W.;

COATES, MICHAEL y

WRIGHT, JULIE, K.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 535 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 fluoropolímeros mezclados

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 fluoropolímeros mezclados que tienen propiedades sinérgicas mejoradas.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los fluoropolímeros son polímeros de cadena larga que comprenden principalmente unidades de repetición lineales etilénicas en las que algunos o todos los átomos de hidrógeno están reemplazados con flúor. Algunos ejemplos incluyen politetrafluoroetileno (PTFE), perfluorometil vinil éter (MFA), fluoro etilen propileno (FEP), perfluoro alcoxi (PFA), poli(clorotrifluoroetileno) y poli(fluoruro de vinilo).

20 Los fluoropolímeros se encuentran entre los más inertes químicamente de todos los polímeros y se caracterizan por una resistencia inusual a ácidos, bases y disolventes. Tienen propiedades de fricción extraordinariamente bajas y tienen la capacidad de soportar temperaturas extremas. Por lo tanto, los fluoropolímeros se utilizan en una amplia diversidad de aplicaciones en las que es necesaria la resistencia a entornos extremos. Las aplicaciones actuales incluyen la formación de materiales de tubería y envasado en plantas químicas, equipo semiconductor, partes de automóviles y revestimientos estructurales.

25 El documento de Patente WO 00/58389 desvela un polvo pulverizable que comprende gránulos desmenuzables de partículas primarias aglomeradas de un fluoropolímero no fibrilable y, al menos un componente distinto, teniendo dicho polvo una densidad aparente de al menos 20 g/100 cm³ y un tamaño medio de partícula de 5 a 100 micrómetros. La composición de polímero es fluida por fusión.

30 Sumario de la invención

La presente invención proporciona composiciones de fluoropolímeros mezclados. En una realización, se mezcla una dispersión líquida de un primer fluoropolímero con una dispersión líquida de un segundo fluoropolímero. El primer fluoropolímero puede ser politetrafluoroetileno (PTFE), tal como un PTFE de bajo peso molecular (LPTFE) que se ha polimerizado a través de un proceso de polimerización en dispersión o en emulsión, y que no se ha aglomerado, irradiado o degradado térmicamente. El LPTFE puede estar en forma de una dispersión acuosa, teniendo un tamaño medio de partícula de menos de 1,0 micrón (μm), teniendo el LPTFE una primera temperatura de fusión (T_m) de 332 °C o menos. El segundo fluoropolímero puede ser un fluoropolímero procesable por fusión (MPF), tal como perfluorometilvinil éter (MFA), etilen propileno fluorado (FEP) o perfluoropropilvinil éter (PFA), por ejemplo, en forma de una dispersión acuosa, y que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 1,0 micrón. La mezcla de las dispersiones facilita la interacción del LPTFE y el MPF a nivel submicrométrico para facilitar una mezcla íntima de un modo tal que, cuando se seca la composición de fluoropolímeros mezclados, se forme una estructura cristalina que representa una verdadera aleación de fluoropolímeros, que tiene unas características de fusión que difieren de las de los fluoropolímeros individuales. La composición de fluoropolímeros mezclados se puede usar para proporcionar un revestimiento que tiene una impermeabilidad mejorada, resistencia a las manchas, resistencia a la abrasión, suavidad, y mayores ángulos de contacto. La invención proporciona una composición de fluoropolímeros mezclados, caracterizada por: un politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una primera temperatura de fusión (T_m) de 332 °C o menos, en forma de una dispersión líquida de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 1,0 micrón (1 micrómetro) o menos, dicha dispersión obtenida a través de polimerización en emulsión y sin someterse a aglomeración, degradación térmica, o irradiación, incluyendo dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) menos de un 1,0 % en peso de tensioactivo, basado en el peso de dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE); y perfluoroalcoxi (PFA) en forma de una dispersión líquida de partículas que tienen un tamaño medio de partículas de 1,0 micrón (1 micrómetro) o menos, teniendo dicha composición, basado en los sólidos totales de dichos PTFE y PFA, un contenido de PFA del 50 % en peso al 60 % en peso y un contenido de PTFE del 40 % en peso al 50 % en peso.

En una realización, la dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) puede tener un tamaño medio de partícula de 0,9 micrones (μm) o menos, 0,75 micrones (μm) o menos, 0,5 micrones (μm) o menos, 0,4 micrones (μm) o menos, 0,3 micrones (μm) o menos, o 0,2 micrones (μm) o menos, y una primera temperatura de fusión (T_m) de 330 °C o menos, 329 °C o menos, 328 °C o menos, 327 °C o menos, 326 °C o menos, y 325 °C o menos.

La presente invención también proporciona un método para formar una dispersión de fluoropolímero mezclado, que incluye la etapa de mezclar los componentes anteriores. Se puede obtener un polvo de fluoropolímero a partir de la composición de fluoropolímero mezclado secando la composición mezclada y, en particular, liofilizando la composición mezclada. Se puede formar un recubrimiento aplicando la composición de fluoropolímero mezclado al sustrato y curando con calor la composición de fluoropolímero mezclado.

En otra forma de la misma, la presente invención proporciona un método para formar una composición de fluoropolímero mezclada, que incluye las etapas de proporcionar una primera dispersión líquida de partículas de politetrafluoroetileno (PTFE) que tienen una primera temperatura de fusión (T_m) de 332 °C o menos y una media tamaño de partícula de 1,0 micrón o menos; proporcionar una segunda dispersión líquida de partículas de un fluoropolímero procesable por fusión (MPF) que tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrón o menos; y mezclando la primera y la segunda dispersión juntas.

El método puede incluir la etapa adicional de secar la composición de fluoropolímeros mezclados para formar un polvo y, en particular, liofilizar la composición de fluoropolímeros mezclados. El método también puede incluir las etapas adicionales de aplicar la composición de fluoropolímeros mezclados a un sustrato; y curar térmicamente la composición de fluoropolímeros mezclados.

Breve descripción de las figuras

Los rasgos y ventajas de esta invención mencionadas anteriormente y otras, y la forma de obtenerlas, serán más evidentes y la propia invención se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción de una realización de la invención tomada junto con las figuras acompañantes, en las que:

Las Figuras 1-11 corresponden al Ejemplo 1, en las que:

La Figura 1 es un gráfico de la primera ΔH de fusión normalizada, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 2 es un gráfico de la primera ΔH de fusión de la fase de MFA, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 3 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión normalizada, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 4 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión normalizada de la fase de MFA, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 5 es un gráfico del segundo punto de fusión de la fase de MFA, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 6 es un gráfico de la ΔH de fusión para la fase de MFA, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 7 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión para la fase de MFA, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 8 es un gráfico de la temperatura de fusión de la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 9 es un gráfico del segundo punto de fusión de la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

La Figura 10 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA; y

La Figura 11 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión normalizada para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MFA;

Las Figuras 12-19 corresponden al Ejemplo 2, en las que:

La Figura 12 es un gráfico del punto de fusión de la fusión para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

La Figura 13 es un gráfico del segundo punto de fusión para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

La Figura 14 es un gráfico del punto de fusión de la fusión para la fase de FEP, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

La Figura 15 es un gráfico del segundo punto de fusión para la fase de FEP, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

La Figura 16 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

La Figura 17 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión normalizada, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

y la Figura 18 es un gráfico del primer punto de fusión de la fase de FEP, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

La Figura 19 es un gráfico del primer punto de fusión de la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de FEP;

Las Figuras 20-26B corresponden al Ejemplo 3, en las que:

La Figura 20 es un gráfico de la temperatura de fusión, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de PFA;

La Figura 21 es un gráfico del segundo punto de fusión, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de PFA;

La Figura 22 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada para la fase de PFA, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de PFA;

La Figura 23 es un gráfico de la ΔH de fusión para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a

la concentración de PFA;

La Figura 24 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de PFA;

La Figura 25 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión normalizada para la fase de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de PFA;

La Figura 26A es una ilustración de los resultados de ensayo de grabado con ácido de las películas mezcladas de PFA/LPTFE del Ejemplo 3; y

La Figura 26B es un gráfico de los ángulos de contacto de agua en las películas mezcladas de PFA/LPTFE del Ejemplo 3;

Las Figuras 27-34 corresponden al Ejemplo 4, en las que:

La Figura 27 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión normalizada de pico para diversos MPF, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

La Figura 28 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada de pico para diversos MPF, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

La Figura 29 es un gráfico de la segunda ΔH de fusión de LPTFE en normalizada de pico para diversos MPF, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

La Figura 30 es un gráfico de la ΔH de fusión de LPTFE en normalizada de pico para diversos MPF, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

La Figura 31 es un gráfico del segundo punto de fusión de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

La Figura 32 es un gráfico de la temperatura de fusión de LPTFE, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

La Figura 33 es un gráfico del segundo punto de fusión para la fase de MPF, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF; y

La Figura 34 es un gráfico del punto de fusión de la fusión para la fase de MPF, obtenido a partir de datos de DSC, frente a la concentración de MPF;

Las Figuras 35-37 corresponden al Ejemplo 5, en las que:

La Figura 35 es una traza de DSC para la de MFA del Ejemplo 5;

La Figura 36 es una traza de DSC para la de LPTFE del Ejemplo 5; y

La Figura 37 es una traza de DSC para la de mezcla de MFA/LPTFE del Ejemplo 5;

La Figura 38 ilustra la disposición de sujeción en el Ejemplo 6;

Las Figuras 39 y 40 ilustran los resultados del ensayo de resistencia a las manchas del Ejemplo 7;

Las Figuras 41-47 corresponden al Ejemplo 8, en las que:

La Figura 41 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada de PFA frente a la fracción de PFA;

La Figura 42 es un gráfico del ángulo de contacto frente a la fracción de PFA;

La Figura 43 es un gráfico de "Dif. de AC" frente a la fracción de PFA;

La Figura 44 es un gráfico del índice de resistencia frente a ácidos frente a la fracción de PFA;

La Figura 45 es un gráfico del punto de fusión de la fusión de PFA frente a la fracción de PFA;

La Figura 46 es un gráfico del segundo punto de fusión de PFA frente a la fracción de PFA; y

La Figura 47 es una representación de contorno del índice de resistencia frente a ácidos superpuesto sobre una representación de las horas de ácido frente a la fracción de PFA;

Las Figuras 48-54 corresponden al Ejemplo 9, en las que:

La Figura 48 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada de FEP frente a la fracción de FEP;

La Figura 49 es un gráfico del ángulo de contacto frente a la fracción de FEP;

La Figura 50 es un gráfico de "Dif. de AC" frente a la fracción de FEP;

La Figura 51 es un gráfico del índice de resistencia frente a ácidos frente a la fracción de FEP;

La Figura 52 es un gráfico del punto de fusión de la fusión de FEP frente a la fracción de FEP;

La Figura 53 es un gráfico del segundo punto de fusión de FEP frente a la fracción de FEP; y

La Figura 54 es una representación de contorno del índice de resistencia frente a ácidos superpuesto sobre una representación de las horas de ácido frente a la fracción de FEP;

Las Figuras 55-61 corresponden al Ejemplo 10, en las que:

La Figura 55 es un gráfico de la ΔH de fusión normalizada de MFA frente a la fracción de MFA;

La Figura 56 es un gráfico del ángulo de contacto frente a la fracción de MFA;

La Figura 57 es un gráfico de "Dif. de AC" frente a la fracción de MFA;

La Figura 58 es un gráfico del índice de resistencia frente a ácidos frente a la fracción de MFA;

La Figura 59 es un gráfico del punto de fusión de la fusión de MFA frente a la fracción de MFA;

La Figura 60 es un gráfico del segundo punto de fusión de MFA frente a la fracción de MFA; y

La Figura 61 es una representación de contorno del índice de resistencia frente a ácidos superpuesto sobre una representación de las horas de ácido frente a la fracción de MFA;

Las Figuras 62-63 corresponden al Ejemplo 11, en las que:

La Figura 62 es un gráfico de la ΔH de fusión 1 frente a la fracción de PFA;

La Figura 63 es un gráfico del ángulo de contacto frente a la fracción de PFA; y

La Figura 64 es un gráfico de Dif. de AC frente a la fracción de PFA.

Las exposiciones a modo de ejemplo que se exponen en el presente documento ilustran realizaciones de la invención, y no se pretende que tales exposiciones a modo de ejemplo limiten el alcance de la invención en modo alguno.

Descripción detallada

La presente invención proporciona composiciones de fluoropolímeros mezclados. En una realización, se mezcla una dispersión líquida de un primer fluoropolímero con una dispersión líquida de un segundo fluoropolímero. El primer fluoropolímero puede ser politetrafluoroetileno (PTFE), tal como un PTFE de bajo peso molecular (LPTFE) que se ha polimerizado a través de un proceso de polimerización en dispersión o en emulsión, y que no se ha aglomerado, irradiado, o degradado térmicamente. El LPTFE puede estar en forma de una dispersión acuosa, que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 1,0 micrones (μm), teniendo el LPTFE una primera temperatura de fusión (T_m) de 332 °C o menos. El segundo fluoropolímero puede ser un fluoropolímero procesable por fusión (MPF), tal como un fluoropolímero procesable por fusión (MPF), tal como oerfluorometilvinil éter (MFA), etilen propileno fluorado (FEP) o perfluoropropilvinil éter (PFA), por ejemplo, en forma de una dispersión acuosa, y que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 1,0 micrones. La mezcla de las dispersiones facilita la interacción del LPTFE y el MPF a un nivel submicrométrico que facilita la mezcla íntima de un modo tal que, cuando se seca la composición de fluoropolímeros mezclados, se forme una estructura cristalina que representa una aleación verdadera de los fluoropolímeros, teniendo unas características de fusión que difieren de las de los fluoropolímeros individuales. La composición de fluoropolímeros mezclados se puede usar para proporcionar un revestimiento que tiene una impermeabilidad mejorada, resistencia a las manchas, resistencia a la abrasión, suavidad y mayores ángulos de contacto.

Se ha descubierto que las presentes composiciones de fluoropolímeros mezclados, tras secado o curado, incluyen dos fases, en concreto, una fase predominantemente de LPTFE y una fase predominantemente de MPF.

Como se muestra en los Ejemplos posteriores, las composiciones de fluoropolímeros mezclados preparadas de acuerdo con la presente invención proporcionan propiedades de barrera mejoradas, como se demuestra mediante la capacidad de las películas fundidas a partir de estas composiciones, preparadas a partir de mezclas que tienen proporciones de componentes que corresponden a los máximos en las entalpías de fusión o refusión de la fase predominantemente de MPF según se mide mediante DSC, para proteger paneles de aluminio del ataque de ácido clorhídrico en comparación con las composiciones que no corresponden a los máximos en las entalpías de fusión o refusión.

Como también se muestra en los Ejemplos posteriores, las composiciones de fluoropolímeros mezclados preparadas de acuerdo con la presente invención también proporcionan una resistencia mejorada a las manchas, como se demuestra mediante sustratos pulverizados en polvo preparados a partir de mezclas de fluoropolímeros en dispersión acuosa liofilizada que tienen proporciones de componentes que corresponden a los máximos en las entalpías de fusión o refusión de la fase predominantemente de MPF, según se mide mediante DSC, en comparación con las composiciones que no corresponden a los máximos en las entalpías de fusión o refusión.

1. Politetrafluoroetileno de bajo peso molecular (LPTFE).

El primer fluoropolímero de las presentes composiciones de fluoropolímeros mezclados puede ser una dispersión líquida de politetrafluoroetileno (PTFE) y, en particular, puede ser una dispersión líquida de un PTFE que tiene un peso molecular bajo (LPTFE) y/o otras propiedades que se discuten con detalle posteriormente.

En una realización, el LPTFE se produce mediante un proceso de polimerización que se conoce bien en la técnica tal 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 promedio de los fluoropolímeros producidos, y/o a través de otros métodos mediante los que se controla el proceso de polimerización para formar una dispersión líquida de partículas polimerizadas directamente de PTFE que tienen bajo peso molecular (LPTFE).

En algunas realizaciones, el LPTFE, después de producirse mediante polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, no se aglomera, se irradia, o se degrada térmicamente después de la misma.

En particular, el LPTFE no se somete a ninguna etapa de aglomeración durante su fabricación, y por lo tanto conserva un pequeño tamaño medio de partícula como se describe posteriormente.

Además, en realizaciones que se describen en el presente documento, el LPTFE no se somete a degradación térmica para reducir su peso molecular.

Aún más, en realizaciones que se describen en el presente documento, el LPTFE tampoco se somete a irradiación, tal como mediante haz de electrones de alta energía, para reducir su peso molecular. En estas realizaciones, las dispersiones de LPTFE no demostrarán espectros y/o no serán inferiores al límite de detección cuando se someten a espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) o de resonancia de espín electrónico (ESR), a diferencia del PTFE irradiado, que demostrará tales espectros y/o tendrá radicales libres detectables de otro modo.

En la mayoría de las realizaciones, la dispersión líquida de LPTFE será una dispersión acuosa, aunque el LPTFE puede estar disperso en otros disolventes y/o se puede realizar una transferencia de fase del LPTFE originalmente en

una fase acuosa a otro disolvente, tal como disolventes orgánicos que incluyen hexano, acetona, o un alcohol.

El LPTFE, cuando se produce como se ha descrito anteriormente, tendrá por lo general un tamaño medio de partícula de 1,0 micrones (μm) o menos, 0,9 micrones (μm) o menos, 0,75 micrones (μm) o menos, 0,5 micrones (μm) o menos, 0,4 micrones (μm) o menos, 0,3 micrones (μm) o menos, o 0,2 micrones (μm) o menos. En algunas realizaciones, el LPTFE puede tener un tamaño medio de partícula tan bajo como 30, 50, 100, o 150 nm, o tan grande como 200, 250, o 350 nm, por ejemplo.

El peso molecular promedio en número (M_n) del LPTFE será por lo general menor de 500.000 y, en la mayoría de las realizaciones, puede ser tan bajo como 10.000 o mayor, 20.000 o mayor, o 25.000 o mayor, o puede ser tan alto como 200.000 o menos, 100.000 o menos, o 70.000 o menos, 60.000 o menos, o 50.000 o menos, por ejemplo.

El LPTFE tendrá una primera temperatura de fusión (T_m), según se determina mediante un método adecuado tal como calorimetría diferencial de barrido (DSC), que es menor o igual que 332 °C. En otras realizaciones, la primera temperatura de fusión del LPTFE puede ser menor o igual que 330 °C, menor o igual que 329 °C, menor o igual que 328 °C, menor o igual que 327 °C, menor o igual que 326 °C, o menor o igual que 325 °C.

El LPTFE se puede proporcionar en forma de una dispersión acuosa que está sin estabilizar o está mínimamente estabilizada. Como se usa en el presente documento, "sin estabilizar" o "mínimamente estabilizada" se refiere a una dispersión acuosa que incluye menos de un 1,0 % en peso de un tensioactivo habitual, tal como un tensioactivo no iónico o un tensioactivo aniónico, basado en el peso de la dispersión acuosa de LPTFE. En algunas realizaciones, la dispersión de LPTFE se puede proporcionar en forma de una dispersión acuosa que tiene menos de un 1,0 % en peso de tensioactivo, menos de un 0,8 % en peso de tensioactivo, menos de un 0,6 % en peso de tensioactivo, o incluso menos de un 0,5 % en peso de tensioactivo.

El LPTFE estará por lo general en forma de un homopolímero de PTFE de bajo peso molecular. Sin embargo, en otras realizaciones, el LPTFE puede incluir una pequeña cantidad de comonomero modificador, en cuyo caso el PTFE es un copolímero conocido en la técnica como "PTFE modificado" o "PTFE modificado con trazas". Algunos ejemplos del comonomero modificador incluyen perfluoropropilvinil éter (PPVE), otros modificadores, tales como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluorobutiletileno (PFBE), u otros perfluoroalquilvinil éteres, tales como perfluorometilvinil éter (PMVE) o perfluoroetilvinil éter (PEVE). El comonomero modificador estará por lo general en una cantidad de menos del 0,1 % en peso, por ejemplo, con respecto al PTFE.

