



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 319 998**

51 Int. Cl.:  
**C08F 259/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04791283 .7**

96 Fecha de presentación : **22.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1687350**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.08.2006**

54 Título: **Polvos PTFE-polímero acoplados por radicales y proceso para su producción.**

30 Prioridad: **30.10.2003 DE 103 51 813**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.05.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.05.2009**

73 Titular/es: **Leibniz-Institut für Polymerforschung  
Dresden e.V.  
Hohe Strasse 6  
01069 Dresden, DE**

72 Inventor/es: **Lehmann, Dieter y  
Klüpfel, Bernd**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 319 998 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

Polvos PTFE-polímero acoplados por radicales y proceso para su producción.

5 La invención se refiere al campo de la química y concierne a polvos PTFE-polímero acoplados por radicales que pueden emplearse por ejemplo como materiales tribológicos y a un proceso para su producción.

10 “En la búsqueda de materiales polímeros apropiados para la construcción de reactores nucleares se comprobó que el PTFE - en contraposición a su elevada estabilidad química y térmica - es extraordinariamente sensible a las radiaciones. El material comienza a degradarse a pequeñas dosis de energía, tanto en condiciones inertes como en presencia de oxígeno, se vuelve ya quebradizo entre 0,2 y 0,3 kGy, y a una dosis de radiación menor que 100 kGy se desmenuza ...

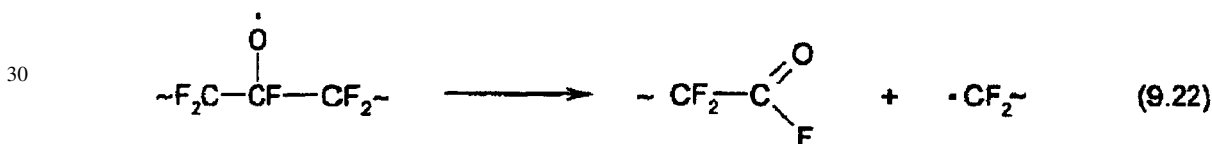
15 A partir de unos 360°C, la degradación radioquímica pura se superpone acusadamente a una térmica ...

Debido a la evolución aleatoria de la degradación radioquímica se forman productos de reacción con un amplio espectro de longitudes de onda ...

20 En el caso de la irradiación de PTFE en presencia de oxígeno se forman a partir de los radicales perfluoroalquilo formados en primer lugar radicales peroxi y alcoxi ...

Pasando por la etapa intermedia de la formación del radical alcoxi se degrada gradualmente el radical perfluoroalquilo terminal con acortamiento de cadenas y formación de difluoruro de carbonilo ...

25 Por el contrario, a partir de los radicales alcoxi laterales se forman fluoruros de ácidos perfluoroalcanoicos y radicales perfluoroalquilo terminales ...



35 ... Los polímeros en emulsión y suspensión de PTFE sin sinterizar y sin comprimir tienen carácter fibroso-afieltrado. Una transferencia p.ej. de las propiedades antiadhesivas y deslizantes del PTFE a otros medios por incorporación en dispersiones acuosas u orgánicas, polímeros, colorantes, barnices, resinas o lubricantes no es posible, porque este PTFE no puede homogeneizarse en sí mismo, sino que tiende a formación de grumos, se aglomera, sobrenada, o se sedimenta. Por efecto de la radiación energéticamente rica con una dosis de energía de aproximadamente 100 kGy se obtiene a partir de los polímeros fibrosos-afieltrados, a causa de la degradación parcial de las cadenas del polímero, un polvo fino que fluye libremente. Este polvo contiene todavía aglomerados sueltos, que pueden disgregarse fácilmente en partículas primarias con diámetro de partícula < 5 μm. Por irradiación en presencia de sustancias reaccionantes se incorporan grupos funcionales en el polímero. Si la irradiación se efectúa al aire se obtienen entonces según la ecuación (9.22) (e hidrólisis subsiguiente de los grupos -COF por la humedad atmosférica) grupos carboxilo. Si se añade (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> antes de la irradiación, se obtienen grupos que contienen azufre. Estos grupos funcionales reducen tan sensiblemente el carácter hidrófobo y organófobo del PTFE tan sensiblemente que los polvos finos obtenidos pueden homogeneizarse satisfactoriamente con otros medios. Las propiedades positivas del PTFE, como las excelentes propiedades de deslizamiento, desmoldeo y lubricación en seco, así como la alta estabilidad química y térmica, se mantienen. Los grupos carboxilo y sulfo, unidos a la cadena perfluorada, exhiben asimismo una elevada inercia química ...

