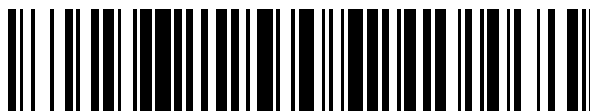


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 873**

51 Int. Cl.:

**C08K 7/02** (2006.01)

**C08J 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2017** E 17180042 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** EP 3424994

54 Título: **Partícula de carga que contiene fibras con anclaje mejorado en una matriz de politetrafluoroetileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.12.2020**

73 Titular/es:  
**BURCKHARDT COMPRESSION AG (100.0%)**  
**Franz-Burckhardt-Strasse 5**  
**8404 Winterthur, CH**

72 Inventor/es:  
**OLLIGES-STADLER, INGA**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 798 873 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

Partícula de carga que contiene fibras con anclaje mejorado en una matriz de politetrafluoroetileno

La presente invención se refiere a una partícula de carga que contiene fibras, a un material compuesto de una matriz de politetrafluoroetileno, estando dispersadas en la matriz estas partículas de carga que contienen fibras, y a un procedimiento para producir dichas partículas de carga que contienen fibras.

El politetrafluoroetileno (PTFE) se caracteriza por un campo de aplicación térmica extraordinariamente amplio, es químicamente resistente prácticamente de forma universal y presenta una excelente resistencia a la luz, las condiciones meteorológicas y el vapor de agua caliente. Además, el PTFE se caracteriza por unas propiedades de deslizamiento muy buenas, un excelente comportamiento antiadherente y buenas propiedades eléctricas y buenas propiedades dieléctricas, por lo que el PTFE está muy demandado para múltiples aplicaciones, y en particular como material de obturación. Sin embargo, el PTFE presenta una estabilidad mecánica relativamente baja y propiedades de fluencia y de flujo en frío relativamente malas, por lo que para muchas aplicaciones el PTFE no puede ser utilizado en forma pura, sino reforzado con materiales de carga, estando dispersadas en una matriz de PTFE una carga inorgánica, una carga orgánica y/o fibras. Algunos ejemplos de materiales de carga y fibras adecuados son fibras de vidrio, polvo de carbón, grafito y fibras de carbono. En este contexto, la adición del material o los materiales de carga conduce a una mejora de las propiedades mecánicas del material compuesto. El documento US 4026863 A describe materiales compuestos de polímero de fluorocarbono con una superficie de material de carga tratada con polisulfuro de fenileno.

Sin embargo, el PTFE presenta en su superficie una baja adherencia no solo con respecto a otros materiales, sino también con respecto a la mayoría de los materiales de carga comercialmente interesantes y en particular con respecto a los materiales de carga poliméricos. Esto puede conducir incluso a que el comportamiento de desgaste de composiciones de PTFE y material de carga sea peor que el de PTFE solo. Para mejorar la adherencia de materiales de carga con PTFE ya se ha propuesto la adición de agentes adhesivos en dichos materiales compuestos. Sin embargo, estos agentes adhesivos pueden conducir a reacciones no deseadas y no pueden ser utilizados en algunas aplicaciones, en particular bajo condiciones de oxígeno.

A partir de aquí, la presente invención tiene por objetivo proporcionar un material de carga polimérico para PTFE, que se caracterice por una adherencia mejorada con PTFE.

Este objetivo se resuelve según la invención mediante una partícula de carga que contiene fibras, en la que dos o más fibras están incluidas al menos parcialmente en una partícula sólida de un polímero seleccionado entre el grupo consistente en polisulfuros de fenileno, polímeros con carácter de cristal líquido, polifenileno-sulfonas, poliéter-sulfonas, poliimididas termoplásticas, poliamidimididas, resinas epoxi, polímeros de perfluoroalcoxi y cualquier mezcla de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados, en donde al menos una parte de las fibras sobresale de la partícula sólida con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida, en donde la partícula de carga que contiene fibras presenta una dimensión longitudinal máxima de 1.000  $\mu\text{m}$  y las fibras presentan un grosor de a lo sumo 100  $\mu\text{m}$ .