Las dispersiones de LPTFE adecuadas incluyen SFN-D, disponible en Chenguang R.I.C.I, Chengdu, 610036 R. P. de China, así como TE3877N, disponible en DuPont. Estos fluoropolímeros tienen las características que se exponen en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

<u>Características de politetrafluoroetilenos de bajo peso molecular (LPTFE) a modo de ejemplo</u>					
LPTFE	Contenido de sólidos (% en peso)	Peso molecular (M_n)	Tamaño medio de partícula (μm)	Tensioactivo (% en peso, basado en el peso de LPTFE) (tipo)	Primera temperatura de fusión (DSC) (°C)
SFN-D	25	10.000 - 20.000	0,19	< 1,0 % (sin estabilizar)	Por lo general entre 324,5 y 326
TE3877N	60	--	0,2	6 % (no iónico)	327,63

Los expertos en la materia entenderán que las dispersiones de LPTFE descritas anteriormente, que se proporcionan en forma de dispersiones acuosas que se obtienen a través de un proceso controlado de polimerización en dispersión o en emulsión para producir LPTFE polimerizado directamente que no se somete después del mismo a aglomeración, degradación térmica, o irradiación, son distintas de otros materiales de PTFE que están disponibles en el mercado.

En primer lugar, las presentes dispersiones de LPTFE son distintas del PTFE que se produce mediante el proceso de polimerización conocido en la técnica como polimerización granular o en suspensión, que produce el PTFE conocido en la técnica como polvo del PTFE granular o polvo de moldeado del PTFE granular. Las resinas de PTFE granulares tendrán por lo general un alto peso molecular, tal como un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 1.000.000 o más y una primera temperatura de fusión (T_m) mayor de 332 °C, por lo general mucho mayor de 332 °C. La resina de PTFE granular se proporciona por lo general en forma de polvo sólido que incluye partículas que tienen un tamaño medio de partícula de varios micrones, por lo general de 10 a 700 micrones (μm). Estas resinas también se pueden proporcionar en forma de resinas de corte fino que tienen un tamaño medio de partícula de 20 a 40 micrones (μm), por ejemplo.

Además, las presentes dispersiones de LPTFE son distintas de los materiales de peso molecular inferior preparados a partir de resinas de PTFE granulares de alto peso molecular que se han degradado mediante irradiación o

degradación térmica para formar los materiales de bajo peso molecular conocidos como micropolvos de PTFE granulares, que tienen por lo general un tamaño de partícula que varía entre 2 y 20 micrones (μm). Algunos ejemplos de micropolvos de PTFE granulares incluyen las resinas Zonyl® MP1200, MP1300, y MP1400, disponibles en DuPont (Zonyl® es una marca comercial registrada de E.I. du Pont of Nemours & Co.).

En segundo lugar, las presentes dispersiones de LPTFE también son distintas de las dispersiones de PTFE de alto peso molecular preparadas a partir de polimerización en dispersión o en emulsión llevada a cabo sin agentes de transferencia de cadena que polimerizan de ese modo un PTFE de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 1.000.000 o más, y una primera temperatura de fusión (T_m) mayor de 332 °C, por lo general mucho mayor de 332 °C. Estas dispersiones de PTFE de alto peso molecular están estabilizadas por lo general con un tensioactivo habitual presente en una cantidad mayor de un 1,0 % en peso, por lo general mucho mayor de un 1,0 % en peso.

Además, las presentes dispersiones de LPTFE también son distintas de las dispersiones de PTFE de alto peso molecular que se producen a través de polimerización en dispersión o en emulsión y que después de la misma se coagulan o aglomeran. Además, las presentes dispersiones de LPTFE son distintas de las dispersiones de PTFE de alto peso molecular que se producen a través de polimerización en dispersión o en emulsión y que después de la misma se coagulan o aglomeran, y después se someten a degradación térmica o irradiación para formar polvos de PTFE de bajo peso molecular, conocidos en la técnica como micropolvos de PTFE, que se proporcionan en forma de polvos sólidos que tienen un tamaño de partícula entre 2 y 20 micrones (μm), tal como para uso en extrusión y otras aplicaciones. Algunos ejemplos de micropolvos de PTFE incluyen las resinas Zonyl® MP1000, MP1100, MP1500 y MP1600, disponibles en DuPont (Zonyl® es una marca comercial registrada de E.I. du Pont of Nemours & Co.).

En tercer lugar, las presentes dispersiones de LPTFE también son distintas de los micropolvos de LPTFE que se polimerizan a través de polimerización en dispersión o en emulsión en presencia de agentes de transferencia de cadena, y después se aglomeran para formar micropolvos de PTFE que tienen un tamaño medio de partícula entre 2 y 20 micrones (μm), por ejemplo.

2. Fluoropolímeros procesables por fusión (MPF).

El segundo fluoropolímero puede ser una dispersión líquida de un fluoropolímero procesable por fusión (MPF), tal como por ejemplo, perfluorometilvinil éter (MFA), perfluoroetilvinil éter (EFA), etilen propilen fluorado (FEP) o perfluoropropilvinil éter (PFA).

De forma similar al LPTFE discutido anteriormente, el MPF se puede producir mediante un proceso de polimerización que se conoce 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 promedio de los fluoropolímeros producidos, y/o a través de otros métodos mediante los que se controla el proceso de polimerización para formar una dispersión líquida de partículas polimerizadas directamente de MPF.

En la mayoría de las realizaciones, el MPF, después de producirse mediante polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, no se aglomera, se irradia, o se degrada térmicamente después de la misma. En particular, el MPF no se habrá sometido a ninguna etapa de aglomeración durante su fabricación, y por lo tanto conserva un pequeño tamaño medio de partícula como se describe posteriormente.

En la mayoría de las realizaciones, la dispersión líquida de MPF será una dispersión acuosa, aunque el MPF puede estar disperso en otros disolventes y/o se puede realizar una transferencia de fase del MPF originalmente en una fase acuosa a otro disolvente, tal como disolventes orgánicos que incluyen hexano, acetona o un alcohol.

El MPF, cuando se produce como se ha descrito anteriormente, tendrá por lo general un tamaño medio de partícula de 1,0 micrones (μm) o menos, 0,9 micrones (μm) o menos, 0,75 micrones (μm) o menos, 0,5 micrones (μm) o menos, 0,4 micrones (μm) o menos, 0,3 micrones (μm) o menos, o 0,2 micrones (μm) o menos. En particular, el MPF puede tener un tamaño medio de partícula tan bajo como 30, 50, 100 o 150 nm, o tan alto como 200, 250 o 350 nm, por ejemplo.

El MPF también se puede proporcionar en forma de una dispersión acuosa que está sin estabilizar o está mínimamente estabilizada. Como se usa en el presente documento, "sin estabilizar" o "mínimamente estabilizada" se refiere a una dispersión acuosa que incluye menos de un 1,0 % en peso de un tensioactivo habitual, 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 proporcionar en forma de una dispersión acuosa que tiene menos de un 1,0 % en peso de tensioactivo, menos de un 0,8 % en peso de tensioactivo, menos de un 0,6 % en peso de tensioactivo, o incluso menos de un 0,5 % en peso de tensioactivo.

Por lo general, el caudal de fusión (MFR) del MPF será mayor de 4 g/10 min, según se determina mediante la norma ASTM D1238.

También, el MPF tendrá por lo general un contenido de comonomero, es decir, un contenido de uno o más monómeros distintos de tetrafluoroetileno (TFE), de aproximadamente un 3,0 % en peso o mayor, tal como un 4,0 % en peso o mayor, un 4,5 % en peso o mayor, un 5,0 % en peso o mayor, un 5,5 % en peso o mayor o un 6,0 % en peso o mayor.

- 5 Algunas dispersiones de MPF adecuadas incluyen TE7224 (PFA), disponible en DuPont, 6900Z (PFA), disponible en Dyneon LLC, TE9568 (FEP), disponible en DuPont, Neoflon ND-110 (FEP), disponible en Daikin y Hyflon XPH 6202-1 (MFA), disponible en Solvay. Estas dispersiones de MPF tienen las características que se exponen en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2

Características de fluoropolímeros procesables por fusión (MPF) a modo de ejemplo				
MPF (tipo)	Contenido de sólidos (% en peso)	Tamaño medio de partícula (µm)	Caudal de fusión (MFR) (g/ 10 min)	Primera temperatura de fusión (DSC) (°C)
DuPont TE7224 (PFA)	58,6	0,26	2,4	313,0 (hombro)
Dyneon 6900Z (PFA)	49,4	0,31	19,4	310,25
DuPont TE9568 (FEP)	55,6	0,17	11,9	257,84
Daikin Neoflon ND-110 (FEP)	56,5	0,16	--	232,83
Solvay Hyflon XPH 6202-1 (MFA)	27,2	0,28	4,5	306,31 (hombro a 287,29)

3. Composiciones de fluoropolímeros mezclados

Para formar las composiciones de fluoropolímeros mezclados de la presente invención, se mezclan conjuntamente una dispersión líquida de LPTFE y una dispersión líquida de MPF. Cuando se usan dispersiones líquidas, las dispersiones pueden tener contenidos de sólidos variables, y el experto habitual en la materia reconocerá que los pesos moleculares de las dispersiones líquidas de LPTFE y MPF se pueden seleccionar basándose en los contenidos de sólidos de las dispersiones y la proporción relativa de porcentaje en peso deseada que se desea en las composiciones mezcladas en resultantes.

De forma notable, debido a que se proporcionan el LPTFE y el MPF en forma de dispersiones líquidas que tienen los pequeños tamaños medios de partícula expuestos anteriormente, tras la mezcla las dispersiones, las partículas del LPTFE y el MPF se ponen en contacto entre sí a nivel submicrométrico, por ejemplo, antes de las etapas de procesamiento posteriores en las que las dispersiones se secan o se mezclan. Como se ha discutido anteriormente, el LPTFE y el MPF no se aglomeran antes de la mezcla, de modo que se piensa que la interacción submicrométrica del LPTFE y el MPF facilitan la formación de la forma altamente cristalina de la mezcla de fluoropolímeros seca o curada que se cree que es importante para conseguir los resultados beneficiosos que se obtienen con las presentes composiciones mezcladas.

En particular, se piensa que las composiciones de fluoropolímeros mezclados de la presente invención, y la forma en que se mezclan las mismas, dan como resultado un mejor empaquetamiento del LPTFE y el MPF en la fase cristalina de MPF. Como se discute posteriormente en los Ejemplos, en una realización, el empaquetamiento óptimo de los cristales para cualquier LPTFE o MPF se puede determinar encontrando el punto de fusión máximo del pico de refusión y/o el calor de fusión normalizado máximo/2ª fusión para la fase de MPF de los dos componentes a examen mediante DSC. Además, como también se discute posteriormente en los Ejemplos, las composiciones asociadas a estos máximos también corresponden a picos en los datos del ángulo de contacto y la resistencia al grabado con ácidos de estos materiales.

Las proporciones relativas, las fracciones, o los porcentajes en peso del LPTFE y el MPF en las composiciones de fluoropolímeros mezclados que se describen en el presente documento se basan en el peso total de los fluoropolímeros de LPTFE y MF que, excluyendo otros fluoropolímeros distintos de LPTFE y MF que así como componentes que no son fluoropolímeros que puedan estar presentes, tales como agua u otros disolventes, tensioactivos, pigmentos, cargas, y otros aditivos.

El LPTFE puede comprender tan poco como un 5 % en peso, un 10 % en peso, o un 15 % en peso, o tanto como un 85 % en peso, un 90 % en peso, o un 95 % en peso en peso de la composición mezclada. En una realización, el LPTFE puede comprender entre un 40 % en peso y un 60 % en peso de la composición mezclada, tal como un 50 % en peso de la composición mezclada. El MPF puede comprender tanto como un 85 % en peso, un 90 % en peso, o un 95 % en peso, o tan poco como un 5 % en peso, un 10 % en peso, o un 15 % en peso de la composición mezclada. En una realización, el MPF puede comprender entre un 40 % en peso y un 60 % en peso de la composición mezclada,

tal como un 50 % en peso de la composición mezclada.

Lo que sigue a continuación son intervalos de contenido a modo de ejemplo de los fluoropolímeros de MPF y LPTFE en las mezclas de la presente invención que se ha descubierto que, como será evidente posteriormente a partir de los Ejemplos, realizan las características beneficiosas de la presente invención. Los intervalos de contenido que se exponen posteriormente son inclusive de todos los valores enteros intermedios.

Las mezclas de LPTFE y MFA pueden incluir, del 35 % en peso al 90 % en peso de MFA y del 10 % en peso al 65 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 45 % en peso al 76 % en peso de MFA y del 24 % en peso al 65 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 56 % en peso al 76 % en peso de MFA y del 24 % en peso al 44 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 63 % en peso al 70 % en peso de MFA y del 30 % en peso al 37 % en peso de LPTFE. En una realización adicional, tales mezclas pueden incluir el 67 % en peso de MFA y el 33 % en peso de LPTFE.

Las mezclas de LPTFE y FEP pueden incluir, en una realización, del 25 % en peso al 90 % en peso de FEP y del 10 % en peso al 75 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 35 % en peso al 90 % en peso de FEP y del 10 % en peso al 65 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 35 % en peso al 55 % en peso de FEP y del 45 % en peso al 65 % en peso de LPTFE, o del 60 % en peso al 90 % en peso de FEP y del 10 % en peso al 40 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 40 % en peso al 50 % en peso de FEP y del 50 % en peso al 60 % en peso de LPTFE, o del 75 % en peso al 85 % en peso de FEP y del 15 % en peso al 25 % en peso de LPTFE. En una realización adicional, tales mezclas pueden incluir el 50 % en peso de FEP y el 50 % en peso de LPTFE o el 75 % en peso de FEP y el 25 % en peso de LPTFE.

Las mezclas de LPTFE y PFA pueden incluir, en una realización, del 37 % en peso al 80 % en peso de PFA y del 20 % en peso al 63 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 37 % en peso al 65 % en peso de PFA y del 35 % en peso al 63 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 43 % en peso al 63 % en peso de PFA y del 37 % en peso al 57 % en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir del 50 % en peso al 60 % en peso de PFA y del 40 % en peso al 50 % en peso de LPTFE. En una realización adicional, tales mezclas pueden incluir el 53 % en peso de PFA y el 47 % en peso de LPTFE.

Las dispersiones acuosas del primero y el segundo fluoropolímeros se pueden mezclar con agitación lenta, por ejemplo, o mediante otro método de baja o media cizalladura que minimice el potencial de aglomeración, coagulación, o fibrilación de las partículas de fluoropolímeros.

Las composiciones de fluoropolímeros mezclados se pueden usar en forma de una dispersión mezclada, tal como parte de un sistema de revestimiento húmedo que se aplica a un sustrato y se cura posteriormente, tal como mediante curado térmico, para formar un revestimiento de película. Las composiciones de fluoropolímeros mezclados pueden comprender por sí mismas el revestimiento o la película, o pueden ser un componente de un sistema de revestimiento formulado más completo que incluye otros componentes. También, las composiciones de fluoropolímeros mezclados pueden ser por sí mismas, o pueden ser un componente de, un revestimiento de imprimación que se aplica directamente a la superficie de un sustrato, y/o pueden ser por sí mismas, o pueden ser un componente de, un revestimiento superior que se aplica sobre un revestimiento de imprimación.

Por lo general, las composiciones de fluoropolímeros mezclados se curarán térmicamente, pero también se puede secar, tal como mediante evaporación de agua, liofilización, o secado por pulverización, por ejemplo, para formar polvos mezclados. Los fluoropolímeros mezclados se pueden usar en forma de polvos y/o se pueden conformar en microgránulos sólidos que se pueden usar para fabricar artículos extruidos tales como alambre, cable, revestimientos para mangueras de combustible u otras tuberías, y artículos moldeables por inyección.

Las composiciones de fluoropolímeros mezclados también pueden incluir componentes o aditivos auxiliares, tales como cargas, aditivos de refuerzo, pigmentos y formadores de película, si se desea, dependiendo de la aplicación de uso final de las composiciones de fluoropolímeros mezclados.

4. Liofilización de las composiciones de fluoropolímeros mezclados

En el secado de una dispersión de fluoropolímeros mezclados preparada de acuerdo con la presente invención usando liofilización, la dispersión mezclada se congela en un congelador a una temperatura inferior a 0 °C, tal como a una temperatura en intervalo de -60 °C a -20 °C. Por lo general, la congelación se debería completar de 6 h a 24 h. La dispersión acuosa mezclada se puede verter, añadir en porciones o transferir de otro modo a una bandeja antes de la congelación, y después se coloca la bandeja en el congelador y se congela en la bandeja.

Las dispersiones de fluoropolímeros pueden ser acuosas, con o sin tensioactivo y con o sin disolventes puente (disolventes orgánicos usados para ayudar a la dispersión/solvatación de la resina adicional). Si se usan disolventes puente, debería ser a una concentración lo suficientemente baja y deberían tener unos puntos de ebullición lo suficientemente altos para que no se inhiba la congelación.

Después, se lleva a cabo una sublimación, tal como mediante el uso de presión subatmosférica o vacío. El uso de una presión reducida causa la sublimación del vehículo desde un estado congelado directamente a un estado gaseoso, evitando la transición de sólido a líquido y de líquido a gas. La presión reducida se puede crear por medio de una bomba de vacío, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 atm a 0,99 atm, o de 0,04 atm a 0,08 atm. Por lo general, la sublimación se debería completar en 12 h a 48 h.

La liofilización se puede llevar a cabo a una temperatura que en la práctica está por debajo de la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero. La temperatura de transición vítrea, T_g , de un polímero es la temperatura a la que cambia de una forma vítrea a una forma gomosa. El valor de T_g medido dependerá del peso molecular del polímero, su historia térmica y edad, y de la proporción de calentamiento y enfriamiento. Los valores habituales son MFA aproximadamente 75 °C, PFA aproximadamente 75 °C, FEP aproximadamente -208 °C, PVDF aproximadamente -45 °C. También, se puede controlar la temperatura para ayudar al proceso de sublimación y evitar la fusión del líquido portador. Es una coincidencia beneficiosa que estos controles también mantengan las temperaturas por debajo de los valores de T_g para algunos de los materiales enumerados. De ese modo, el método se puede llevar a cabo a temperatura ambiente. Alternativamente, el método se puede llevar a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente, con el fin de reducir el tiempo que tarda en completarse el proceso.

La composición de fluoropolímeros mezclados se puede tratar después de que se produzca la sublimación o en cualquier punto durante el proceso de la presente invención. Tales modificaciones pueden incluir molienda o irradiación de la composición de fluoropolímeros. La irradiación de la composición de fluoropolímeros se debería llevar a cabo generalmente después de la molienda para ayudar en el control del tamaño de partícula. La molienda ajusta la distribución del tamaño de partícula de la composición de fluoropolímeros, por ejemplo, reduciendo el tamaño medio de partícula para producir un polvo más fino. Por lo general, la molienda se llevaría a cabo convencionalmente en un molino de púas o de inyección.

Cuando el método comprende además irradiación de las partículas de fluoropolímero modificadas, esta se llevaría a cabo por lo general en el polvo, pero alternativamente en la dispersión. La irradiación ajusta las características de fusión del fluoropolímero modificado, por ejemplo para disminuir las temperaturas de fusión/temperaturas de transición vítrea y aumentar el caudal de fusión. La irradiación de dispersiones de fluoropolímero se discute en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.220.483.

El método de liofilización no da como resultado una aglomeración estrecha de las partículas, sino que en su lugar produce un polvo fino, que es adecuado para su uso en extrusión, técnicas convencionales de aplicación de polvo por pulverización o para redispersión en medios acuosos u orgánicos. El polvo desmenuzable se puede descomponer fácilmente para la modificación del tamaño de partícula. El método se puede llevar a cabo a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del fluoropolímero, a diferencia de los procesos conocidos que implican secado por pulverización y coagulación, que requieren temperaturas bastante mayores de 100 °C. El uso de la temperatura ambiente permite una mayor eficacia de energía, mientras que el uso de temperaturas que son superiores a la temperatura ambiente, pero inferiores a temperatura de transición vítrea, se puede usar para aumentar la velocidad a la que transcurre la sublimación. También se pueden usar temperaturas superiores a la temperatura ambiente para ayudar al secado secundario, para expulsar cualquier traza del vehículo líquido remanente.