50 Debido a la insolubilidad del PTFE y sus productos de degradación (a excepción de los productos de peso molecular muy bajo) no pueden aplicarse los métodos habituales de determinación del peso molecular. La determinación del peso molecular tiene que realizarse por vía indirecta.” [A. Heger *et al.*, Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag, Berlín, 1990]

60 La incompatibilidad con otros materiales repercute en muchos casos desfavorablemente. Por una activación química de PTFE por los procesos conocidos con (1.) amiduro de sodio en amoníaco líquido y (2.) compuestos alcali-alquili y alcali-aromáticos en disolventes apróticos inertes puede lograrse una modificación. Por estas modificaciones pueden conseguirse interacciones en las superficies límite mejoradas desde el punto de vista reactivo o sólo por fuerzas de absorción.

65 La valorización de los productos de la degradación del PTFE se realiza en múltiples campos de aplicación como por ejemplo como aditivo para materias plásticas con objeto de la obtención de propiedades deslizantes o antiadherentes. Las sustancias en polvo fino se dispersan más o menos finamente como componente de carga en una matriz [Ferse *et al.*, Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; Ferse *et al.*, DD-PS 146 7116 (1979)]. En el caso de pérdida del componente matriz, el polvo fino de PTFE puede eliminarse o recuperarse.

## ES 2 319 998 T3

Aunque en los campos de aplicación de polvo fino de PTFE se consigue una mejora de las propiedades en comparación con los aditivos comerciales exentos de fluorocarbonos, la incompatibilidad, la insolubilidad, el acoplamiento inconsistente e incluso la distribución heterogénea son inconvenientes para muchos campos de aplicación.

5 Adicionalmente se conocen plásticos de injerto fluorados (US 5.576.106), que están constituidos por partículas de plástico fluoradas, en cuya superficie está injertado un compuesto etilénicamente insaturado no homopolimerizado. En este caso, los compuestos etilénicamente insaturados no homopolimerizados pueden ser ácidos, ésteres o anhídridos.

10 Estos plásticos de injerto fluorados se producen por exposición del polvo de plástico fluorado en presencia de un compuesto etilénicamente insaturado a una fuente de radiación ionizante. De este modo se produce la unión del compuesto etilénicamente insaturado a la superficie de las partículas de plástico fluoradas.

15 La finalidad de la invención es proporcionar polvos PTFE-polímero acoplados por radicales, que después de incorporación en una matriz como una composición PTFE-polímero con propiedades de deslizamiento comparables exhiben resistencias al desgaste mejoradas y con ello se prolonga la duración de vida de las piezas constituidas por esta composición, y proporcionar adicionalmente un proceso sencillo y eficiente para la producción de polvos PTFE-polímero de este tipo acoplados por radicales.

20 La finalidad se consigue por la invención especificada en las reivindicaciones. Perfeccionamientos de la misma son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

25 Los polvos PTFE-polímero acoplados por radicales correspondientes a la invención pueden obtenerse por modificación radioquímica y/o plasmaquímica de polvos de PTFE con aporte de oxígeno y transformación reactiva de los polvos de PTFE modificados con compuestos de estireno, acrilonitrilo, anhídrido maleico, ácido acrílico, (met)acrilato de metilo, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilamida o sus mezclas como monómeros polimerizables, olefinicamente insaturados en dispersión o en estado puro, acoplándose por radicales a la superficie de la partícula homo-, co- o ter-polímeros de los monómeros polimerizables olefinicamente insaturados.