Esta solución se basa en el reconocimiento de que mediante la inclusión parcial de fibras que no presentan un grosor demasiado grande en una partícula de un polímero seleccionado entre el grupo consistente en polisulfuros de fenileno, polímeros con carácter de cristal líquido, polifenileno-sulfonas, poliéter-sulfonas, poliimididas termoplásticas, poliamidimididas, resinas epoxi, polímeros de perfluoroalcoxi y cualquier mezcla de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados, de tal modo que al menos una parte de las fibras sobresale de la partícula sólida con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida, se puede mejorar considerablemente la adherencia de la partícula polimérica con PTFE. Esto se logra mediante los extremos de fibra que sobresalen de la partícula polimérica, que en principio actúan como agentes adhesivos físicos, ya que anclan mecánicamente la partícula polimérica en la matriz de PTFE. En principio, la partícula de carga según la invención consiste en una estructura en forma de erizo, en la que múltiples extremos de fibra sobresalen de la superficie de la partícula polimérica, lo que conduce a una superficie de la partícula correspondientemente rugosa que mejora la adherencia. En este contexto, las fibras se unen más firmemente al material de carga polimérico en el que están incluidas que al PTFE, con lo que se evita de forma fiable que las fibras se suelten del material de carga polimérico.

De acuerdo con la invención, como polímero para la partícula sólida se utiliza polisulfuro de fenileno, polímero con carácter de cristal líquido, polifenileno-sulfonas, poliéter-sulfonas, poliimididas termoplásticas, poliamidimididas, resinas epoxi, polímeros de perfluoroalcoxi o una mezcla de los mismos. En particular se obtienen buenos resultados con partículas sólidas que contienen como polímero polisulfuro de fenileno. El polisulfuro de fenileno también resiste altas temperaturas de sinterización de más de 360  $^{\circ}\text{C}$ , que frecuentemente se utilizan para la producción de componentes de PTFE. Además, el polisulfuro de fenileno como material de carga mejora las propiedades de fluencia y de flujo en frío del PTFE.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferible de la presente invención está previsto que la partícula sólida contenga como polímero polisulfuro de fenileno reticulado. Este material tiene un comportamiento termoendurecible y ya no se funde, por lo que es especialmente robusto y se une de forma especialmente firme a las fibras parcialmente incluidas.

Para obtener en una medida especialmente alta el efecto reforzador de la adherencia de las fibras que sobresalen de la partícula, en un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone que en la partícula de carga que contiene fibras estén incluidas parcialmente más de 2, preferiblemente más de 5 y de forma especialmente más de 10 fibras.

5 La presente invención no está especialmente limitada en lo que respecta a la naturaleza química de las fibras. En particular, las fibras se pueden seleccionar entre el grupo consistente en fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras poliméricas, fibras cerámicas, fibras metálicas y cualquier mezcla de dos o más de los tipos de fibra anteriormente mencionados. En particular se obtienen buenos resultados con fibras de carbono, que no solo son estables químicamente, sino que también se caracterizan por una resistencia a la tracción especialmente alta.

10 Además, para poder incorporar suficientes fibras en la partícula polimérica de carga, es preferible que las fibras no sean demasiado gruesas. En particular se obtienen buenos resultados con fibras que presentan un grosor de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . Más preferiblemente, las fibras presentan un grosor de 2 a 75  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferible de 5 a 50  $\mu\text{m}$  y de forma totalmente preferible de 6 a 20  $\mu\text{m}$ .