El método de liofilización se puede usar para preparar un material en polvo de fluoropolímero modificado tanto si el fluoropolímero tiende a ser fibrilable como si no es fibrilable. Un polímero fibrilable es el que forma fibras cuando se expone a una fuerza de cizalladura. Los métodos conocidos, que implican secado por pulverización y coagulación, exponen ambos las partículas de fluoropolímero sólidas a fuerzas de cizalladura, pudiendo dar como resultado la producción de un material intratable. La presente invención no implica fuerzas de cizalladura en ninguna etapa y por lo tanto es adecuada para su uso con un fluoropolímero fibrilable. El método se puede usar para preparar un material en polvo de fluoropolímero modificado a partir de una suspensión bombeable o no bombeable de las partículas de fluoropolímeros sólidas en un vehículo líquido. La dispersión puede no ser bombeable debido a viscosidad elevada o sensibilidad a la cizalladura. El método no implica ninguna etapa en la que la suspensión se deba bombear. En su lugar, la dispersión se puede verter o añadir en porciones a la bandeja para la congelación, y el bloque sólido congelado se puede transferir a la cámara de vacío.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos no limitantes ilustran diversos rasgos y características de la presente invención, que no debe interpretarse como limitada a la misma. En los Ejemplos y en cualquier otro lugar en el presente documento, los porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

Varias de las Figuras del presente documento se prepararon originalmente en color, e incluyen caracteres de color variable para representar puntos de datos asociados a diferentes tipos o calidades de materiales de LPTFE y/o MPF que se sometieron a ensayo, con el fin de distinguir los datos asociados a los diferentes tipos o calidades de tales materiales. Ahora en el presente documento, las Figuras se presentan en blanco y negro para ilustrar principalmente las tendencias de los datos basándose en la recogida de puntos de datos, y sin la necesidad de asociar los diversos caracteres o puntos de datos a los tipos o calidades particulares de materiales de LPTFE y/o MPF que se usaron.

Introducción a los Ejemplos 1-5

Los Ejemplos 1-3 presentan tres conjuntos de datos para mezclas de LPTFE (SFN-D, Chenguang) con cada uno de PFA (PFA TE7224 de du Pont, lote n.º 0804330005, sólidos = 58,6 %) (Ejemplo 1); FEP (dispersión de FEP de DuPont FEP, lote n.º 080333032, sólidos = 55,6 %) (Ejemplo 2); y PFA (MFA XPH 6202-1 de Solvay Hyflon, lote n.º Lab, sólidos = 27,2 %) (Ejemplo 3). Los datos presentados se obtuvieron usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, en la mayoría de los casos, los puntos de datos individuales de las Figuras se tomaron cada uno a partir de curvas de DSC.

En los Ejemplos 1-3, "normalizado" significa datos que están normalizados para la fracción del componente dado en la mezcla original, es decir, para la fase de SFN-D los datos de SFN-D normalizados se dan mediante $\{\text{datos de SFN-D}\}/(1 - [\text{MPF}])$.

La preparación de las composiciones de fluoropolímeros mezclados para los ejemplos 1-4 se perfila como sigue a continuación. Se mezclan las cantidades dadas de dispersiones de fluoropolímeros acuosas en atmósfera de aire en una mezcladora durante 30 minutos para asegurar una mezcla homogénea de las dispersiones. La mezcla se mezcla en condiciones de baja a media cizalladura para evitar la coagulación de la dispersión mezclada. Se usa un cuentagotas de plástico para colocar un peso conocido de la dispersión mezclada mixta en una cubeta de secado pesada previamente. La dispersión se evapora rápidamente a 100 °C en un horno durante 30 minutos, y el polvo residual se seca después a 200 °C durante un periodo adicional de 30 minutos. Después de que el polvo seco se enfríe a la temperatura ambiente, el polvo se pesa y se calcula el % en peso de sólidos en la dispersión mezclada. Después el polvo de fluoropolímeros mezclados está listo para análisis por DSC.

Para el análisis por DSC, se colocan 10 mg (+/- 1 mg) del polvo secado en un portamuestras de DSC de aluminio, y el portamuestras se cierra herméticamente con una tapa convencional. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento de DSC son como siguen a continuación: (1) rampa de 15,0 °C/min a 400 °C; (2) isoterma durante 1,00 min; (3) rampa de 15,0 °C/min a 135 °C; (4) isoterma durante 1,00 min; (5) rampa de 15,0 °C/min a 400 °C; y (6) enfriamiento con aire.

Los picos de fusión se obtienen durante el proceso de calentamiento en rampa (1). Los picos de cristalización se obtienen en el proceso de enfriamiento (3). Los segundos picos de fusión se obtienen en el proceso de calentamiento (5).

Ejemplo 1Mezclas de MFA/LPTFE

Se obtuvieron muestras de mezclas de MFA/SFN-D a partir de una diversidad de fuentes incluyendo polvos formados por liofilización, dispersiones mezcladas secas, y películas secas raspadas. La forma inicial de la mezcla no influyó en las observaciones.

La observación principal realizada en la DSC para estos materiales es el hecho de que existe un máximo en los picos de refusión y fusión para la fase de MFA que también corresponde a un máximo en los puntos de fusión observados. Estos máximos se producen para una composición conocida que da los efectos beneficiosos de la presente invención (es decir, para aproximadamente un 65 %-75 % de [MFA]; véase las Figuras 1-5) y se cree que es característico de ella. En estas composiciones, la fase de SFN-D también produce mayores entalpías de fusión con respecto al SFN-D puro aunque, sin embargo, en este caso los puntos de fusión son inferiores (Figuras 8-11). Parece que ambas fases experimentan un aumento de la cristalinidad en estas condiciones y en el caso de la fase de MFA parece que puede estar asociada a cristales más densos. En otras palabras, las composiciones de ambas fases parecen ser más cristalinas. Esto mejorará indudablemente la resistencia a la permeabilidad y también se espera que disminuya la energía superficial (reducción de manchado, etc.).

Cuando se ajustan todos los datos de MFA, existe un máximo en el pico de refusión de la fase de MFA tanto para el área de pico (calor de fusión) como para el punto de fusión para aproximadamente un 70 % de MFA que corresponde a las propiedades deseadas. Los datos del calor de fusión parecen desplazar este pico a un contenido de MFA ligeramente inferior. Esto se puede deber a la mezcla incompleta del primero y el segundo fluoropolímeros en el primer punto de fusión, pero se puede deber con mayor probabilidad a un desplazamiento aparente en el punto de fusión cuando la muestra se calienta frente a se enfría.

Los datos no normalizados se muestran en las Figuras 6-9 y muestran el mismo máximo en la curva de ΔH de la 2ª fusión.

Considerando las Figuras 1-4 y las Figuras 9-10 se puede observar que tanto la fase de LPTFE como la fase de MFA experimentan un aumento de la cristalinidad para composiciones entre un 65-75 % de MFA.

Ejemplo 2

Mezclas de FEP/LPTFE

- 5 Con respecto al FEP, parece que podría haber numerosos picos en las curvas de entalpía de fusión y fusión de la fase de FEP, para aproximadamente un 40 % y para aproximadamente un 80 % de [FEP]. De forma similar, también hay aparentemente 2 picos en la fase de SFN-D, pero estos se producen para composiciones ligeramente diferentes, es decir, para aproximadamente un 35 % y para aproximadamente un 75 % de [FEP] (véase las Figuras 18 y 19).
- 10 Por analogía a las mezclas de MFA del Ejemplo 1, sería razonable suponer que los efectos beneficiosos de la presente invención se pudieran observar para aproximadamente un 40 % de [FEP] y posiblemente para aproximadamente un 80 % de [FEP]. Los diversos puntos de fusión muestran picos en regiones similares como era el caso en el MFA del Ejemplo 1 (Figuras 14, 15, 18 y 19).
- 15 Si se examinan las mezclas de FEP/SFN-D se puede observar que en la segunda temperatura de fusión de la fase de FEP parece existir un máximo para un 70 % de FEP pero hay un pico para un 50 % de [FEP]. También parece haber un pico en la ΔH para la 2ª fusión y en los datos de fusión para un 80-90 % (Figuras 16 y 17).
- 20 También, el punto de fusión de la fase de SFN-D disminuye después de que empiece a aparecer una 2ª fase de FEP (indicada por un marcador + en la Figura 12) en la refusión, pero en el caso de MFA mostrado anteriormente esta disminución se observa antes de que aparezca la segunda fase (Figuras 8). El examen de las entalpías muestra que hay 2 picos tanto en la fase de SFN-D (para un 50 % y un 80 % de FEP) como en la fase de FEP (para un 40 % y al menos un 80 % de FEP) (Figuras 16 y 17). Se podría esperar que las mezclas de un 40-60 % de FEP y un 80-90 % de FEP muestren propiedades de acuerdo con los efectos beneficiosos de la presente invención.

Ejemplo 3

Mezclas de PFA/LPTFE

- 30 Los datos de PFA parecen ser algo más difíciles de analizar debido a dificultades en la resolución de algunos picos que están claramente superpuestos, especialmente para los picos de refusión. No obstante, la curva de entalpía de fusión exhibe un pico en los datos para aproximadamente un 50 % de PFA así como también indica el potencial de un pico adicional para aprox. un 80 % (véase las Figuras 21 y 23).
- 35 Se realizó una observación de nota cuando las películas se fundieron a partir de las mezclas de PFA/SFN-D de dispersión sobre placas de Al y se grabaron con ácido con HCl concentrado. Fue perfectamente evidente que las mezclas de un 50 % y un 60 % de PFA no revelaron mucha penetración, si la hubo, mientras que las demás composiciones mostraron una penetración considerable en la superficie (véase la Figura 26A). Los presentes inventores tienen la hipótesis de que esta es una evidencia clara e inequívoca de que, como habían anticipado, los
- 40 picos de las curvas de entalpía de fusión/fusión se producen para composiciones asociadas a los efectos beneficiosos de la presente invención, que en este caso se demuestra mediante permeabilidad reducida. Esta observación se reforzó adicionalmente mediante las mediciones del ángulo de contacto que parece mostrar un valor máximo en un intervalo similar de la composición (Figura 26B).
- 45 Para PFA parece posible que los segundos picos de fase de PFA se produzcan tan cerca de los picos de fusión/fusión de SFN-D primarios que sean difíciles de separar y caracterizar aunque están presentes indicios de estos segundos picos. No obstante, de forma similar tanto a MFA como a FEP, la fase de SFN-D no muestra una reducción en el punto de fusión con aumento de [PFA] que además ofrece razones para creer que los picos de PFA sin caracterizar hasta el momento se encuentran allí, y en el mejor de los casos demuestra que PFA afecta a la fase de SFN-D.
- 50 El calor aparente de fusión y la ΔH de la 2ª fusión para la fase de SFN-D aumenta con el aumento de [PFA] pero esto podría ser engañoso; podría estar causado por el pico de fusión de PFA sin detectar oculto debajo. De hecho, dado que esta mezcla de polímeros es la única que muestra tal aumento en el área de pico de SFN-D normalizada con aumento de [MPF] (al menos por encima de un 50 % de MPF), parece indicar que hay una fase de PFA distinta (oculta para DSC). Sin embargo, el examen adicional de los datos de fusión ha mostrado un pico para aproximadamente un
- 55 50 % de PFA y se han observado las propiedades beneficiosas de la presente invención para esta mezcla.

Ejemplo 4

- 60 Las Figuras 27-34 resumen las diferencias de ubicación, con respecto a las composiciones de la invención, de las curvas de entalpía de fusión y fusión de la fase de MPF indican claramente los máximos para cada MPF (Figuras 27, 28) mientras que la fase correspondiente de SFN-D para PFA y MFA parece estar desplazada en el eje de [MPF] en una cantidad equivalente a la diferencia en [MPF] de los picos de fase de MPF (Figuras 29, 30). Se encuentra un desplazamiento similar para las temperaturas de fusión y de 2ª fusión de SFN-D (Figuras 31, 32).
- 65 El examen de las Figuras 27-34 muestra que las curvas de PFA se desplazan con respecto a las curvas de MFA en

un 10-20 % hacia la [MPF] inferior. Por comparación de las regiones para los efectos beneficiosos de la presente invención entre los Ejemplos 1 y 3 se observa una fuerte correlación. En el PFA, esto se produce para aproximadamente un 50 % de PFA y con MFA para aproximadamente un 70 %. FEP posiblemente muestra también dos regiones, una para aproximadamente un 40 % de FEP y otra posiblemente para > 80 % de FEP.

Ejemplo 5

Mezcla de PTFE/MFA

Se añadió una dispersión acuosa de PTFE SFN-DN estabilizada con un 0,6 % de D6483 (100 % de polisiloxano) en sólidos de PTFE una dispersión de MFA MFA 6202-1 para dar un contenido de sólidos de PTFE:MFA de 25:75. Las dispersiones se mezclaron con agitación lenta. La mezcla se congeló y se liofilizó. El polvo seco resultante se aplicó mediante una pistola de pulverización electrostática sobre una imprimación Xylan 4018/G0916 en un panel de aluminio granallado. El panel se evaporó inmediatamente a 150 °C y se curó a 400 °C durante 20 minutos. El polvo se fundió para formar una película continua.

Ahora se hace referencia a los tres conjuntos de datos de DSC de las Figuras 35-37. Una comparación del desplazamiento del punto de fusión de los polímeros puros (Figura 35 - MFA y Figura 36 - PTFE) con respecto a la aleación (25 de PTFE, 75 de MFA) Figura 37, muestra que los polímeros forman una verdadera aleación y pueden cristalizar conjuntamente.

La mezcla de MFA/PTFE producida mediante este proceso tiene ciertas desventajas. El aumento de la naturaleza cristalina del polímero de MFA se puede demostrar mediante la consideración del calor de fusión en los datos de DSC. El polímero de alta cristalinidad tiene mejores propiedades de barrera. También, el proceso de liofilización produce una mezcla homogénea de PTFE y MFA. La mezcla a nanoescala y la liofilización fijan las partículas de polímero en su lugar; no se produce ninguna macroagregación de componentes de polímero individuales.

Ejemplo 6

Ensayo de cizalladura de vuelta de mezcla de PTFE/MFA

En este Ejemplo, se investigaron las propiedades de liberación de revestimientos preparados con un fluoropolímero de PFA de control y con un fluoropolímero de LPTFE/MFA mezclado de acuerdo con la presente invención. El método de ensayo que se usó para la evaluación fue el de la norma ASTM D 1002 (Método de ensayo estándar para resistencia aparente a la cizalladura de muestras de metal unidas de forma adhesiva con junta de vuelta única mediante carga de tensión (metal a metal)), cuyo método de ensayo se modificó como se discute a continuación.

El fluoropolímero de control fue el polvo de PFA Daikin ACX-31. Se preparó un polvo de fluoropolímeros mezclados experimental por mezcla de una dispersión de MFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, 27,2 % de sólidos) y una dispersión de LPTFE (SFN-D, 25 % de sólidos) seguido de liofilización para dar una proporción de un 75:25 % en peso de MFA:PTFE en el polvo resultante.

Se prepararon paneles de muestra de aluminio granallado y después se trataron con la imprimación de color negro metálica Xylan 80-178/G3435 seguido de evaporación instantánea a 150 °C y se dejó que se enfriaran. Se aplicaron polvos de control y experimentales mediante pulverización electrostática de polvo que después se curaron a 400 °C durante 15 minutos. El tratamiento previo de granallado usado para los paneles revestidos fue un método mejorado, que asegura una superficie revestida consistente que a su vez da como resultado menos dispersión. El uso de paneles revestidos recientemente da una mayor consistencia que la reutilización de los paneles de ensayo.

Las placas de aluminio usadas fueron de 1" (2,54 cm) de ancho x 4" (10,2 cm) de largo. Una placa se revistió y una segunda placa se limpió con disolvente usando etanol. Una mejora del método ensayo fue la preparación cuidadosa de los paneles para el ensayo que asegurara que no hubiera diferencias en el procedimiento entre los dos conjuntos de paneles. Se mezcló adhesivo epoxi PSI-326 (Polymeric Systems Inc.) 1:1 p/p durante aproximadamente 45 segundos y después se aplicó a ambas superficies. El panel de aluminio liso recibió la mayor proporción untándose las placas revestidas hasta que se observó una humectación exterior completa. Se dispersaron perlas de vidrio esféricas de 0,6 mm nominales sobre la placa de aluminio.

El ensayo se llevó a cabo usando adhesivo epoxi PSI 326. Se alinearon parejas de placas y se sujetaron firmemente juntas usando grapas de muelles fuertes como se muestra la Figura 38. El panel revestido y el adhesivo se superpuesto es 1 in². El espesor de la unión del epoxi/adhesivo se ajustó usando perlas de vidrio (0,6 mm). El adhesivo se mezcló a mano y se aplicó a los paneles que después se sujetaron conjuntamente. Los paneles se dejaron en reposo durante 72 horas antes de someterse a ensayo en el tensiómetro de Lloyd. El uso de grapas fue otra mejora al método de ensayo. Una mejora adicional incluye la retirada del exceso de adhesivo inmediatamente sin perjudicar a la unión. Las placas sujetas se dejaron durante 72 horas en reposo antes de someterse a ensayo.

Se tuvieron lo siguiente resultados:

Tabla 3

Fluoropolímero de control	
N.º de panel	Fuerza de separación (N)
1	185
2	235
3	216
4	158

Tabla 4

Fluoropolímero mezclado experimental	
N.º de panel	Fuerza de separación (N)
1	95,1
2	81,3
3	94,0
4	83,0

Como resulta evidente a partir de lo expuesto anteriormente, los revestimientos preparados con el fluoropolímero mezclado experimental presentaron mejores características de liberación que los revestimientos preparados con el fluoropolímero de control, según se evidencia mediante fuerzas de separación aproximadamente un 50 % menores.

Ejemplo 7

Resistencia a las manchas

En este ejemplo, se investigó la resistencia a las manchas de revestimientos preparados con un fluoropolímero de PFA de control y con un fluoropolímero mezclado de LPTFE/MFA preparado de acuerdo con la presente invención.

El fluoropolímero de control fue polvo de PFA Daikin ACX-31. Se preparó un polvo de fluoropolímeros mezclados experimental mediante la mezcla de una dispersión de MFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, 27,2 % de sólidos) y una dispersión de LPTFE (SFN-D, 25 % de sólidos) seguido de liofilización para dar una proporción de un 75: 25 % el peso de MFA: PTFE en el polvo resultante.

Se trataron dos paneles de aluminio con imprimación de color negro metálica Xylan 80-178/G3435 seguido de evaporación instantánea a 150 °C y permitir que se enfriaran. Los polvos de control y experimental se aplicaron mediante pulverización electrostática de polvo y después se curaron a 400 °C durante 10 minutos, específicamente, los paneles se revistieron como se muestra en la Figura 39, con cada panel revestido en su lado izquierdo con un revestimiento de control y en su lado derecho con el revestimiento experimental.

Por referencia a la Figura 39, se dejaron caer seis materiales propensos a formar manchas, incluyendo agua azucarada (A-1), salsa Worcestershire y azúcar (B-1), salsa de barbacoa de miel (C-1), salsa de tomate y azúcar (D-1), salsa de soja y azúcar (E-1), y zumo de naranja (F-1) sobre cada lado de los paneles, y después se cocieron sobre cada uno de los revestimientos de control y experimental a 205 °C durante 30 minutos. Una vez enfriado, después se dio la vuelta a cada panel y se golpeó ligeramente una vez. La mejora en la resistencia a las manchas exhibida por los lados derechos de cada panel que se revistieron con el revestimiento experimental se puede observar a partir de las Figuras 39 y 40, aunque no se observó ninguna mejora para la salsa de soja y azúcar (E-1).

Introducción a los Ejemplos 8-10

Se dan Ejemplos adicionales de mezclas de MPF/LPTFE en los que se consideró un examen más detallado de los datos térmicos, los ángulos de contacto y la resistencia a los ácidos.

Los datos se resumen en la siguiente Tabla 5, en la que las columnas se explican como siguen a continuación:

- "% de MPF" y "% de LPTFE" son las fracciones de los componentes de MPF y LPTFE en peso, es decir, 0,1 es un 10 % en peso.
- "AC" es el ángulo de contacto para una pequeña gota de agua en grados, según se determina usando el sistema de "Análisis de forma de gota" (DSA10), disponible en Kruss GmbH de Hamburgo, Alemania, de acuerdo con la relación de Young.
- "Dif. de AC" es la diferencia en el ángulo de contacto para un componente/mezcla dado a partir de la interpolación lineal de los ángulos de contacto para los componentes puros de MPF y LPTFE, en grados.
- "Pf" se refiere al punto de fusión, en grados C, usando el procedimiento de DSC que se expone posteriormente.
- Escala de calificación de ácidos es una escala de 0,1 - 1 de acuerdo con el procedimiento que se expone posteriormente, donde 1 representa una resistencia excelente frente a los ácidos según se juzga mediante examen fotográfico.

- Las entalpías ("ΔH") son en J/g.