30 Ventajosamente, el polvo de PTFE se modifica por medios radioquímicos.

Es asimismo ventajoso el polvo de PTFE modificado radioquímicamente con una dosis de radiación superior a 50 kGy y preferiblemente con una dosis de radiación mayor que 100 kGy.

35 En el proceso correspondiente a la invención para la producción de polvos PTFE-polímero acoplados por radicales, el polvo de PTFE que contiene centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) después de una modificación radioquímica y/o plasmaquímica en dispersión o en estado puro se transforma por reacción por adición de monómeros polimerizables olefinicamente insaturados. En este caso tiene lugar durante la transformación reactiva una reacción de degradación del polímero para dar homo-, co- o ter-polímeros con el PTFE.

40 Es asimismo ventajoso someter los polvos de PTFE que contienen centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) después de una modificación radioquímica y/o plasmaquímica a una atemperación a temperaturas reducidas con obtención de los centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-).

45 Ventajosamente, se emplea polvo de PTFE modificado radioquímicamente.

De modo asimismo ventajoso, se modifica radioquímicamente el polvo de PTFE con una dosis de radiación mayor que 50 kGy y preferiblemente con una dosis de radiación mayor que 100 kGy.

50 Es adicionalmente ventajoso emplear el polvo de PTFE como micropolvo.

Y es asimismo ventajoso realizar la reacción en un autoclave o en un reactor agitado o en un extrusor/amasador.

Asimismo, es ventajoso emplear una mezcla de monómeros.

55 Es también ventajoso emplear monómeros macrómeros y/u oligómeros polimerizables y olefinicamente insaturados.

60 Es adicionalmente ventajoso que el polvo PTFE-polímero esté provisto de grupos funcionales, que se transforman en reacciones subsiguientes por reacción con sustancias adicionales de peso molecular bajo y/u oligómeros y/o polímeros, por ejemplo ventajosamente por preparación de composiciones en plásticos/polímeros o por incorporación en elastómeros y/o termoplásticos y/o durómeros y/o mezclas de los mismos.

65 El acoplamiento por radicales correspondiente a la invención de (micro-)polvos de PTFE comonómeros con formación de homo-, co- o ter-polímeros de injerto en la superficie de las partículas de PTFE en dispersión o en estado puro conduce a polvos PTFE-polímero, que pueden ajustarse selectivamente para la compatibilización e inclusión firme en la matriz, lo que puede aprovecharse ventajosamente para materiales tribológicos. Así, pueden polimerizarse nudos de injerto especiales en la superficie de las partículas de PTFE, que exhiben en una composición con termoplásticos, elastómeros y/o durómeros con este polvo PTFE-polímero modificado de acuerdo con la invención una compatibili-

dad e interacción muy satisfactorias o incluso una unión química a los grupos funcionales de los nudos de injerto. De este modo pueden producirse materiales tribológicos especiales, que además de un rozamiento deslizante comparable exhiben una elevada resistencia al desgaste - en comparación con los materiales de partida puros y las mezclas físicas con PTFE.

5

Bajo la dispersión debe entenderse de acuerdo con la invención, que el (micro)-polvo de PTFE se encuentra en un líquido en forma no disuelta y que el monómero o la mezcla de monómeros forma el líquido o se encuentra disuelta en el líquido. En caso de déficit de líquido, la dispersión puede encontrarse también en forma de una masa pastosa.

10 Como acoplamiento por radicales/transformación reactiva en estado puro se entiende que el (micro)-polvo de PTFE en forma de (micro)-polvo de PTFE agitado de modo turbulento o fluidizado ventajosamente en atmósfera de gas inerte o en presencia de un monómero o una mezcla de monómeros se transforma para dar el polvo PTFE-polímero.