15 Para obtener en una medida especialmente alta el efecto reforzador de la adherencia de las fibras que sobresalen de la partícula, según otra forma de realización especialmente preferible de la presente invención se propone que al menos una parte de las fibras sobresalga de la partícula sólida de 1 a 100  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 10 a 50  $\mu\text{m}$  con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida. Si el extremo sobresaliente es demasiado corto, el efecto de anclaje logrado con el mismo es demasiado bajo. Si el extremo sobresaliente sobrepasa una longitud determinada, la longitud creciente ya no contribuye a mejorar la adherencia y, sin embargo, debido a la mayor cantidad de material de fibra, conduce a unos costes de material innecesariamente elevados, en particular en el caso de las fibras de carbono.

Igualmente, para obtener en una medida especialmente alta el efecto reforzador de la adherencia de las fibras que sobresalen de la partícula, también es preferible que al menos 2, preferiblemente al menos 5 y de forma especialmente preferible al menos 10 fibras sobresalgan de la partícula sólida con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida.

25 Además, es preferible que la partícula de carga que contiene fibras presente una longitud máxima de 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 500  $\mu\text{m}$  y de forma especialmente preferible de 10 a 200  $\mu\text{m}$ . Esto posibilita una buena dispersión en el material de PTFE.

30 La presente invención no está especialmente limitada en lo que respecta a la forma de la partícula de carga. Por ejemplo, la partícula de carga puede presentar una conformación esférica, elipsoide, cilíndrica o irregular. Con partículas de carga con forma irregular se obtienen resultados especialmente buenos.

Otro objeto de la presente invención consiste en un material compuesto de una matriz de politetrafluoroetileno, conteniendo el material compuesto en la matriz las partículas de carga que contienen fibras anteriormente descritas.

35 El material compuesto puede contener por ejemplo de un 40 a un 90% en peso, y en particular de un 50 a un 70% en peso, de PTFE y/o PTFE modificado; de un 5 a un 50% en peso, y en particular de un 10 a un 40% en peso, de la partícula de carga que contiene fibras anteriormente descrita; y de un 0 a un 10% en peso, y en particular de un 1 a un 5% en peso, de materiales de carga inorgánicos no en forma de fibras, como grafito, carbón, bisulfuro de molibdeno, polvo cerámico o metales; siendo la suma de los componentes naturalmente de un 100% en peso.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir la partícula de carga que contiene fibras anteriormente descrita. De acuerdo con la invención, el procedimiento incluye las siguientes etapas:

40 a) mezclar fibras con un espesor de a lo sumo 100  $\mu\text{m}$  con un polímero seleccionado entre el grupo consistente en polisulfuros de fenileno, polímeros con carácter de cristal líquido, polifenileno-sulfonas, poliéter-sulfonas, poliimididas termoplásticas, poliamidimididas, resinas epoxi, polímeros de perfluoroalcoxi y cualquier mezcla de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados, presentando las fibras un punto de fusión superior al del polímero, para obtener una mezcla de fibras-polímero;

45 b1) fundir la mezcla de fibras-polímero obtenida en la etapa a) a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero, pero inferior a la temperatura de fusión de las fibras, para obtener una mezcla de fibras-masa fundida; o

b2) endurecer los componentes poliméricos de la mezcla de fibras-polímero obtenida en la etapa a) mediante reacción química para obtener un material compuesto de fibras-polímero;

50 c) en caso dado enfriar el material compuesto de fibras-polímero obtenido en la etapa b1) o b2); y

d) triturar el material compuesto de fibras-polímero obtenido en la etapa c) para obtener partículas de carga que contienen fibras con una longitud máxima de 1.000  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, en la etapa a) se utiliza como polímero un polisulfuro de fenileno y las etapas de procedimiento b1), c) y d) se llevan a cabo bajo atmósfera de aire, de modo que el polisulfuro de fenileno se reticula. Si en la etapa a) se

utiliza una resina epoxi como polímero, ésta se reticula en la etapa b2) mediante reacción química de los grupos epoxi con el endurecedor añadido en la etapa a). Dependiendo del tipo de endurecedor, la reticulación tiene lugar a temperatura ambiente, en cuyo caso se suprime la etapa c), o con calor a temperaturas entre 50 y 200 °C.