Los Ejemplos 10-12 presentan respectivamente tres conjuntos de datos para mezclas de LPTFE (SFN-D, Chenguang) con cada uno de un primer PFA, denominado en la Tabla 13 posterior "PTFE (A)" (Dyneon PFA6900Z n.º de lote 38C1998X, sólidos = 49,4 %) un segundo PFA, denominado en la Tabla 13 posterior "PTFE (B)" (du Pont PFA TE7224, n.º de lote 0804330005, sólidos = 58,6 %) (Ejemplo 10); FEP (Neoflon FEP ND-110 Dispersion, n.º de lote ND110R86001, sólidos = 56,5 %) (Ejemplo 11); y MFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, n.º de lote Lab, sólidos = 27,2 %) (Ejemplo 12).

Los datos presentados se obtuvieron usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y en la mayoría de los casos los puntos de datos individuales de las Figuras 41-64 se tomaron cada uno de curvas de DSC.

En los Ejemplos 10-12, "normalizado" significa datos que están normalizados para la fracción del componente dado en la mezcla original, es decir, para la fase de LPTFE (SFN-D) los datos de SFN-D normalizados se dan mediante (datos de SFN-D) / (1 - [MPF]).

Las composiciones de fluoropolímeros mezclados para los ejemplos 10-12 se prepararon como sigue a continuación. Se mezclaron las cantidades dadas de dispersiones de fluoropolímeros acuosas en atmósfera de aire en una mezcladora durante 30 minutos para asegurar una mezcla homogénea de las dispersiones. La mezcla se mezcló en condiciones de baja a media cizalladura para evitar la coagulación de la dispersión mezclada. Se usó un cuentagotas de plástico para colocar un peso conocido de la dispersión mezclada mixta en una cubeta de secado pesada previamente. La dispersión se evaporó inmediatamente a 100 °C en un horno durante 30 minutos, y el polvo residual se secó después a 200 °C durante un periodo adicional de 30 minutos. Después de que el polvo seco se enfriara a temperatura ambiente, el polvo se pesó y se calculó el porcentaje de sólidos en la dispersión mezclada. Después el polvo de fluoropolímeros mezclados estuvo listo para análisis por DSC.

Para el análisis por DSC, se colocaron 10 mg (+/- 1 mg) del polvo secado en un portamuestras de DSC de aluminio, y el portamuestras se cerró herméticamente con una tapa convencional. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento de DSC fueron como sigue a continuación: (1) rampa de 15,0 °C/min a 400 °C; (2) isoterma durante 1,00 min; (3) rampa de 15,0 °C/min a 135 °C; (4) isoterma durante 1,00 min; (5) rampa de 15,0 °C/min a 400 °C; y (6) enfriamiento con aire.

Los picos de fusión se obtuvieron durante el proceso de calentamiento en rampa (1). Los picos de cristalización se obtuvieron en el proceso de enfriamiento (3). Los segundos picos de fusión se obtuvieron en el proceso de calentamiento (5).

El método de preparación del panel para los ensayos de ángulo de contacto y resistencia frente a ácidos fue como sigue a continuación:

1. Preparar una mezcla líquida de MPF y LPTFE en las proporciones deseadas.
2. Añadir la formulación apropiada a la mezcla creada en la etapa 1. Usar las siguientes formulaciones y porcentajes para preparar las mezclas para reducción.
3. Mezclar la mezcla suavemente para evitar burbujas de aire.
4. Usando una pipeta, aplicar una pequeña cantidad a un panel desengrasado de aluminio.
5. Estirar el revestimiento hacia abajo del panel con un movimiento suave usando un aplicador Bird de ruta húmeda de 3 mil.
6. Evaporar inmediatamente el panel durante aproximadamente 5-10 minutos a 200 °F (93 °C).
7. Mover el panel a 400 °F (204 °C) y evaporar instantáneamente durante un periodo adicional de 5 minutos.
8. Curar el panel durante 10 minutos a 750 °F (399 °C).

El procedimiento de ensayo de grabado de ácidos fue como sigue a continuación:

1. Recortar el panel para ajustarse a la placa de Petri con tapa de mayor tamaño disponible.
2. Aplicar 6000 ul de HCl concentrado al 36,5-38 % en dos ubicaciones diferentes sobre el panel para justificar cualquier posibilidad de acumulación de película no consistente.
3. Colocar cuidadosamente el panel con HCl en la placa de Petri.
4. Cubrir la placa de Petri con la tapa y cerrar herméticamente usando grasa de vacío.
5. Tomar fotografías de los paneles cada hora durante 8 horas.
6. Calificar las fotografías al final de las 6 horas usando una escala de calificación de 0,1-1 (0,1 la peor - 1 la mejor).

Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 5:

Tabla 5

Mezclas de MPF/LPTFE											
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF	ΔH Norm. de Refusión de MPF
FEP	0	1,00	133,97	-0,23	0,1		310,55		326,67	0,0	0,0
FEP	0	1,00	134,02	-0,18	0,1		310,55		326,67	0,0	0,0
FEP	0	1,00	134,62	0,42	0,1		310,55		326,67	0,0	0,0
FEP	0,1	0,90	130,64	-1,96	0,1		310,45		326,9	0,0	0,0
FEP	0,1	0,90	130,65	-1,95	0,1		310,45		326,9	0,0	0,0
FEP	0,1	0,90	129,21	-3,39	0,1		310,45		326,9	0,0	0,0
FEP	0,2	0,80	126,69	-4,31	0,6		310,5		326,87	0,0	0,0
FEP	0,2	0,80	127,53	-3,47	0,6		310,5		326,87	0,0	0,0
FEP	0,2	0,80	129,21	-1,79	0,6		310,5		326,87	0,0	0,0
FEP	0,4	0,60	129,77	1,98		213,96	309,99	232,56	326,46	8,0	9,9
FEP	0,4	0,60	129,77	1,98		213,96	309,99	232,56	326,46	8,0	9,9
FEP	0,4	0,60	129,54	1,75		213,96	309,99	232,56	326,46	8,0	9,9
FEP	0,45	0,55	129,78	2,79		213,35	309,9	233,1	326,08	11,6	10,9
FEP	0,45	0,55	129,55	2,56		213,35	309,9	233,1	326,08	11,6	10,9
FEP	0,45	0,55	128,43	1,44		213,35	309,9	233,1	326,08	11,6	10,9
FEP	0,5	0,50	127,38	1,19		212,62	309,48	232,87	325,93	16,4	9,9
FEP	0,5	0,50	128,90	2,71		212,62	309,48	232,87	325,93	16,4	9,9
FEP	0,5	0,50	130,16	3,97		212,62	309,48	232,87	325,93	16,4	9,9
FEP	0,55	0,45	126,95	1,56	0,9	212,6	309,41	233,53	325,42	13,2	9,5
FEP	0,55	0,45	128,54	3,15	0,9	212,6	309,41	233,53	325,42	13,2	9,5
FEP	0,55	0,45	126,89	1,50	0,9	212,6	309,41	233,53	325,42	13,2	9,5
FEP	0,6	0,40	127,92	3,34	0,5	214,36	309,4	233,45	325,24	11,7	11,0
FEP	0,6	0,40	127,60	3,02	0,5	214,36	309,4	233,45	325,24	11,7	11,0

(continuación)

Mezclas de MPF/LPTFE											
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF	ΔH Norm. de Refusión de MPF
FEP	0,6	0,40	127,38	2,80	0,5	214,36	309,4	233,45	325,24	11,7	11,0
FEP	0,7	0,30	126,75	3,77	0,4	215,51	308,69	235,16	325,16	12,4	9,3
FEP	0,7	0,30	125,96	2,98	0,4	215,51	308,69	235,16	325,16	12,4	9,3
FEP	0,7	0,30	126,23	3,25	0,4	215,51	308,69	235,16	325,16	12,4	9,3
FEP	0,8	0,20	122,48	1,10	0,2	215,21	307,93	234,79	324,63	15,1	10,9
FEP	0,8	0,20	122,61	1,23	0,2	215,21	307,93	234,79	324,63	15,1	10,9
FEP	0,8	0,20	123,87	2,49	0,2	215,21	307,93	234,79	324,63	15,1	10,9
FEP	0,9	0,10	119,87	0,10	0,1	218,96	306,42	235,27	325,49	15,7	11,6
FEP	0,9	0,10	116,29	-3,48	0,1	218,96	306,42	235,27	325,49	15,7	11,6
FEP	0,9	0,10	120,07	0,30	0,1	218,96	306,42	235,27	325,49	15,7	11,6
FEP	1	0,00	119,27	1,10	0,1						
FEP	1	0,00	117,13	-1,04	0,1						
FEP	1	0,00	117,47	-0,70	0,1						
MFA	0	1,00	135,23	0,94	0,1		310,44		327,9	0,0	0,0
MFA	0	1,00	134,35	0,06	0,1		312,6		330,31	0,0	0,0
MFA	0	1,00	133,30	-0,99			310,44		327,9	0,0	0,0
MFA	0	1,00	135,23	0,94			312,6		330,31	0,0	0,0
MFA	0	1,00	134,35	0,06			310,44		327,9	0,0	0,0
MFA	0	1,00	133,30	-0,99			312,6		330,31	0,0	0,0
MFA	0,1	0,90	133,68	0,56	0,1		310		327,65	0,0	0,0
MFA	0,1	0,90	133,90	0,78			310		327,65		
MFA	0,1	0,90	132,55	-0,57			310		327,65		
MFA	0,15	0,85	133,58	1,04	0,1		309,65		327,77	0,0	0,0
MFA	0,15	0,85	133,46	0,92			309,65		327,77		
MFA	0,15	0,85	133,73	1,19			309,65		327,77		

(continuación)

Mezclas de MPF/LPTFE											
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF	ΔH Norm. de Refusión de MPF
MFA	0.25	0.75	131.09	-0.28	0.1		311.07		326.32	0.0	0.0
MFA	0.25	0.75	129.69	-1.68			311.07		326.32		
MFA	0.25	0.75	129.86	-1.51			311.07		326.32		
MFA	0.35	0.65	126.60	-3.60	0.1	287.84	307.87		326.25	1.8	0.0
MFA	0.35	0.65	120.23	-9.97		287.84	307.87		326.25		
MFA	0.35	0.65	132.28	2.08		287.84	307.87		326.25		
MFA	0.4	0.60	132.30	2.69	0.1	283.08	306.95		326.1	2.3	0.0
MFA	0.4	0.60	132.42	2.81		283.08	306.95		326.1		
MFA	0.4	0.60	131.88	2.27		283.08	306.95		326.1		
MFA	0.45	0.55	133.25	4.22	0.1	283.72	306.29		325.59	2.9	0.0
MFA	0.45	0.55	132.62	3.59		283.72	306.29		325.59		
MFA	0.45	0.55	131.42	2.39		283.72	306.29		325.59		
MFA	0.5	0.50	134.16	5.72	0.1	283.55	304.71		325.84	3.1	0.0
MFA	0.5	0.50	132.86	4.42		283.55	304.71		325.84		
MFA	0.5	0.50	132.06	3.62		283.55	304.71		325.84		
MFA	0.55	0.45	132.34	4.48	0.1	284.7	304.18	303.13	324.71	5.1	1.6
MFA	0.55	0.45	130.89	3.03		284.7	304.18	303.13	324.71		
MFA	0.55	0.45	130.30	2.44		284.7	304.18	303.13	324.71		
MFA	0.6	0.40	132.26	4.98	0.9	285.13	302.96	303.63	323.41	4.8	2.1
MFA	0.6	0.40	131.84	4.56		285.13	302.96	303.63	323.41		
MFA	0.6	0.40	132.10	4.82		285.13	302.96	303.63	323.41		
MFA	0.65	0.35	131.09	4.40	0.7	284.76	300.23	303.36	321.93	4.6	3.0
MFA	0.65	0.35	129.69	3.00		284.76	300.23	303.36	321.93		
MFA	0.65	0.35	129.86	3.17		284.76	300.23	303.36	321.93		
MFA	0.7	0.30	131.07	4.96	0.6	285.2	301.59	303.37	322.86	4.6	2.9

(continuación)

Mezclas de MPF/LPTFE											
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF	ΔH Norm. de Refusión de MPF
MFA	0,7	0,30	131,17	5,06		285,2	301,59	303,37	322,86		
MFA	0,7	0,30	130,18	4,07		285,2	301,59	303,37	322,86		
MFA	0,75	0,25	128,37	2,85	0,2	284,71	298,63	302,56	320,72	3,5	2,7
MFA	0,75	0,25	129,31	3,79		284,71	298,63	302,56	320,72		
MFA	0,75	0,25	128,73	3,21		284,71	298,63	302,56	320,72		
MFA	0,8	0,20	128,11	3,17	0,1	284,46	296,79	301,81	319,14	2,6	2,9
MFA	0,8	0,20	127,35	2,41		284,46	296,79	301,81	319,14		
MFA	0,8	0,20	128,05	3,11		284,46	296,79	301,81	319,14		
MFA	0,9	0,10	121,91	-1,86	0,1		288,35		313,77	0,0	0,0
MFA	0,9	0,10	123,99	0,22			288,35		313,77		
MFA	0,9	0,10	124,99	1,22			288,35		313,77		
MFA	1	0,00	122,94	0,34	0,1	279,88		304,13		21,9	13,8
MFA	1	0,00	122,50	-0,10	0,1	281,71		305,09		16,1	13,8
MFA	1	0,00	122,36	-0,24		279,88		304,13			
PFA (A)	0	1,00	133,30	-0,99	0,1		310,39		327,85	0,0	0,0
PFA (A)	0	1,00	134,35	0,06						0,0	0,0
PFA (A)	0	1,00	135,23	0,94						0,0	0,0
PFA (A)	0,1	0,90	134,75	1,23	0,1		310,09		327,87	0,0	0,0
PFA (A)	0,1	0,90	135,72	2,20	0,1		310,09		327,87	0,0	0,0
PFA (A)	0,1	0,90	136,08	2,56	0,1		310,09		327,87	0,0	0,0
PFA (A)	0,2	0,80	134,95	2,20	0,1		309		327,88	0,0	0,0
PFA (A)	0,2	0,80	135,12	2,37	0,1		309		327,88	0,0	0,0
PFA (A)	0,2	0,80	135,28	2,53	0,1		309		327,88	0,0	0,0
PFA (A)	0,4	0,60	137,00	5,79	0,7		306,95		326,42	0,0	0,0
PFA (A)	0,4	0,60	138,20	6,99	0,7		306,95		326,42	0,0	0,0

(continuación)

Mezclas de MPF/LPTFE											
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF	ΔH Norm. de Refusión de MPF
PFA (A)	0,4	0,60	138,71	7,50	0,7		306,95		326,42	0,0	0,0
PFA (A)	0,45	0,55	136,84	6,01		285	306,08		325,87	0,0	0,0
PFA (A)	0,45	0,55	137,54	6,71		285	306,08		325,87	0,0	0,0
PFA (A)	0,45	0,55	137,92	7,09		285	306,08		325,87	0,0	0,0
PFA (A)	0,5	0,50	135,94	5,50		285,44	305,65	300,41	324,91	4,8	4,9
PFA (A)	0,5	0,50	136,53	6,09		285,44	305,65	300,41	324,91	4,8	4,9
PFA (A)	0,5	0,50	137,18	6,74		285,44	305,65	300,41	324,91	4,8	4,9
PFA (A)	0,55	0,45	135,86	5,81		285,1	304,39	302,67	324,51	5,1	37,9
PFA (A)	0,55	0,45	137,23	7,18		285,1	304,39	302,67	324,51	5,1	37,9
PFA (A)	0,55	0,45	138,05	8,00		285,1	304,39	302,67	324,51	5,1	37,9
PFA (A)	0,6	0,40	136,06	6,39		285	303,94	298,43	323,23	4,0	5,6
PFA (A)	0,6	0,40	135,44	5,77		285	303,94	298,43	323,23	4,0	5,6
PFA (A)	0,6	0,40	135,35	5,68		285	303,94	298,43	323,23	4,0	5,6
PFA (A)	0,75	0,25	132,46	3,95	0,7	285,3	300,85	295,17	320,56	11,7	4,3
PFA (A)	0,75	0,25	129,88	1,37	0,7	285,3	300,85	295,17	320,56	11,7	4,3
PFA (A)	0,75	0,25	132,65	4,14	0,7	285,3	300,85	295,17	320,56	11,7	4,3
PFA (A)	0,9	0,10	128,07	0,71	0,1	296,12		296,86	316,14	33,3	45,0
PFA (A)	0,9	0,10	127,86	0,50	0,1	296,12		296,86	316,14	33,3	45,0
PFA (A)	0,9	0,10	127,60	0,24	0,1	296,12		296,86	316,14	33,3	45,0
PFA (A)	1	0,00	126,50	-0,09	0,1	291,94		311,87		28,3	0,0
PFA (A)	1	0,00	126,47	-0,12	0,1	291,94		311,87		28,3	0,0
PFA (A)	1	0,00	126,79	0,20	0,1	291,94		311,87		28,3	0,0
PFA (B)	0	1,00	135,23	0,94	0,1		310,44		327,9	0,0	0,0
PFA (B)	0	1,00	134,35	0,06	0,1		310,44		327,9	0,0	0,0
PFA (B)	0	1,00	133,30	-0,99	0,1		310,44		327,9	0,0	0,0

(continuación)

Mezclas de MPF/LPTFE											
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF	ΔH Norm. de Refusión de MPF
PFA (B)	0.15	0.85	128,77	-3,83	0.1		308,79		327,12	0.0	0.0
PFA (B)	0.15	0.85	126,77	-5,83	0.1		308,79		327,12	0.0	0.0
PFA (B)	0.15	0.85	133,12	0,52	0.1		308,79		327,12	0.0	0.0
PFA (B)	0.2	0.80	131,67	-0,37	0.1		307,97		325,1	0.0	0.0
PFA (B)	0.2	0.80	131,92	-0,12	0.1		307,97		325,1	0.0	0.0
PFA (B)	0.2	0.80	131,95	-0,09	0.1		307,97		325,1	0.0	0.0
PFA (B)	0.3	0.70	129,38	-1,53	0.3		306,33		326,42	0.0	0.0
PFA (B)	0.3	0.70	132,77	1,86	0.1		306,33		326,42	0.0	0.0
PFA (B)	0.3	0.70	131,14	0,23	0.1		306,33		326,42	0.0	0.0
PFA (B)	0.4	0.60	134,42	4,63	0.7	284,33	304,38	302,08	325,14	0.0	0.0
PFA (B)	0.4	0.60	133,52	3,73	0.7	284,33	304,38	302,08	325,14	0.0	0.0
PFA (B)	0.4	0.60	133,69	3,90	0.7	284,33	304,38	302,08	325,14	0.0	0.0
PFA (B)	0.45	0.55	135,39	6,17	0.1		304,02		324,48	0.0	0.0
PFA (B)	0.45	0.55	135,26	6,04	0.1		304,02		324,48	0.0	0.0
PFA (B)	0.45	0.55	135,39	6,17	0.1		304,02		324,48	0.0	0.0
PFA (B)	0.5	0.50	135,78	7,12	0.9	281,64	302,69		323,34	2.0	0.0
PFA (B)	0.5	0.50	134,98	6,32	0.9	281,64	302,69		323,34	2.0	0.0
PFA (B)	0.5	0.50	135,27	6,61	0.9	281,64	302,69		323,34	2.0	0.0
PFA (B)	0.55	0.45	133,84	5,74	0.9	281,16	301,88		316,5	2.2	0.0
PFA (B)	0.55	0.45	135,15	7,05	0.9	281,16	301,88		316,5	2.2	0.0
PFA (B)	0.55	0.45	133,91	5,81	0.9	281,16	301,88		316,5	2.2	0.0
PFA (B)	0.6	0.40	130,12	2,59	0.5	281,75	300,23		321,15	1.3	0.0
PFA (B)	0.6	0.40	131,32	3,79	0.5	281,75	300,23		321,15	1.3	0.0
PFA (B)	0.6	0.40	131,65	4,12	0.5	281,75	300,23		321,15	1.3	0.0
PFA (B)	0.7	0.30	131,27	4,86	0.8	252,07	297,29		319,71	0.0	0.0

(continuación)

Mezclas de MPF/LPTFE										
Tipo de MPF	% de MPF	% de LPTFE	AC	Dif. de AC	Calificación de ácido (escala 0-1)	Pf de fusión de MPF	Pf de fusión de LPTFE	Pf de 2ª fusión de MPF	Pf de 2ª fusión de LPTFE	ΔH Norm. de Fusión de MPF
PFA (B)	0,7	0,30	131,32	4,91	0,8	252,07	297,29		319,71	0,0
PFA (B)	0,7	0,30	130,62	4,21	0,8	252,07	297,29		319,71	0,0
PFA (B)	0,75	0,25	127,70	1,86	0,5	254,53	296,54		318,33	0,0
PFA (B)	0,75	0,25	129,14	3,30	0,1	254,53	296,54		318,33	0,0
PFA (B)	0,75	0,25	128,03	2,19	0,1	254,53	296,54		318,33	0,0
PFA (B)	0,8	0,20	127,99	2,71	0,4	249,05	291,86		315,78	0,0
PFA (B)	0,8	0,20	126,40	1,12	0,4	249,05	291,86		315,78	0,0
PFA (B)	0,8	0,20	127,51	2,23	0,4	249,05	291,86		315,78	0,0
PFA (B)	0,9	0,10	126,29	2,14	0,5	251,12	292,45	294,28	314,19	0,0
PFA (B)	0,9	0,10	126,41	2,26	0,5	251,12	292,45	294,28	314,19	0,0
PFA (B)	0,9	0,10	126,27	2,12	0,5	251,12	292,45	294,28	314,19	0,0
PFA (B)	1	0,00	122,83	-0,20	0,1	308,79	308,79	309,18	309,18	14,6
PFA (B)	1	0,00	122,93	-0,10	0,1	308,79	308,79	309,18	309,18	14,6
PFA (B)	1	0,00	123,32	0,29	0,1	308,79	308,79	309,18	309,18	14,6

Ejemplo 8: Mezclas de PFA/LPTFE

El Ejemplo 8 es una extensión de los Ejemplos previos para mediciones adicionales realizadas en mezclas de PFA/LPTFE. En este Ejemplo, se examinaron dos sistemas basados en TE-7224 (PFA (B)) y PFA6900Z (PFA (A)), respectivamente.