15 En la modificación preferiblemente radioquímica de PTFE en (micro)-polvos de PTFE se forman centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) preferiblemente persistentes (de vida larga), que son sorprendentemente susceptibles de acoplamiento con monómeros polimerizables olefinicamente insaturados en una transformación reactiva. Con un tratamiento en plasma pueden obtenerse centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) superficialmente análogos y emplearse para esta reacción de acoplamiento; sin embargo, estos centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) no son óptimos en su distribución y densidad en comparación con los centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) producidos radioquímicamente. Así pudo comprobarse por espectroscopia IR después de la modificación del (micro)-polvo de PTFE con monómeros en dispersión o en estado puro, después de la separación y purificación de estos polvos de PTFE un acoplamiento químico de homo-, co- o ter-polímeros dependiendo del ajuste de la mezcla de reacción de modificación, a saber, que las cadenas de polímero ya no eran separables por extracción del PTFE. En comparación con los (micro)-polvos de PTFE no irradiados sin centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) o incluso en presencia de iniciadores de radicales no combinados no se forman en ningún caso (micro)-polvos de PTFE injertados/modificados superficialmente. Este (micro)-polvo de PTFE podía separarse cuantitativamente inalterado. El acoplamiento por radicales correspondiente a la invención de monómeros o mezclas de monómeros al (micro)-polvo de PTFE conduce a una modificación superficial del PTFE en la forma, de tal modo que el polímero se encuentra injertado en el PTFE. Dependiendo de la estructura del polímero de injerto polimerizado, es posible para el experto deducir en cada caso si se ha producido por una compatibilización y/o en una transformación/modificación química subsiguiente con los polímeros la inclusión/compatibilización reactiva de estos polvos PTFE-polímero con la matriz de un polímero de otro tipo, que conduce a una mejora de las propiedades del material y al aumento de la resistencia al desgaste en comparación con los materiales de partida sin modificar y las mezclas físicas con PTFE sin modificar. Para la mejora de la resistencia al desgaste es ventajoso además utilizar las partículas de PTFE acopladas por radicales como medio de almacenamiento para aditivos de PFPE (PFPE = perfluoropolíéters), lo cual es incompatible con la matriz y contribuye a la disminución de coeficiente de rozamiento con aumento simultáneo de la resistencia al desgaste.

25 Una ventaja adicional de la invención radica en que los nudos de injerto en la partícula de PTFE poseen centros reactivos, que conducen después de una modificación subsiguiente según pasos de síntesis conocidos a productos polímeros de PTFE, que no podían producirse conforme la técnica anterior.

30 De acuerdo con la invención, se producen los polvos PTFE-polímero acoplados por radicales, sometiendo por ejemplo a irradiación un polímero de PTFE en emulsión (TF 2025 de Dyneon) con 200 kGy y un polímero de PTFE en suspensión (TF 1750 de Dyneon) al aire con 500 kGy. Durante la irradiación en pasos de 50 kGy con degradación a micropolvo de PTFE se obtienen centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-), que en presencia de aire se transforman parcialmente en radicales peroxi relativamente estables y de vida larga.

35 De acuerdo con la técnica anterior se sabe que estos (micro)-polvos de PTFE pueden atemperarse. De este modo se destruyen los centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) particularmente con temperaturas crecientes [K. Schierholz y otros, J. Polym. Sci. Parte B, Polymer Physics, vol. 37, 2404-2411 (1999)].

40 En el proceso correspondiente a la invención se emplean (micro)-polvos de PTFE con los centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) formados.