5 En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone que el material compuesto de fibras-polímero se triture en la etapa d) para obtener partículas de carga que contienen fibras con una longitud máxima de 1 a 1.000 µm, preferiblemente de 5 a 500 µm y de forma especialmente preferible de 10 a 200 µm.

10 En este contexto, la trituración del material compuesto de fibras-polímero en la etapa c) se lleva a cabo preferiblemente mediante molienda o machacadura. Las fibras se dañan menos en la machacadura que en la molienda, por lo que la trituración del material compuesto de fibras-polímero en la etapa d) mediante machacadura es especialmente preferible. La machacadura del material compuesto de fibras-polímero tiene ventajosamente como consecuencia que las partículas de carga producidas de este modo presentan formas de partícula individualmente diferentes y, por lo tanto, las partículas de carga están conformadas con formas irregulares, individualmente diferentes.

La presente invención se refiere además a partículas de carga que contienen fibras, que se pueden obtener con el procedimiento anteriormente descrito.

15 La presente invención se describe a continuación por medio de una figura que ilustra la invención, pero no la limita.

En este contexto la única

figura muestra esquemáticamente una sección transversal de una partícula de carga que contiene fibras según una forma de realización de la presente invención.

20 La partícula (10) de carga que contiene fibras mostrada en una sección transversal es irregular, por ejemplo, conformada esencialmente con forma esférica, y consiste en una partícula 12 de polisulfuro de fenileno en la que están incluidas parcialmente múltiples fibras 14 de carbono. Todas las fibras 14 de carbono sobresalen de la partícula 12 de polisulfuro de fenileno con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula 12 de polisulfuro de fenileno. Por lo tanto, la partícula 10 de carga que contiene fibras presenta una estructura esencialmente en forma de erizo, en la que múltiples extremos de fibra sobresalen de la superficie de la partícula 12 polimérica, lo que conduce a una superficie de la partícula 10 correspondientemente rugosa que mejora la adherencia con PTFE.

25

La presente invención se describe a continuación por medio de un ejemplo de realización que ilustra la invención.

### Ejemplo

30 800 g de polisulfuro de fenileno en polvo se mezclaron con 400 g de fibras de carbono con una longitud de fibra de 150 µm y con un diámetro de fibra de 15 µm, y la mezcla así obtenida se distribuyó sobre una chapa metálica. A continuación, la mezcla se calentó sobre la chapa metálica durante 6 horas a 300 °C para fundir el polisulfuro de fenileno con un punto de fusión de 285 °C. A continuación, la mezcla se enfrió y la masa fundida polimérica que contenía fibras solidificadas se trituró por ejemplo con una mezcladora de alto rendimiento que incluía un mecanismo de impactos, hojas o cuchillas, o por ejemplo con un molino, para obtener partículas de carga que contenían fibras con un diámetro medio de 50 µm.

35 A continuación, se preparó la siguiente mezcla:

un 63% en peso de PTFE;

un 35% en peso de las partículas de polisulfuro de fenileno anteriormente descritas que contenían fibras de carbono; y

un 2% en peso de grafito.

40 La mezcla se procesó después a 370 °C durante 3 horas para obtener un material compuesto y luego se enfrió a temperatura ambiente. El material compuesto así producido se caracterizaba por una excelente adherencia de las partículas de polisulfuro de fenileno que contenían fibras de carbono con PTFE.