La Figura 41 muestra el calor de fusión normalizado para estas mezclas de polímeros en función de [MPF], un pico es visible en ambos casos centrado en una fracción en peso de MPF = aprox. 0,53. Del mismo modo, las Figuras 42 y 43 muestran picos en los datos del ángulo de contacto para la misma concentración. La Figura 43 representa la diferencia entre el ángulo de contacto observado y el que se espera a partir de una interpolación lineal entre los dos componentes; hay una diferencia mayor de 6 grados en la concentración óptima de [MPF] = 0,53 con diferencias significativas entre [MPF] = 0,3 - 0,7. Este comportamiento se refleja de forma precisa en la Figura 44, que muestra la resistencia frente a ácidos después de 6 horas de exposición al HCl. En estas condiciones, ambos componentes puros fallaron de forma catastrófica. Sin embargo, las composiciones en la región de [MPF] = aprox. 0,53 permanecen impolutas.

Las Figuras 45 y 46 muestran los puntos de fusión de las muestras basadas en PFA y dan algunas indicaciones de los máximos locales asociados a las composiciones óptimas discutidos anteriormente. Finalmente, la Figura 47 muestra el rendimiento de la resistencia frente a ácidos con el tiempo y [MPF] en una representación de contorno; las regiones más oscuras representan un rendimiento superior, es bastante evidente a partir de esta figura que una resistencia frente a ácidos prolongada solo es sostenible para composiciones entre [MPF] = aprox. 0,3 - 0,75.

Ejemplo 9: Mezclas de FEP/LPTFE

El Ejemplo 9 es una extensión de los Ejemplos previos para mediciones adicionales realizadas en mezclas de FEP/LPTFE. En este caso se examinó un sistema diferente basado en ND-110.

La Figura 48 muestra el calor de fusión normalizado para esta mezcla de polímeros en función de [MPF], un pico es visible en este caso centrado en una fracción en peso, MPF = 0,5. Del mismo modo, las Figuras 49 y 50 muestran picos en los datos del ángulo de contacto para la misma concentración, pero también se observa un pico adicional para [MPF] = aprox. 0,7. La Figura 50 representa la diferencia entre el ángulo de contacto observado y el que se espera a partir de una interpolación lineal entre los dos componentes; hay una diferencia mayor de 3 grados en estas concentraciones óptimas de [MPF] = aprox. 0,5 - 0,7, con diferencias significativas entre [MPF] = 0,4 - 0,8. Este comportamiento se refleja de forma precisa en la Figura 51, que muestra la resistencia frente a ácidos después de 6 horas de exposición a HCl. En estas condiciones, ambos componentes puros fallaron de forma catastrófica. Sin embargo, las composiciones en la región de [MPF] = aprox. 0,35 - 0,6 permanecieron impolutas y hay ciertas indicaciones de que para [MPF] = 0,7 la resistencia frente a ácidos mejora ligeramente.

Las Figuras 52 y 53 muestran los puntos de fusión de las muestras basadas en FEP y dan algunas indicaciones de los máximos locales asociados a las composiciones óptimas discutidas anteriormente.

Finalmente, la Figura 54 muestra el rendimiento de la resistencia frente a ácidos con el tiempo y [MPF] en una representación de contorno; las regiones más oscuras representan un rendimiento superior, es bastante evidente a partir de esta figura que la resistencia frente a ácidos prolongada solo es sostenible para composiciones entre [MPF] = 0,3 - 0,6, fallando rápidamente las muestras fuera de este intervalo.

Ejemplo 10: Mezclas de MFA/LPTFE

El Ejemplo 10 es una extensión de los Ejemplos previos para mediciones adicionales realizadas en mezclas de MFA/LPTFE.

La Figura 55 muestra el calor de fusión normalizado para esta mezcla de polímeros en función de [MPF], un pico es visible en este caso centrado en una fracción en peso, MPF = aprox. 0,65. Del mismo modo, las Figuras 56 y 56 de muestran picos en los datos del ángulo de contacto para la misma concentración. La Figura 56 representa la diferencia entre el ángulo de contacto observado y el que se espera a partir de una interpolación lineal entre los dos componentes; hay una diferencia de más de 5 grados para la concentración óptima entre [MPF] = aprox. 0,45 - 0,7 con diferencias significativas entre [MPF] = 0,45 - 0,8. Este comportamiento se refleja en la Figura 58, que muestra la resistencia frente a los ácidos después de 6 horas de exposición a HCl. En estas condiciones, ambos componentes puros fallaron de forma catastrófica. Sin embargo, las composiciones en la región de [MPF] = aprox. 0,6-0,7 están en mayor medida sin afectar.

Las Figuras 59 y 60 muestran los puntos de fusión de las muestras basadas en MFA y dan algunas indicaciones de los máximos locales asociados a las composiciones óptimas discutidas anteriormente.

Finalmente, la Figura 61 muestra el rendimiento de la resistencia frente a los ácidos con el tiempo y [MPF] en una representación de contorno; las regiones más oscuras representan un rendimiento superior, es bastante evidente a partir de esta figura que una resistencia frente a los ácidos prolongada solo es obtenible para composiciones entre

[MPF] = aprox. 0,55 - 0, 75, fallando rápidamente las muestras fuera de este intervalo.

Ejemplo 11: Mezcla de PFA/LPTFE usando DuPont TE-7224/TE-3887N

Se prepararon mezclas de PFA TE-7224 con el LPTFE Zonyl TE-3887N de DuPont de forma análoga a las del Ejemplo 10 dado anteriormente siendo sustituido SFN-D por TE-3887N. La medición de los datos del calor de fusión para el componente de PFA (Figura 62) mostró un comportamiento muy similar que para el ejemplo 3 (Figura 41) lo que indica que esta sustitución tuvo un efecto insignificante. Los presentes inventores midieron el primer punto de fusión de SFN-D como 327,9 °C y el de TE-3887N como 329,9 °C lo que indica que TE-3887N tiene un mayor mwt que SFN-D y que tal cambio en mwt tuvo un impacto insignificante en las propiedades óptimas de la mezcla. Las Figuras 63 y 64 muestran el ángulo de contacto y la diferencia del ángulo de contacto, respectivamente, para estas mezclas de TE-7224/TE-3887 y en el presente documento se observa de nuevo un pico en los datos para aproximadamente MPF = 0,5 consistente con los datos del calor de fusión y los gráficos análogos del Ejemplo 10, es decir, las Figuras 42 y 43, lo que demuestra además el impacto insignificante del uso de un LPTFE diferente.

Si bien se ha descrito que esta invención tiene un diseño preferido, la presente invención puede modificarse adicionalmente dentro del espíritu y alcance de esta descripción. Por lo tanto, esta aplicación está destinada a cubrir cualquier variación, uso o adaptación de la invención utilizando sus principios generales. Además, esta solicitud está destinada a cubrir las desviaciones de la presente divulgación que se encuentran dentro de la práctica conocida o habitual en la técnica a la que pertenece esta invención y que se encuentran dentro de los límites de las reivindicaciones adjuntas.

El tema abarcado por las siguientes realizaciones numeradas también forma parte de la invención, opcionalmente en combinación con el tema descrito anteriormente y/o definido en las reivindicaciones a continuación.

Realización numerada 1

Una dispersión de fluoropolímero mezclado, caracterizado por:

politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una primera temperatura de fusión (T_m) de 332 °C o menos, en forma de una dispersión líquida de partículas que tienen un tamaño medio de partículas de 1,0 micrón (μm) o menos; y un fluoropolímero procesable por fusión (MPF) en forma de una dispersión líquida de partículas que tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrón o menos.

Realización numerada 2

La composición de fluoropolímero mezclado de la realización numerada 1, caracterizada por que dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) tiene un tamaño medio de partícula seleccionado del grupo que consiste en 0,9 micrómetros o menos, 0,75 micrómetros o menos, 0,5 micrones o menos, 0,4 micrones o menos, 0,3 micrones o menos y 0,2 micrones o menos.

Realización numerada 3

La composición de fluoropolímero mezclado de las realizaciones numeradas 1 o 2, caracterizado por que dicho politetrafluoroetileno (PTFE) tiene una primera temperatura de fusión (T_m) seleccionada entre el grupo que consiste en 330 °C o menos, 329 °C o menos, 328 °C o menos, 327 °C o menos, 326 °C o menos y 325 °C o menos.

Realización numerada 4

La composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas 1-3, caracterizado por que dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) se obtiene mediante polimerización en emulsión y sin ser sometido a aglomeración, degradación térmica o irradiación.

Realización numerada 5

La composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, caracterizada por que dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) incluye menos del 1,0 % en peso de tensioactivo, basado en el peso de dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE).

Realización numerada 6

La composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas 1-5, en las que dicho fluoropolímero procesable por fusión (MPF) es perfluoroalcoxi (PFA), teniendo dicha composición, basada en los sólidos totales de dicho PTFE y PFA, uno de:

un contenido de PFA del 37 % en peso al 80 % en peso y un contenido de PTFE del 20 % en peso al 63 % en

peso;

un contenido de PFA del 37 % en peso al 65 % en peso y un contenido de PTFE del 35 % en peso al 63 % en peso; un contenido de PFA del 43 % en peso al 63 % en peso y un contenido de PTFE del 37 % en peso al 57 % en peso; y

un contenido de PFA del 50 % en peso al 60 % en peso y un contenido de PIPE del 40 % en peso al 50 % en peso.

Realización numerada 7

La composición de fluoropolímero mezclado de una cualquiera de las realizaciones 1-5, en las que dicho fluoropolímero procesable por fusión (MPF) es metilfluoroalcoxi (MFA), teniendo dicha composición, basada en los sólidos totales de dicho PTFE y MFA, uno de:

un contenido de MFA del 35 % en peso al 90 % en peso y un contenido de PTFE del 10 % en peso al 65 % en peso;

un contenido de MFA del 45 % en peso al 76 % en peso y un contenido de PTFE del 24 % en peso al 65 % en peso;

un contenido de MFA del 56 % en peso al 76 % en peso y un contenido de PTFE del 24 % en peso al 44 % en peso; y

un contenido de MFA del 63 % en peso al 70 % en peso y un contenido de PTFE del 30 % en peso al 37 % en peso.

Realización numerada 8

La composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas 1-5, en las que dicho fluoropolímero procesable por fusión (MPF) es etilen propileno fluorado (FEP), teniendo dicha composición, basada en los sólidos totales de dicho PTFE y FEP, uno de:

un contenido del FEP del 25 % en peso al 90 % en peso y un contenido de PTFE del 10 % en peso al 75 % en peso;

un contenido de FEP del 35 % en peso al 90 % en peso y un contenido de PTFE del 10 % en peso al 65 % en peso;

un contenido de FEP del 35 % en peso al 55 % en peso y un contenido de PTFE del 45 % en peso al 65 % en peso;

un contenido de FEP del 60 % en peso al 90 % en peso y un contenido de PTFE del 10 % en peso al 40 % en peso;

un contenido de FEP del 40 % en peso al 50 % en peso y un contenido de PTFE del 50 % en peso al 60 % en peso;

o un contenido de FEP del 75 % en peso al 85 % en peso y un contenido de PTFE del 15 % en peso al 25 % en peso.

Realización numerada 9

Un método para formar una dispersión de fluoropolímero mezclado, que comprende la etapa de mezclar los componentes de cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores.

Realización numerada 10

Un polvo de fluoropolímero, obtenido de la composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores.

Realización numerada 11

Un método para formar un polvo de fluoropolímero, que comprende el paso de secar La composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores.

Realización numerada 12

Un método para recubrir un sustrato, caracterizado por:

aplicar la composición de fluoropolímero mezclado de cualquiera de las realizaciones numeradas precedentes al sustrato; y curado por calor de la composición de fluoropolímero mezclado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fluoropolímeros mezclados, caracterizada por:

- 5 un politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una primera temperatura de fusión (T_m) de 332 °C o menos, en forma de una dispersión líquida de partículas que tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrón (μm) o menos, dicha dispersión obtenida a través de polimerización en emulsión y sin someterse a aglomeración, degradación térmica, o irradiación, incluyendo dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) menos de un 1,0 % en peso de tensioactivo, basado en el peso de dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE); y
- 10 perfluoroalcoxi (PFA) en forma de una dispersión líquida de partículas que tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrón (μm) o menos, teniendo dicha composición, basado en los sólidos totales de dichos PTFE y PFA, un contenido de PFA de un 50 % en peso a un 60 % en peso y un contenido de PTFE de un 40 % en peso a un 50 % en peso.
- 15 2. Una composición de fluoropolímeros mezclados de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada por que dicha dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE) tiene un tamaño medio de partícula seleccionado entre el grupo que consiste en 0,9 micrones (μm) o menos, 0,75 micrones (μm) o menos, 0,5 micrones (μm) o menos, 0,4 micrones (μm) o menos, 0,3 micrones (μm) o menos y 0,2 micrones (μm) o menos.
- 20 3. Una composición de fluoropolímeros mezclados de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que dicho politetrafluoroetileno (PTFE) tiene una primera temperatura de fusión (T_m), seleccionada entre el grupo que consiste en 330 °C o menos, 329 °C o menos, 328 °C o menos, 327 °C o menos, 326 °C o menos, y 325 °C o menos.
- 25 4. Un método para recubrir un sustrato, caracterizado por:

aplicar la composición de fluoropolímero mezclado como se define en cualquier reivindicación precedente al sustrato; y curado por calor de la composición de fluoropolímero mezclado.
- 30 5. Un polvo de fluoropolímero, obtenido a partir de una composición de fluoropolímeros mezclados como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 35 6. Un método para formar un polvo de fluoropolímero, que comprende secar una composición de fluoropolímero mezclado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

Log ΔH normalizada frente a [MFA]

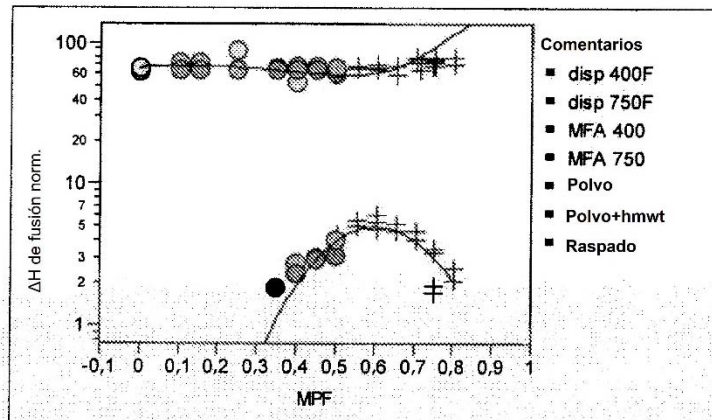


Figura 1

ΔH de fusión de la fase de MFA frente a [MFA]

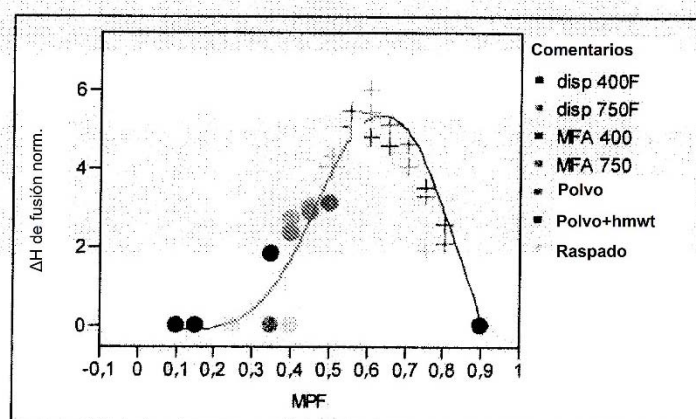


Figura 2

Log ΔH de 2ª fusión normalizada frente a [MFA]

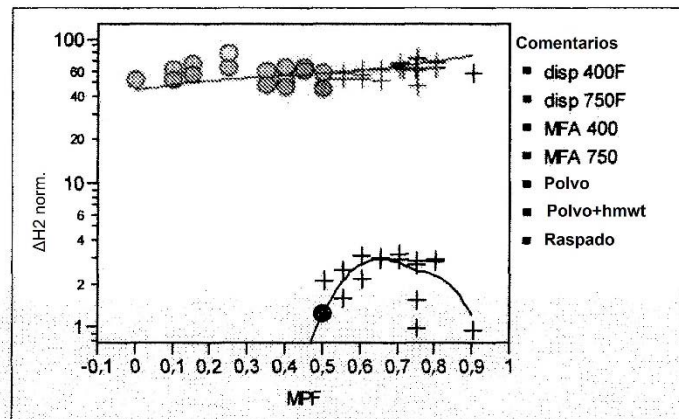


Figura 3

ΔH de 2ª fusión normalizada de la fase de MFA frente a [MFA]

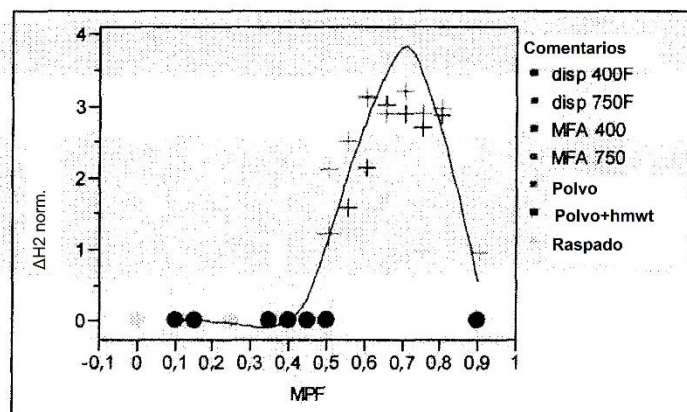


Figura 4

pf de 2ª fusión de la fase de MFA frente a [MFA]

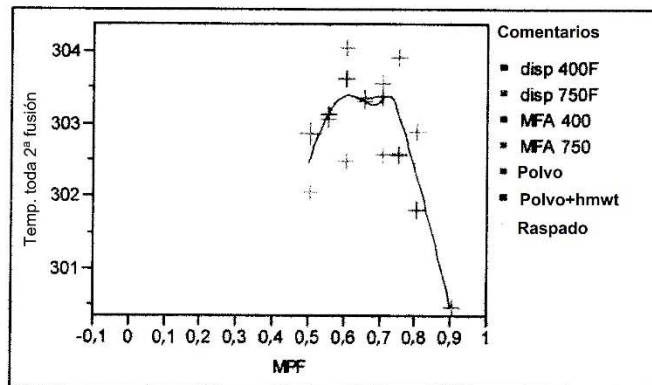


Figura 5

ΔH de fusión de la fase de MFA frente a a [MFA]