55

Los centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) se utilizan selectivamente para el acoplamiento con monómeros polimerizables olefinicamente insaturados para dar homo-, co- o ter-polímeros injertados, transformándose en la reacción de modificación estos (micro)-polvos de PTFE con monómeros o mezclas de monómeros en dispersión o en estado puro por un acoplamiento radical en materiales copolímeros de injerto de PTFE acoplados químicamente, es decir polvos PTFE-polímero. Estos polvos PTFE-polímero se emplean como material de partida para operaciones subsiguientes (prensado de los polvos, composición/mezcladura con otros polímeros y/o acoplamiento reactivo con sustancias y/o polímeros adicionales, si el nudo de injerto posee grupos funcionales adecuados). Debido al injerto, estos productos exhiben propiedades mecánicas y tribológicas mejoradas. Estos productos poseen interés sobre todo, por jugar un papel en los procesos de rozamiento deslizante. Debido a la modificación/compatibilización química de la partícula de PTFE con el material de la matriz del polímero se consigue una unión y una mejora de la resistencia al desgaste, dado que el grano de PTFE no puede separarse del material matriz por esfuerzo mecánico de frotamiento.

65

## ES 2 319 998 T3

Dado que el grano de PTFE modificado superficialmente con los nudos de polímero injertados se encuentra en interacción directa con la matriz, se observan incluso, en comparación con las mezclas físicas y dependiendo del grado de unión, propiedades materiales mejoradas.

5 Con la modificación química de la superficie del micropolvo de PTFE y la transformación/adaptación en otros polímeros se obtienen nuevos materiales, que para coeficientes de rozamiento deslizante comparables exhiben resistencias al desgaste mejoradas, es decir una duración de vida incrementada en las aplicaciones. Además, por adición de PFPE se consigue una disminución de los coeficientes de rozamiento deslizante y una mejora apreciable de la resistencia al desgaste, actuando adicionalmente el PTFE compatibilizado por reacción como medio de almacenamiento.

10

A continuación se ilustra la invención con mayor detalle mediante varios ejemplos de realización.

### Ejemplo Comparativo 1

15 *Modificación con estireno de micropolvos de PTFE no irradiados*

En un matraz de 1 litro se dispersan/agitan 100 g PTFE-polímero degradado térmicamente (TF 9205 de Dyneon, no irradiado) en 500 ml de DMAc a la temperatura ambiente, se desgasifican y se purgan con nitrógeno. La dispersión PTFE-DMAc se calienta a 100°C, se añaden dosificadamente 100 ml de estireno (recién destilado) y se agita durante 20 2 horas a 100°C. Se separa el sólido y se lava 3 veces con 500 ml de DMAc cada vez y a continuación 3 veces con 500 ml de cloruro de metileno cada vez, y se seca.

La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de homopolímero de estireno sin combinar, es decir que no había tenido lugar una polimerización de estireno en el PTFE ni en el disolvente. El examen por espectroscopia IR de los micropolvos de PTFE separados y purificados dio como resultado PTFE puro/sin modificar, es decir que no había tenido lugar reacción alguna de injerto entre PTFE y estireno. En el espectro IR no se encontró absorción alguna de poliestireno.

### Ejemplo 1

30

*Modificación con estireno de un polímero de PTFE en emulsión (irradiado con 500 kGy)*

La realización de los ensayos y el acabado se realizaron análogamente al Ejemplo Comparativo 1, excepto que se utilizan 100 g de polímero de PTFE en emulsión (TF 2025 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

35

El examen por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones muy fuertes de poliestireno además del PTFE como comprobación del material PTFE-poliestireno acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 1 era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en SBS en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material injertado de PTFE-poliestireno exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste sensiblemente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material compatibilizado exhibe una disminución de 60%, en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 1.

45

### Ejemplo 2

*Modificación con estireno del polímero en suspensión de PTFE (irradiado con 500 kGy)*

La realización del ensayo y el acabado se realizaron análogamente al Ejemplo Comparativo 1, excepto que se utilizan 100 g de polímero en suspensión de PTFE (TF 1750 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

El examen por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones fuertes de poliestireno además del PTFE como comprobación del material PTFE-poliestireno acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 1, era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

55

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en SBS en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material injertado PTFE-poliestireno exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste sensiblemente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material compatibilizado exhibe una disminución de 65% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 1.