**REIVINDICACIONES**

1. Partícula de carga que contiene fibras, en la que dos o más fibras están incluidas al menos parcialmente en una partícula sólida de un polímero seleccionado entre el grupo consistente en polisulfuros de fenileno, polímeros con carácter de cristal líquido, polifenileno-sulfonas, poliéter-sulfonas, poliimididas termoplásticas, poliamidimidadas, resinas epoxi, polímeros de perfluoroalcoxi y cualquier mezcla de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados, en donde al menos una parte de las fibras sobresale de la partícula sólida con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida, en donde la partícula de carga que contiene fibras presenta una dimensión longitudinal máxima de 1.000 µm y las fibras presentan un grosor de a lo sumo 100 µm.
2. Partícula de carga que contiene fibras según la reivindicación 1, caracterizada por que la partícula sólida contiene como polímero polisulfuro de fenileno.
3. Partícula de carga que contiene fibras según la reivindicación 2, caracterizada por que la partícula sólida contiene como polímero polisulfuro de fenileno reticulado.
4. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en la misma están incluidas parcialmente más de 2, preferiblemente más de 5 y de forma especialmente preferible más de 10 fibras.
5. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que las fibras se seleccionan entre el grupo consistente en fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras poliméricas, fibras cerámicas, fibras metálicas y cualquier mezcla de dos o más de las fibras anteriormente mencionadas.
6. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que las fibras son fibras de carbono.
7. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que las fibras presentan un grosor de 1 a 100 µm, preferiblemente de 2 a 75 µm, de forma especialmente preferible de 5 a 50 µm y de forma totalmente preferible de 6 a 20 µm.
8. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos una parte de las fibras sobresale de la partícula sólida de 1 a 100 µm y preferiblemente de 10 a 50 µm con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida.
9. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos 2, preferiblemente al menos 5 y de forma especialmente preferible al menos 10 fibras sobresalen de la partícula sólida con su extremo opuesto al extremo incluido en la partícula sólida.
10. Partícula de carga que contiene fibras según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la partícula de carga que contiene fibras presenta una longitud máxima de 1 a 1.000 µm, preferiblemente de 5 a 500 µm y de forma especialmente preferible de 10 a 200 µm.
11. Material compuesto de una matriz de politetrafluoroetileno, conteniendo el material compuesto en la matriz

partículas de carga que contienen fibras según una de las reivindicaciones precedentes.

12. Procedimiento para producir las partículas de carga que contienen fibras según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye las siguientes etapas:

5 a) mezclar fibras con un espesor de a lo sumo 100  $\mu\text{m}$  con un polímero seleccionado entre el grupo consistente en polisulfuros de fenileno, polímeros con carácter de cristal líquido, polifenileno-sulfonas, poliéter-sulfonas, poliimididas termoplásticas, poliamidimididas, resinas epoxi, polímeros de perfluoroalcoxi y cualquier mezcla de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados, presentando las fibras un punto de fusión superior al del polímero, para obtener una mezcla de fibras-polímero;

10 b1) fundir la mezcla de fibras-polímero obtenida en la etapa a) a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero, pero inferior a la temperatura de fusión de las fibras, para obtener una mezcla de fibras-masa fundida; o

b2) endurecer los componentes poliméricos de la mezcla de fibras-polímero obtenida en la etapa a) mediante reacción química para obtener un material compuesto de fibras-polímero;

c) en caso dado enfriar el material compuesto de fibras-polímero obtenido en la etapa b1) o b2); y

15 d) triturar el material compuesto de fibras-polímero obtenido en la etapa c) para obtener partículas de carga que contienen fibras con una longitud máxima de 1.000  $\mu\text{m}$ .

13. Procedimiento según la reivindicación 12,

caracterizado por que

20 en la etapa a) se utiliza como polímero un polisulfuro de fenileno y las etapas de procedimiento b1), c) y d) se llevan a cabo bajo atmósfera de aire, de modo que el polisulfuro de fenileno se reticula.

14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13,

caracterizado por que

25 el material compuesto de fibras-polímero se tritura en la etapa c) para obtener partículas de carga que contienen fibras con una dimensión longitudinal máxima de 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 500  $\mu\text{m}$  y de forma especialmente preferible de 10 a 200  $\mu\text{m}$ .

15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14,

caracterizado por que

la trituración del material compuesto de fibras-polímero en la etapa c) se lleva a cabo mediante molienda o preferiblemente mediante machacadura.