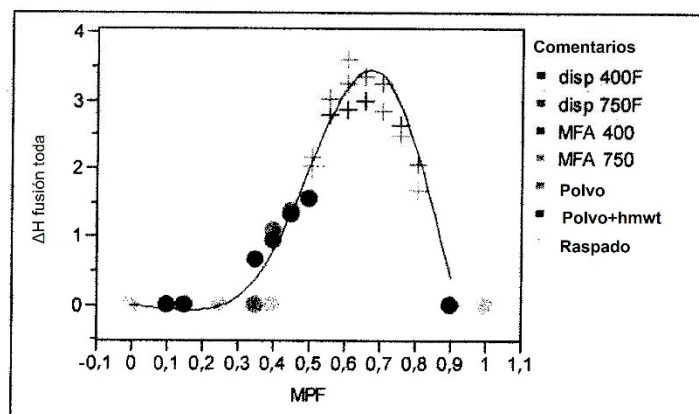


Figura 6

ΔH de 2ª fusión de la fase de MFA frente a [MFA]

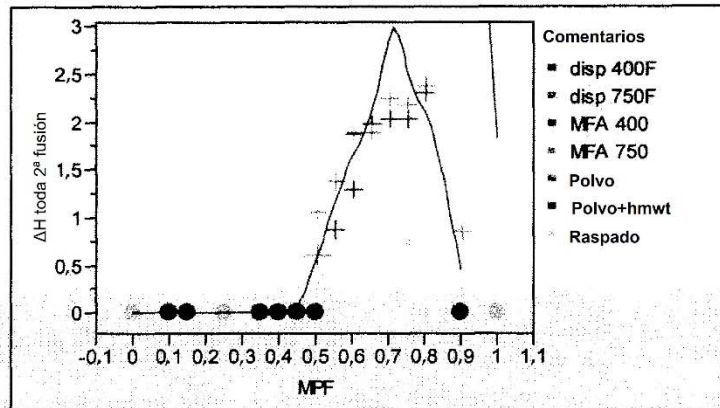


Figura 7

Temp. de fusión de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [MFA]

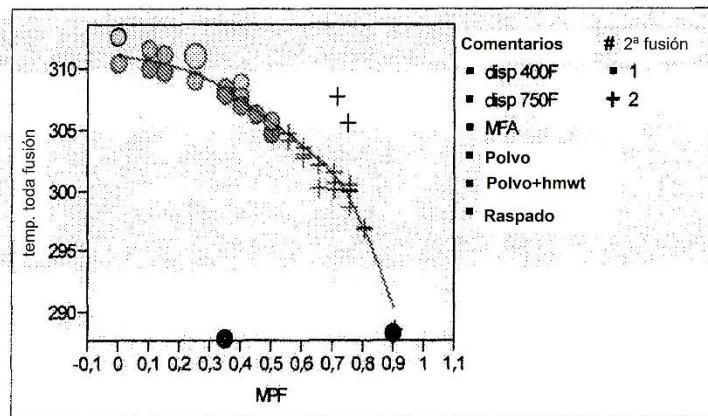


Figura 8

pf de 2ª fusión de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [MFA]

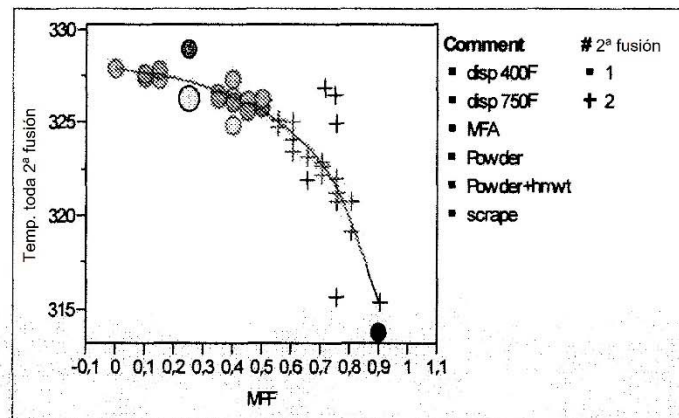


Figura 9

fusión normalizada de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [MFA]

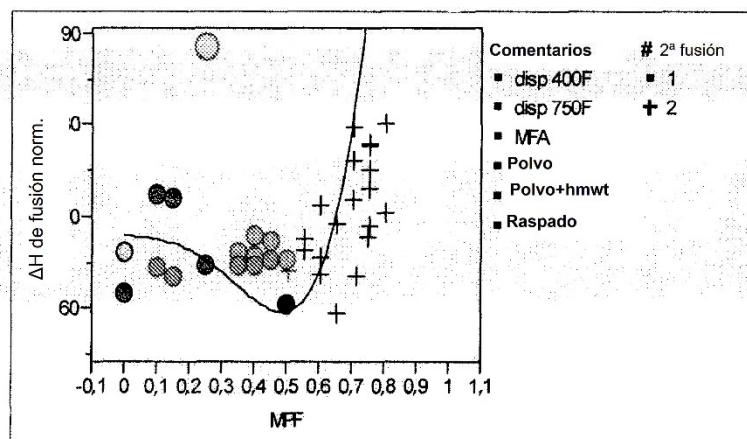


Figura 10

ΔH de 2ª fusión normalizada de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [MFA]

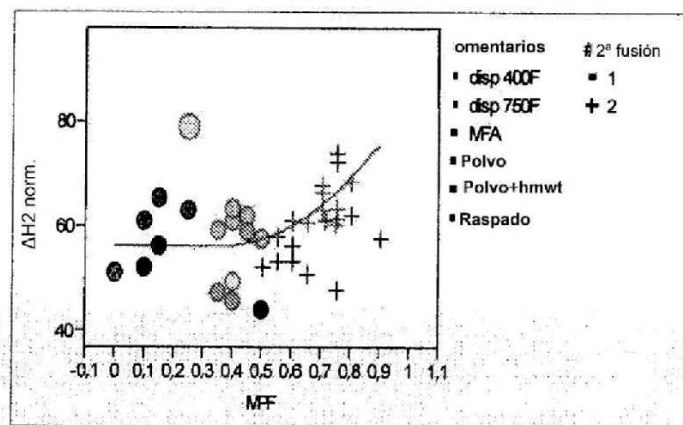


Figura 11

pf de la fase de fusión de LPTFE (SFN-D) frente [FEP]

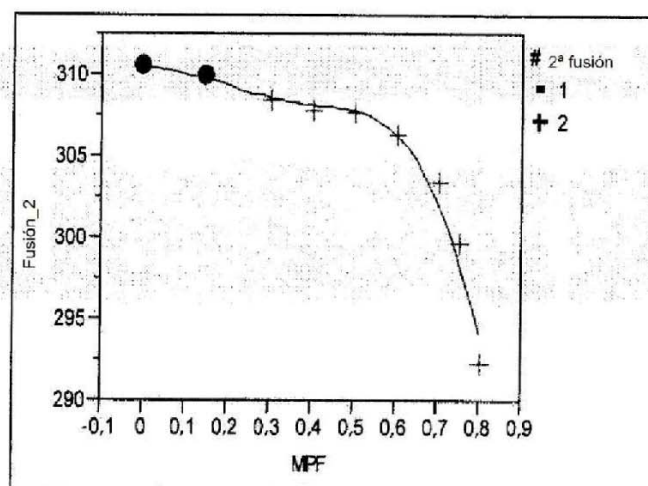


Figura 12

pf de la 2ª fusión de la fase de LPTFE (SFN-D) frente [FEP]

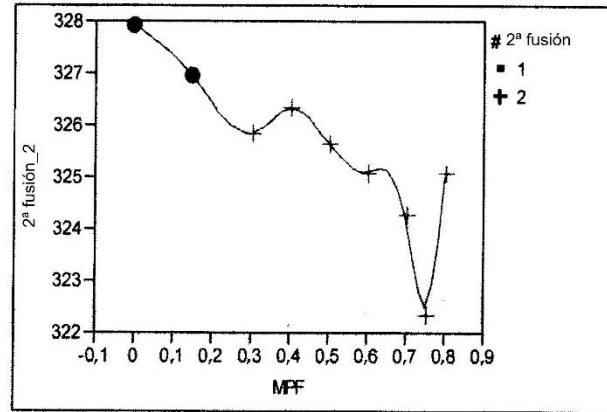


Figura 13

pf de la fusión de la fase de FEP frente a [FEP]

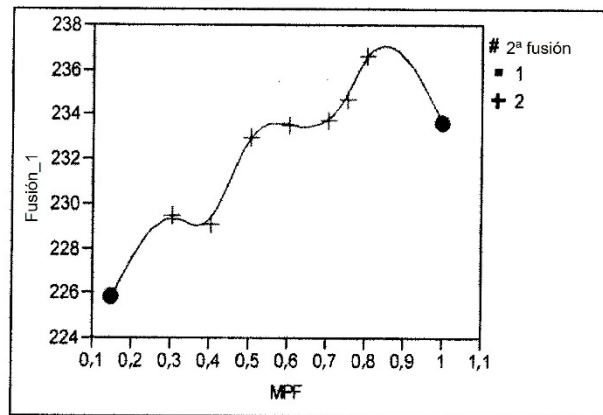


Figura 14

pf de 2ª fusión de la fase de FEP frente a [FEP]

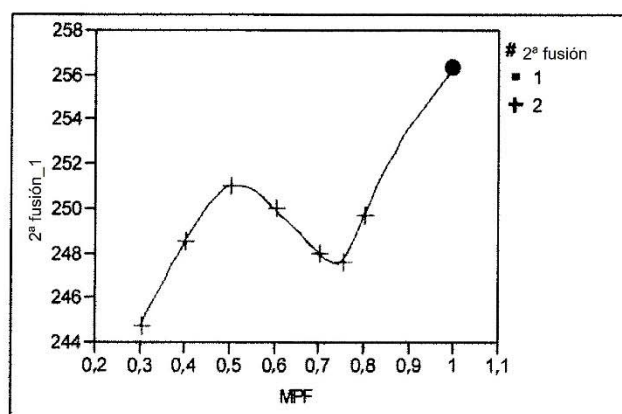


Figura 15

ΔH de fusión normalizada frente a [FEP]

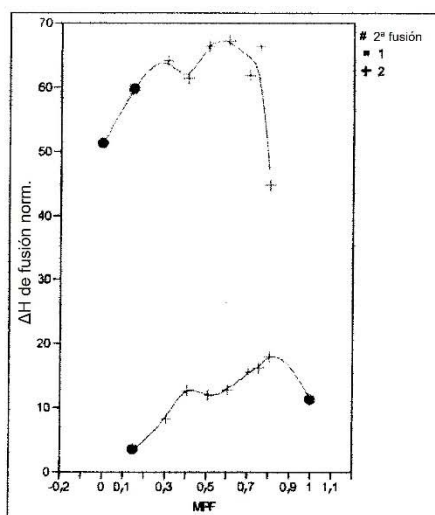


Figura 16

ΔH de 2ª fusión normalizada frente a [FEP]

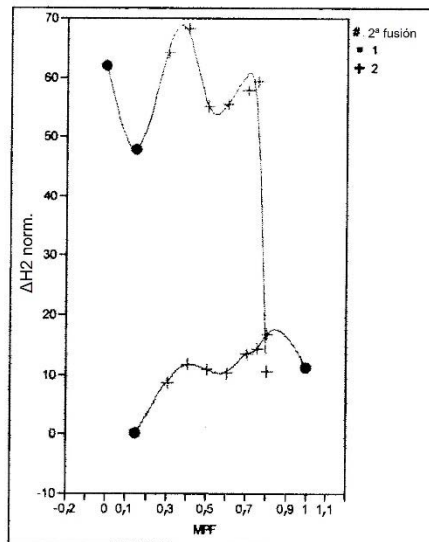


Figura 17

1º pf de la fase de FEP frente a [FEP]

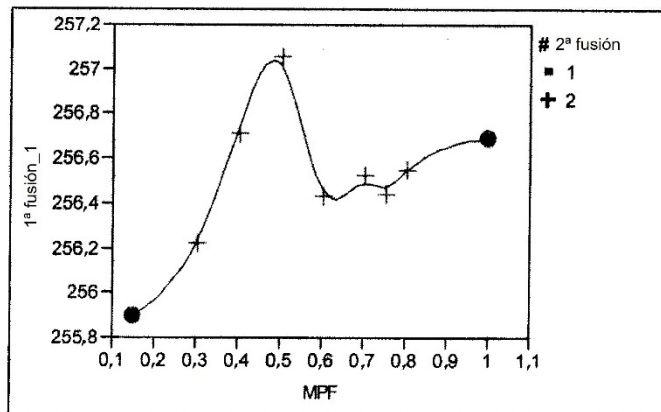


Figura 18

1º pf de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [FEP]

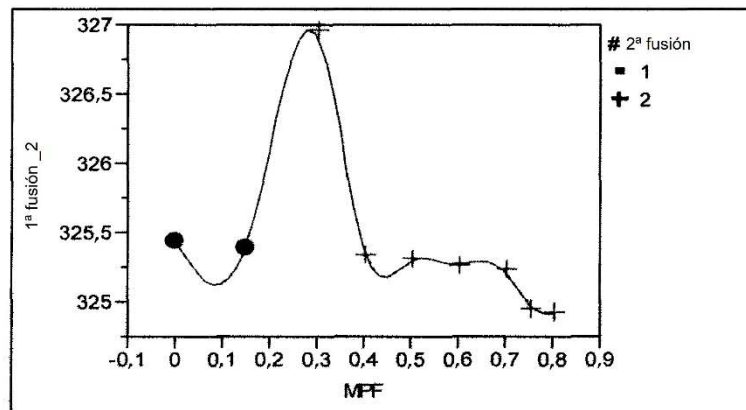


Figura 19

Temp. de fusión frente a [PFA]

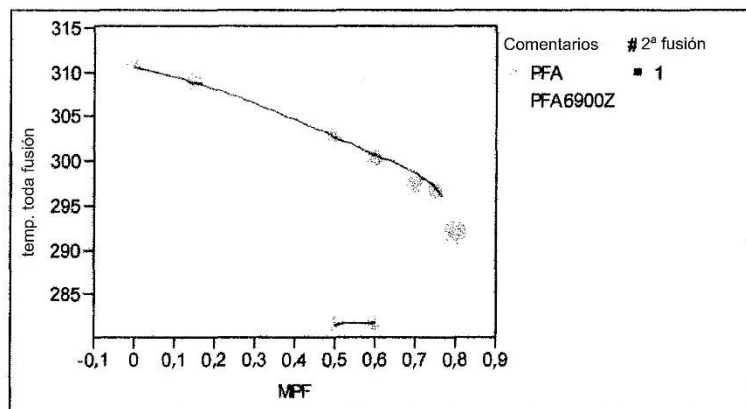


Figura 20

pf de 2ª fusión frente a [PFA]

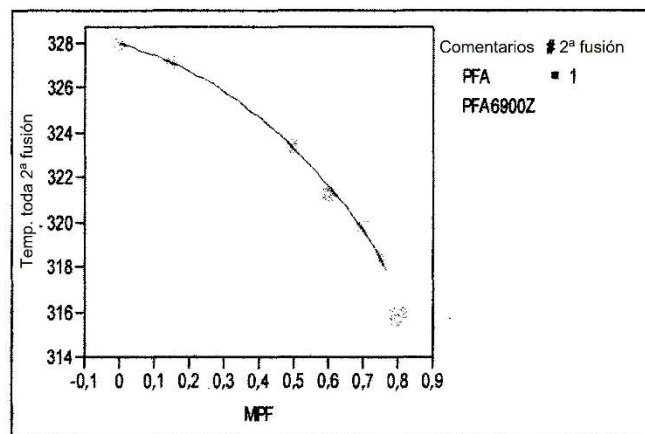


Figura 21

ΔH de fusión normalizada de la fase de PFA frente a [PFA]

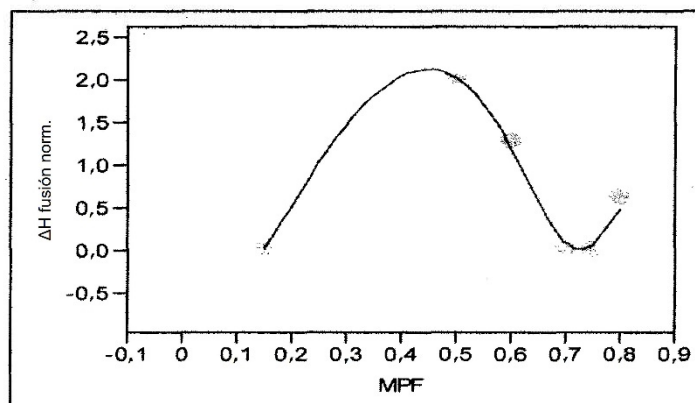


Figura 22

ΔH de fusión de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [PFA]

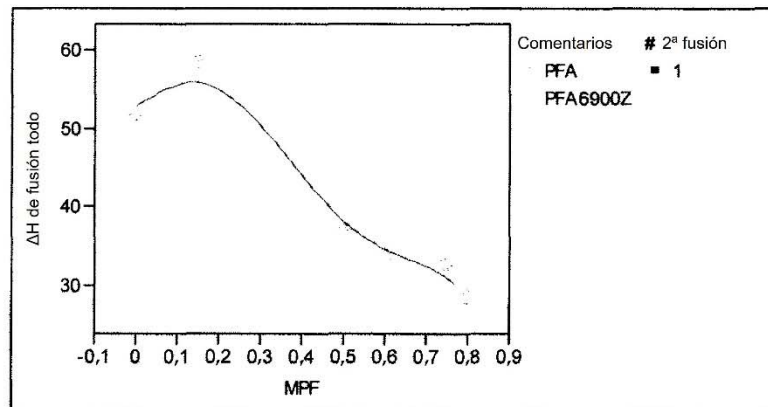


Figura 23

ΔH de fusión normalizada de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [PFA]

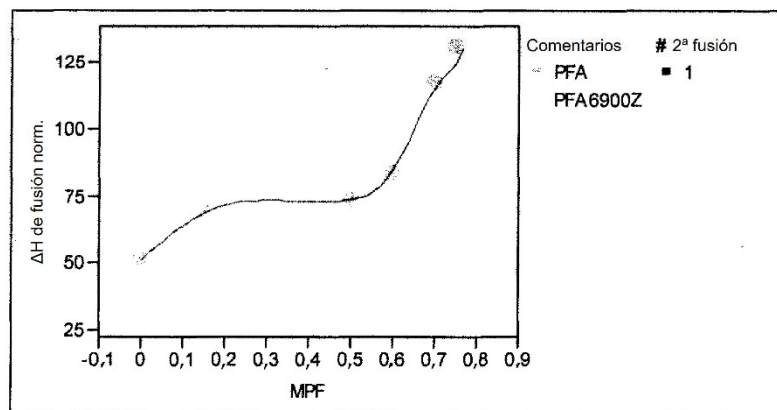


Figura 24

ΔH de 2ª fusión normalizada de la fase de LPTFE (SFN-D) frente a [PFA]

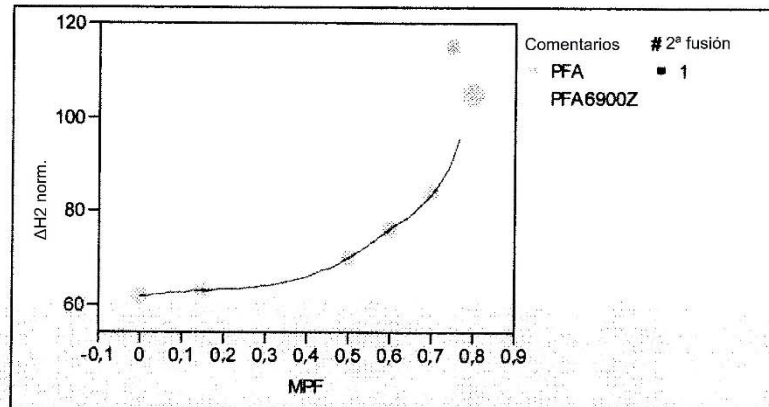


Figura 25

Ensayo de grabado de ácido de películas de mezcla PFA/LPTFE

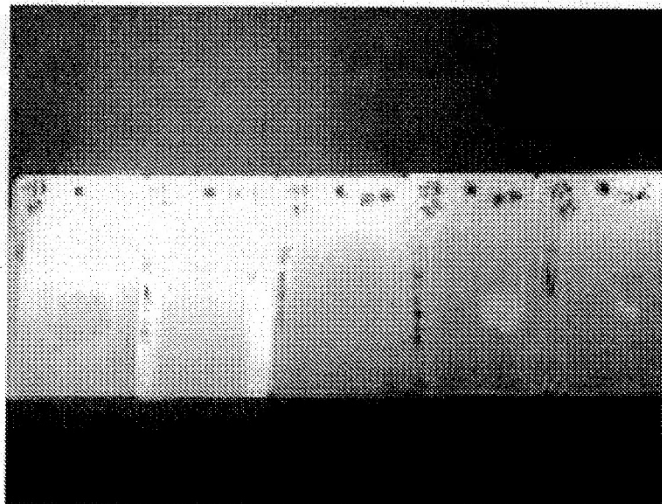


Figura 26A

Ángulos de contacto para agua en mezclas de PFA/LPTFE

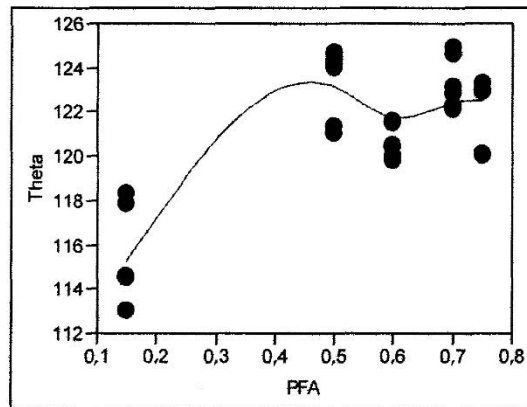


Figura 26B

ΔH de 2ª fusión normalizada de pico de MPF frente a [MPF]

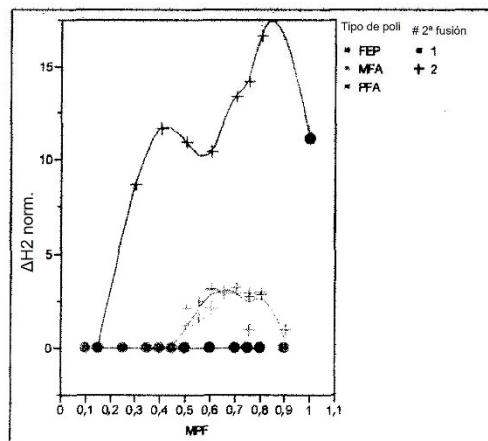


Figura 27

ΔH de fusión normalizada de pico de MPF frente a [MPF]

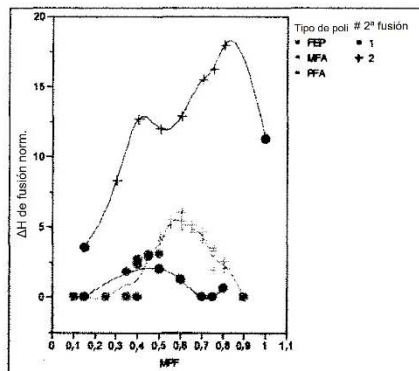


Figura 28

ΔH de 2ª fusión normalizada de pico de LPTFE (SFN-D) frente a [MPF]

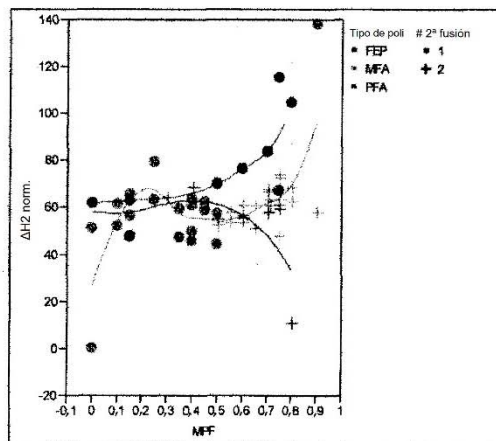


Figura 29

ΔH de fusión normalizada de pico de LPTFE (SFN-D) frente a [MPF]

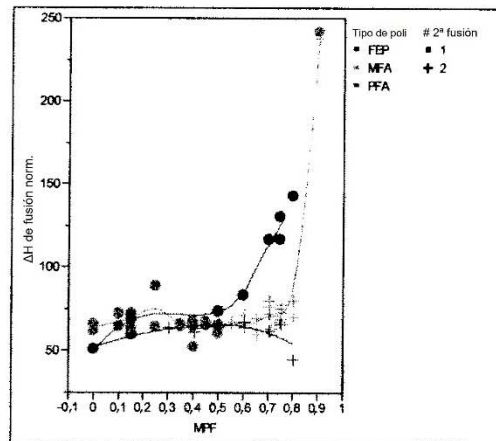


Figura 30

2º pf de LPTFE (SFN-D) frente a [MPF]

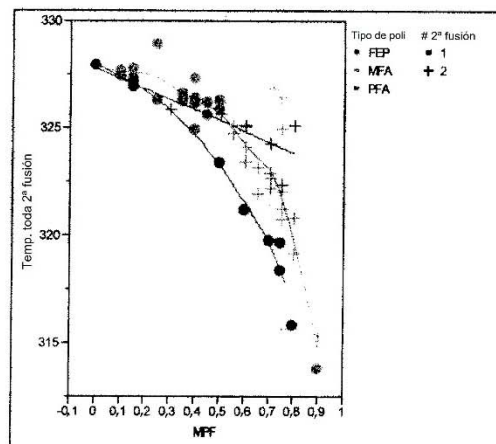


Figura 31

Temp. de fusión de LPTFE (SFN-D) frente a [MPF]

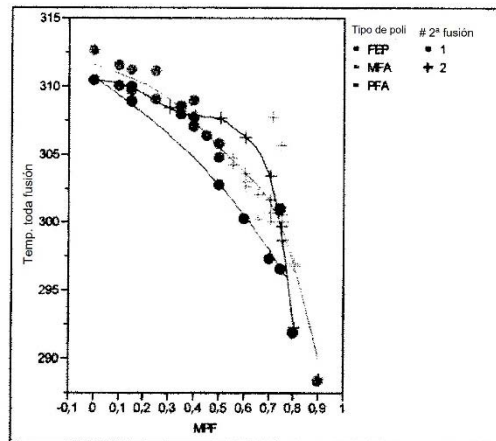


Figura 32

2º pf de la fase de MPF frente a [MPF]

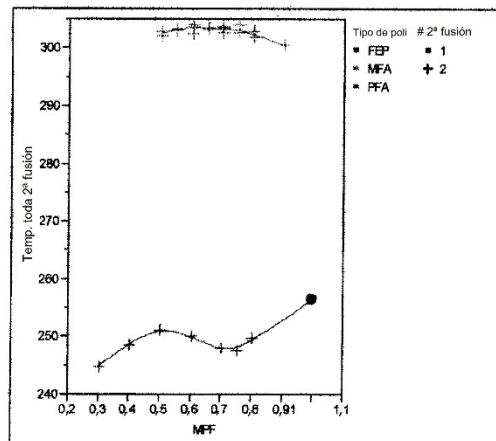


Figura 33

pf de fusión de la fase de MPF frente a [MPF]

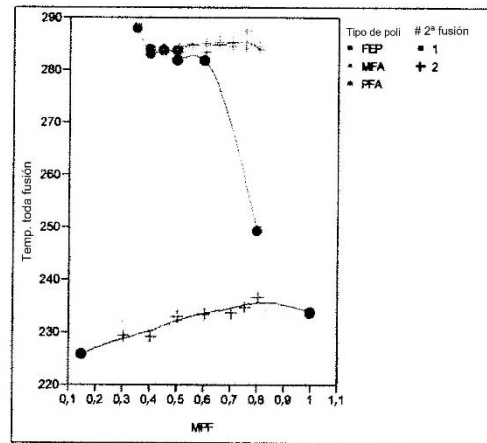


Figure 34

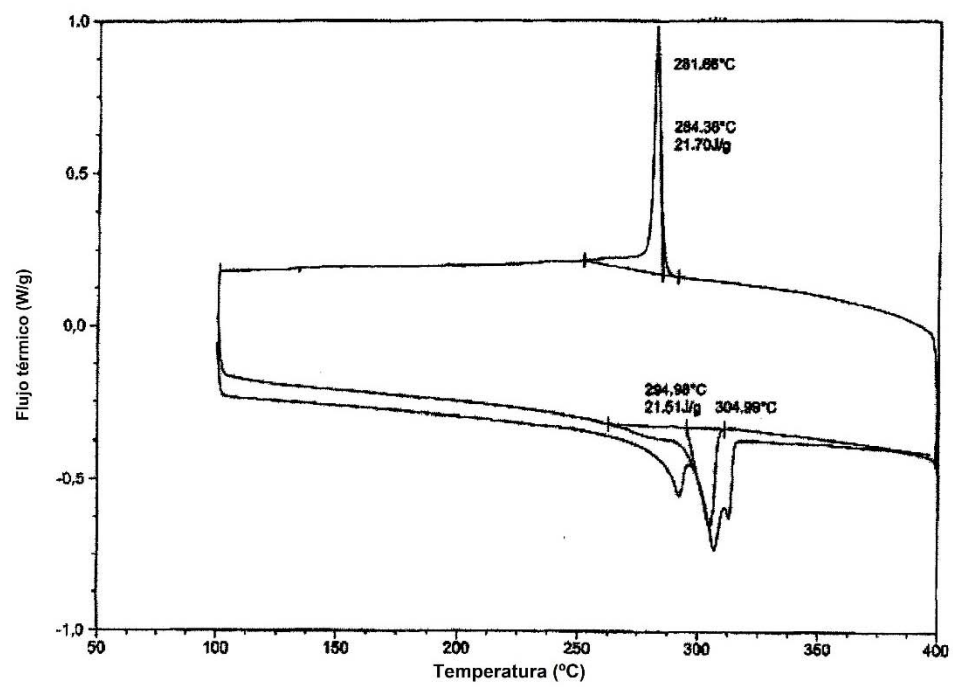


Figura 35

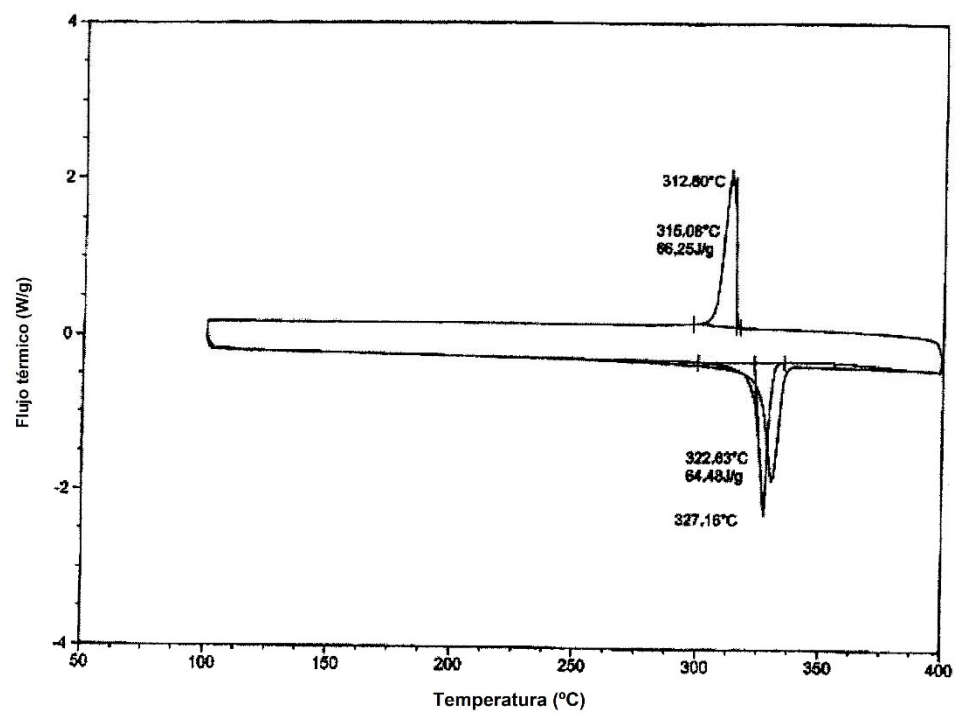


Figura 36

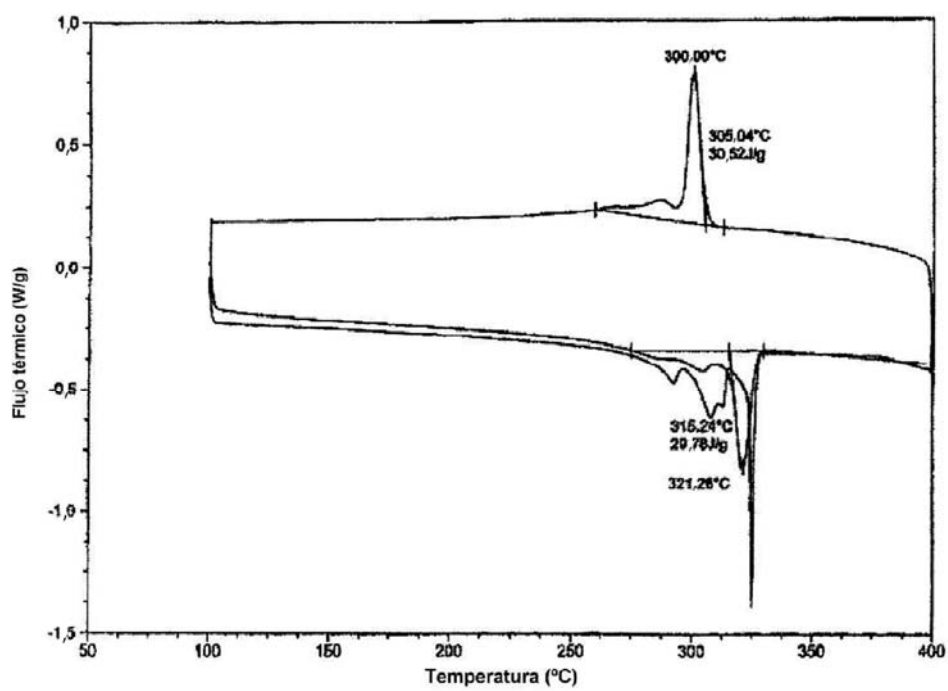


Figura 37

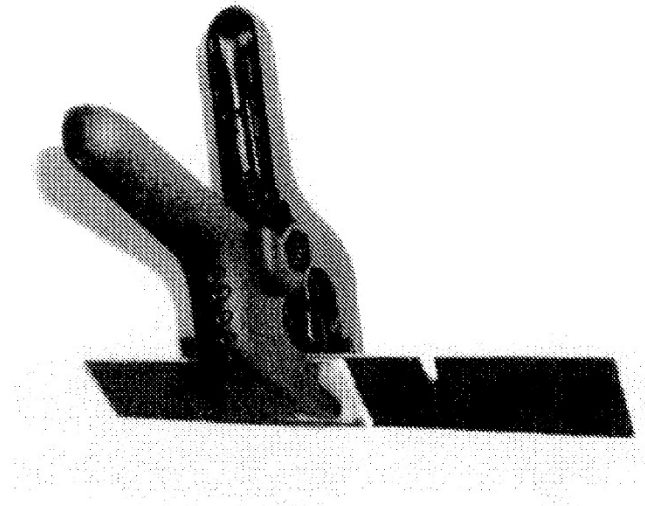


Figura 38

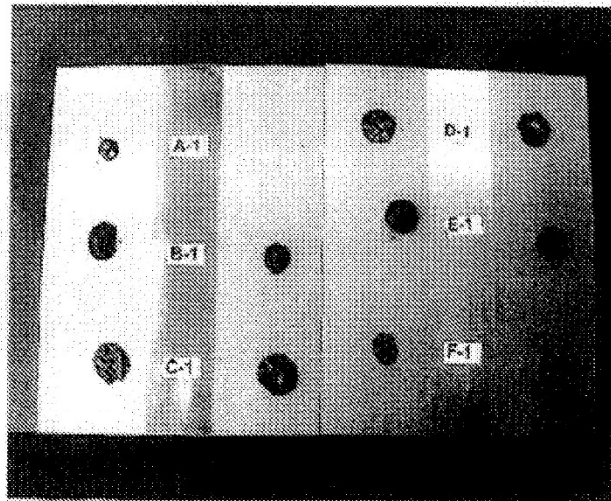


Figura 39

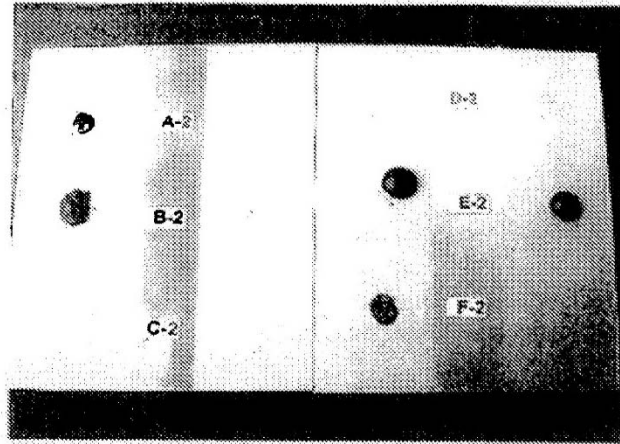


Figura 40

Ajuste de dos variables de Δ de fusión normalizada de PFA frente a la fracción de MPF (PFA)

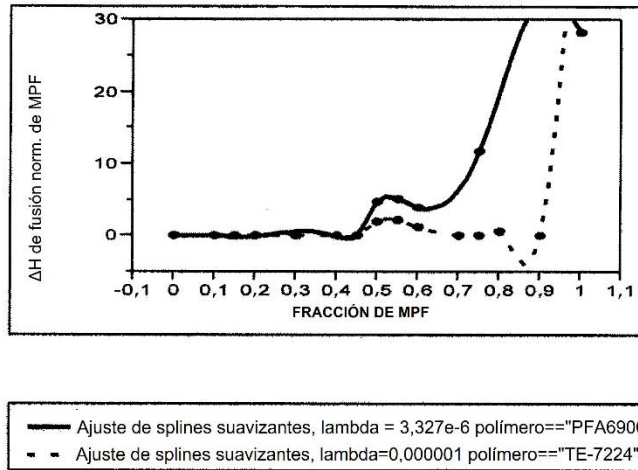


Figura 41

Ajuste de dos variables del ángulo de contacto frente a la fracción de MPF (PFA)

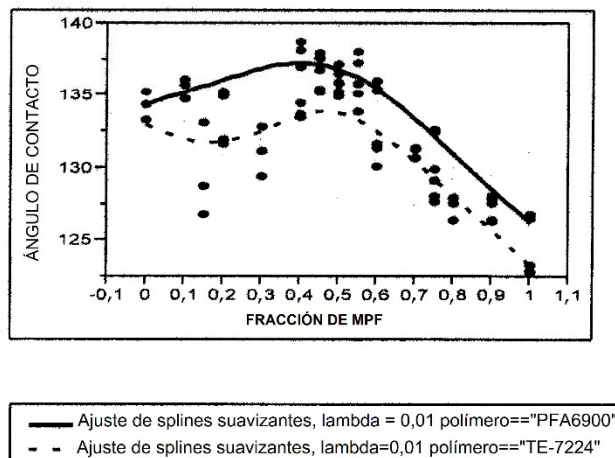


Figura 42

Ajuste de dos variables de Dif de Ac frente a la fracción de MPF (PFA)

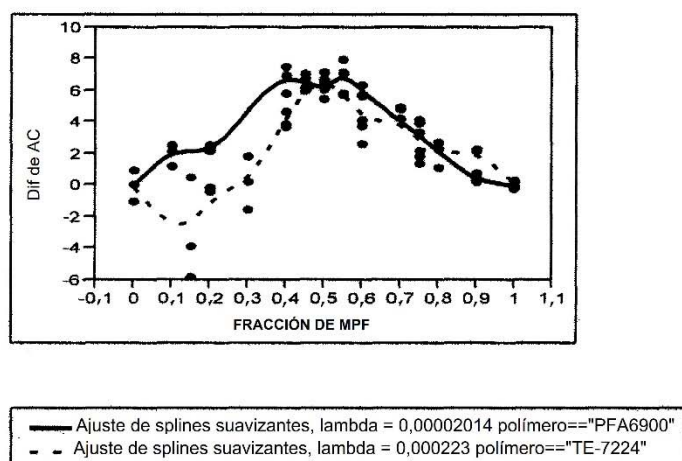


Figura 43

Ajuste de dos variables de ácido en escala 0-1 frente a la fracción de MPF (PFA)

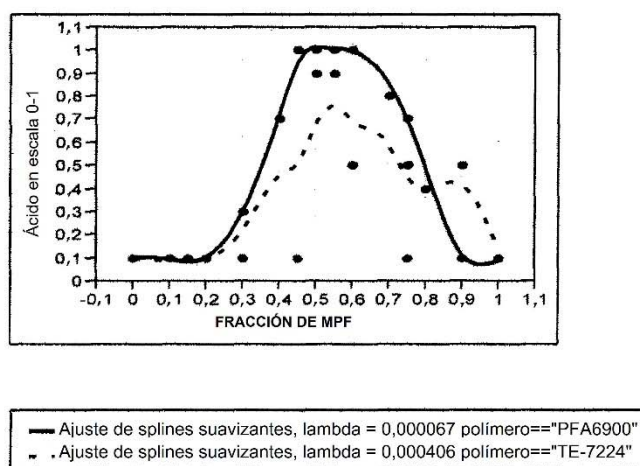


Figura 44

Ajuste de dos variables de pf de fusión de MPF (PFA) frente a la fracción de MPF (PFA)

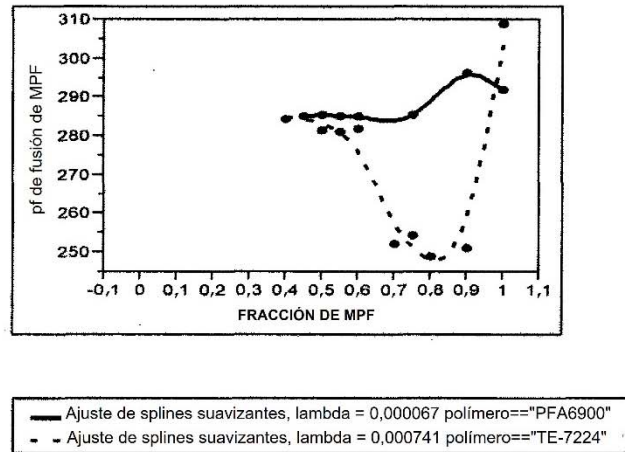


Figura 45

Bivariate Fit of 2nd melt mpt MPF (PFA) vs. MPF (PFA) fraction

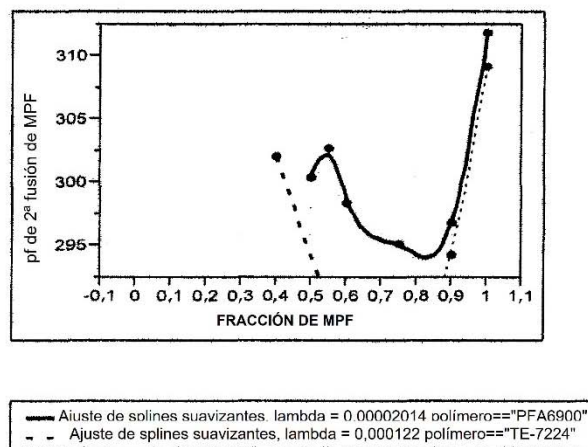


Figura 46

Representación de contorno para ácido de escala 0-1 para MPF

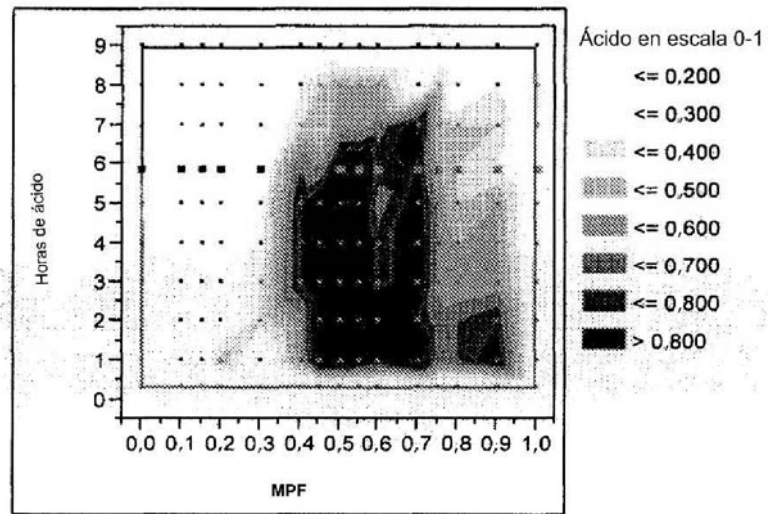
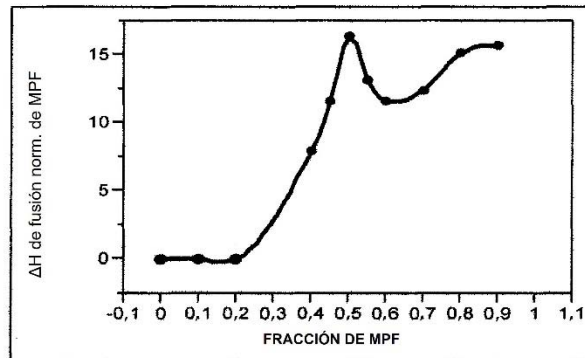


Figura 47

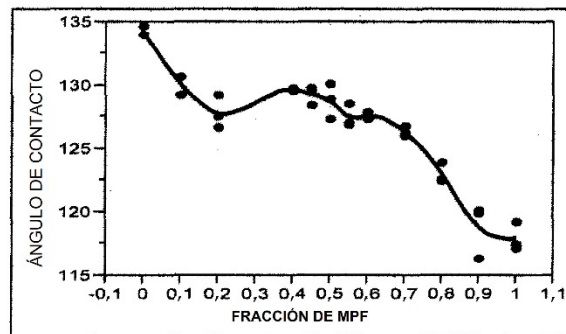
**Ajuste de dos variables de ΔH de fusión normalizada de MPF
(FEP= frente a la fracción de MPF (FEP))**



— Ajuste de splines suavizantes, lambda = 1,824e-6 polímero=="ND-110"

Figura 48

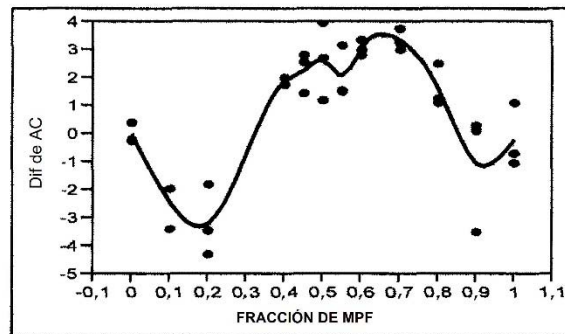
**Ajuste de dos variables del ángulo de contacto frente a la
fracción de MPF (FEP)**



— Ajuste de splines suavizantes, lambda = 6,067e-6 polímero=="ND-110"

Figura 49

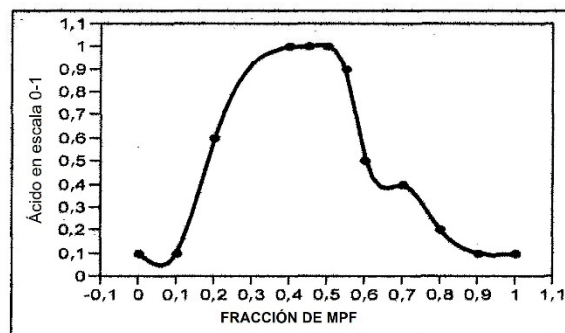
Ajuste de dos ariables de Dif de AC frente a la fracción de MPF (FEP)



Ajuste de splines suavizantes, $\lambda = 0,000001$ polímero=="ND-110"

Figura 50

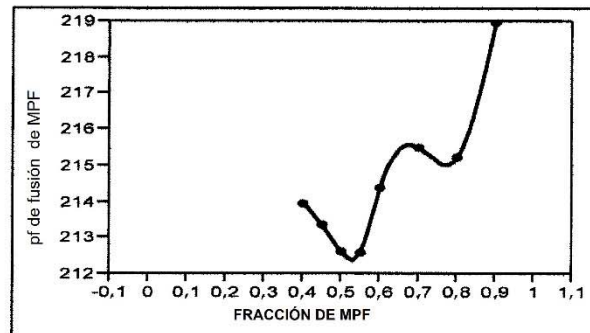
Ajuste de dos variables de ácido en escala 0-1 frente a la fracción de MPF (FEP)



Ajuste de splines suavizantes, $\lambda = 0,000011$ polímero=="ND-110"

Figura 51

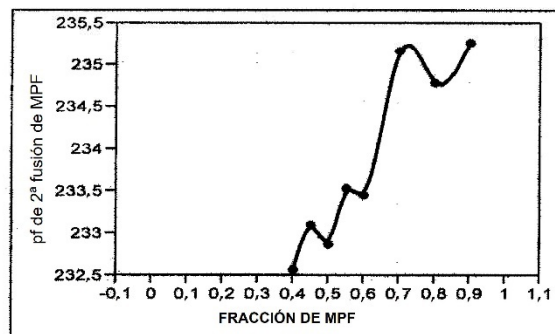
Ajuste de dos variables de pf de fusión de MPF (FEP) frente a la fracción de MPF (FEP)



Ajuste de splines suavizantes, lambda = 0,000001 polímero=="ND-110"

Figura 52

Ajuste de dos variables de pf de 2ª fusión de MPF (FEP) frente a la fracción de MPF (FEP)



Ajuste de splines suavizantes, lambda = 6,067-e6 polímero=="ND-110"

Figura 53

Representación de contorno para ácido en escala 0-1 para MPF (FEP)

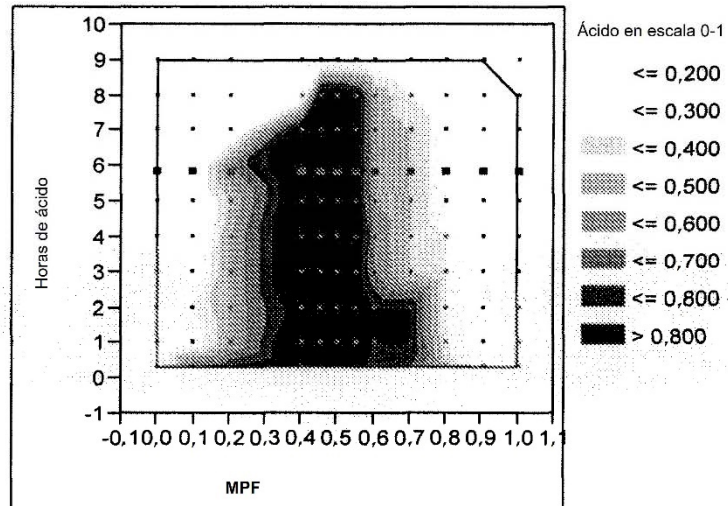
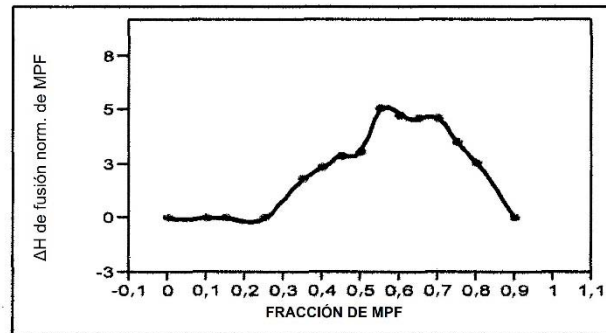


Figura 54

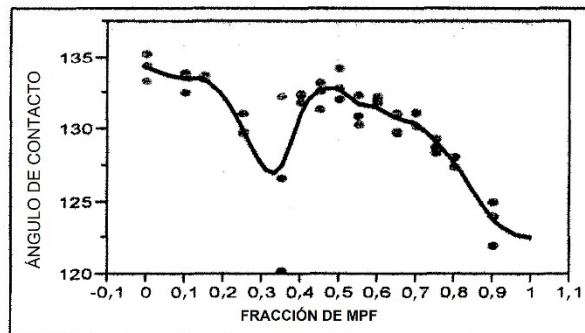
Ajuste de dos variables de ΔH de fusión normalizada de MPF (MFA) frente a la fracción de MPF (MFA)



Ajuste de splines suavizantes, lambda = 0,000001 polímero=="MFA"

Figura 55

Ajuste de dos variables del ángulo de contacto frente a la fracción de MPF (MFA)



Ajuste de splines suavizantes, lambda = 0,000067 polímero=="MFA"

Figura 56

Ajuste de dos variables de Dif de AC frente a la fracción de MPF (MFA)

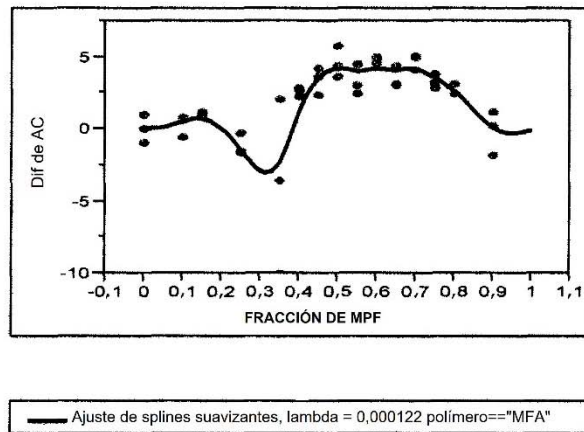


Figura 57

Ajuste de dos variables de ácido en escala 0-1 frente a la fracción de MPF

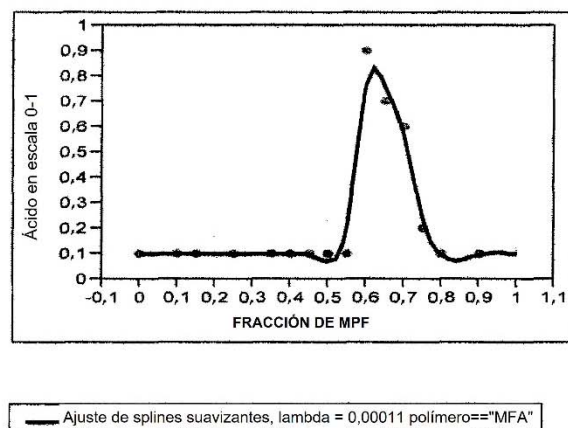


Figura 58

Ajuste de dos variables de pf de fusión de MPF (MFA) frente a la fracción de MPF (MFA)

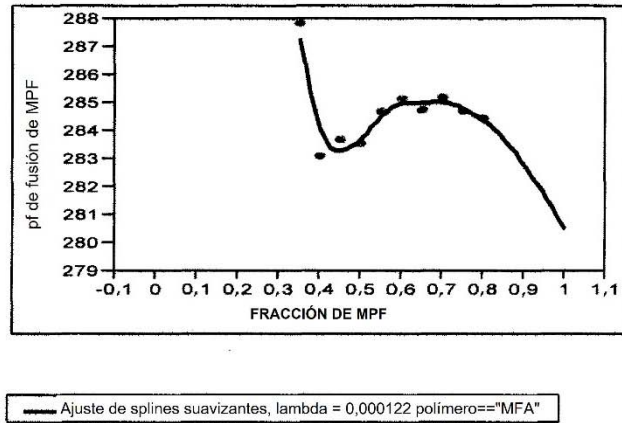


Figura 59

Ajuste de dos variables de pf de 2ª fusión de MPF (MFA) frente a la fracción de MPF (MFA)

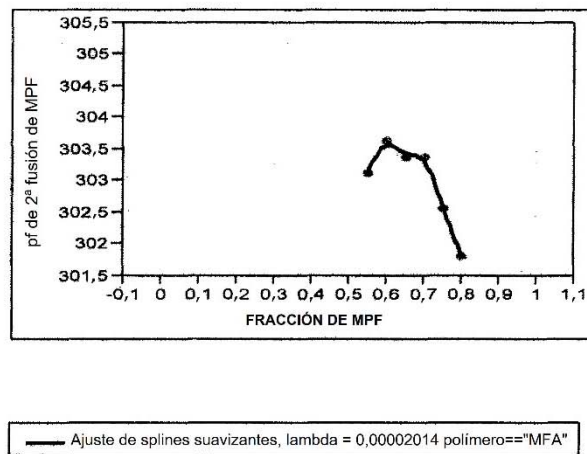


Figura 60

Representación de contorno para ácido en escala 0-1 para MPF (MFA)

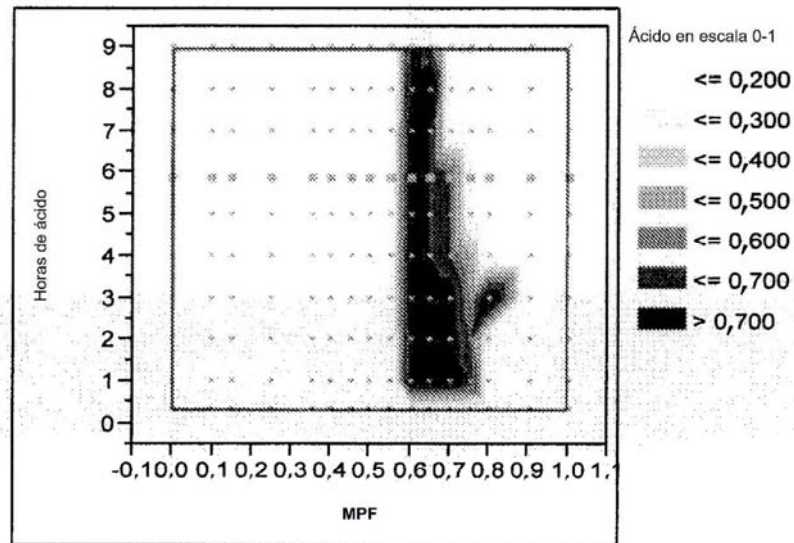


Figura 61

Ajuste de dos variables de ΔH de fusión1 frente a la fracción de MPF (PFA; TE-7224) con LPTFE (TE 3887N)

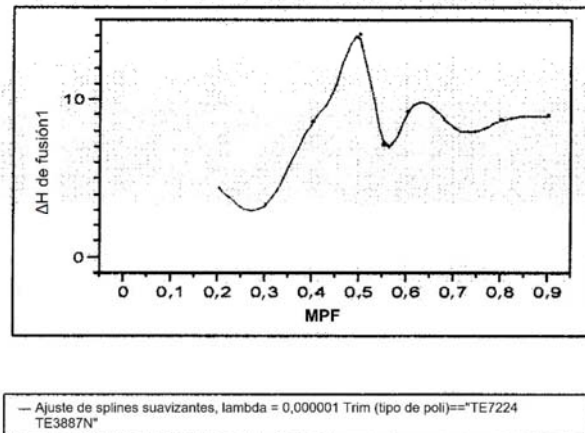


Figura 62

Ajuste de dos variables del ángulo frente a la fracción de MPF (PFA; TE7224) con LPTFE (TE3887N)

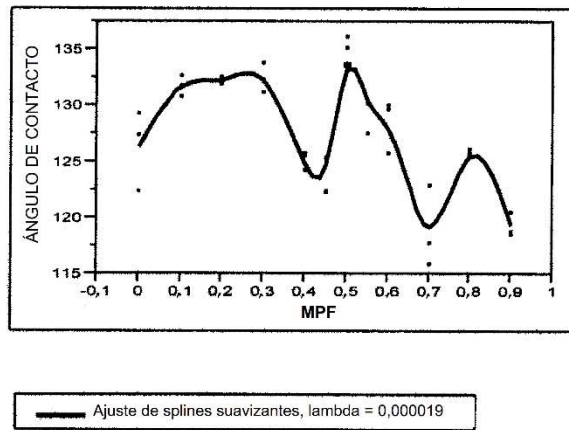


Figura 63

Ajuste de dos variables de Dif de AC frente a MPF (PFA; TE7224) con LPTFE (TE3887N)

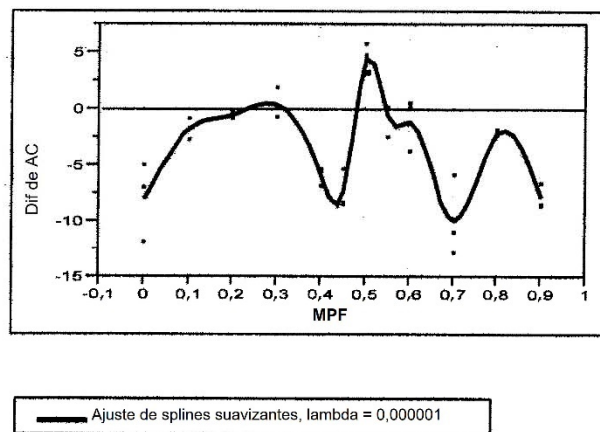


Figura 64