### Ejemplo Comparativo 2

65 *Modificación de micropolvos de PTFE no irradiados con una mezcla de estireno y acrilonitrilo*

En un matraz de 1 litro se dispersan/agitan 100 g PTFE-polímero degradado térmicamente (TF 9205 de Dyneon, sin irradiar) en 500 ml de DMAc a la temperatura ambiente, se desgasifican y se purgan con nitrógeno. La dispersión

## ES 2 319 998 T3

de PTFE-DMAc se calienta a 100°C, se dosifican 50 ml de estireno y 40 ml de acrilonitrilo (ambos recién destilados) y se agita durante 2 horas a reflujo a 100°C. Se separa el sólido, se lava 3 veces con 500 ml de DMAc cada vez y a continuación 3 veces con 500 ml de cloruro de metileno cada vez, y se seca.

5 La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de homopolímero estireno/SAN sin combinar, es decir que no había tenido lugar una polimerización estireno-/SAN en el PTFE ni en el disolvente. El examen por espectroscopia IR de los micropolvos de PTFE separados y purificados dio como resultado PTFE puro/sin modificar, es decir que no había tenido lugar reacción de injerto alguna entre PTFE y los monómeros. No se encontró absorción alguna de SAN en el espectro IR.

10

### Ejemplo 3

#### *Modificación con estireno/acrilonitrilo de un polímero de PTFE en emulsión (irradiado con 500 kGy)*

15 La realización de los ensayos y el acabado se realizaron análogamente al Ejemplo Comparativo 2, excepto que se utilizan 100 g de polímero de PTFE en emulsión (TF 2025 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy. La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de homopolímero estireno/SAN sin combinar.

20 El examen por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones muy fuertes de SAN además del PTFE como comprobación del material PTFE-SAN acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 2 era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

25 Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en ABS en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material injertado PTFE-SAN exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste esencialmente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibe una disminución de 50% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 2.

30 Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre la muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de ABS además 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont), demostraron que estas probetas exhiben un coeficiente de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente con valores aproximadamente 45% más bajos, y que se observa un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y con materiales modificados con PFPE exhibía una disminución de 20% en comparación con el material sin adición de PFPE.

35

### Ejemplo 4

#### *Modificación con estireno/acrilonitrilo de un polímero de PTFE en suspensión (irradiado con 500 kGy)*

40 La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 2, excepto que se utilizan 100 g PTFE-polímero en suspensión (TF 1750 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy. La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de homopolímero estireno/SAN sin combinar.

45 El estudio por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones fuertes de SAN además de PTFE como comprobación del material PTFE-SAN acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 2 era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

50 Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en ABS en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material injertado PTFE-SAN exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste esencialmente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibe una disminución de 63% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 2.

55 Los ensayos tribológicos realizados subsiguientemente sobre la muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de ABS 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont), demostraron que estas probetas exhiben un coeficiente de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente en torno a valores aproximadamente 45% más bajos y que se observa un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y con materiales modificados con PFPE exhibía una disminución de 18% en comparación con el material sin adición de PFPE.

60

### Ejemplo Comparativo 3

#### *Modificación de micropolvos de PTFE no irradiados con una mezcla de estireno y anhídrido maleico*

65 En un matraz de 1 litro se dispersan/agitan 100 g de polímero PTFE degradado térmicamente (TF 9205 de Dyneon, no irradiado) en 500 ml de DMAc a la temperatura ambiente, se desgasifican y se purgan con nitrógeno. La dispersión

## ES 2 319 998 T3

PTFE-DMAc se calienta a 100°C, se añaden dosificadamente 50 ml de estireno (recién destilado) y 50 g de anhídrido maleico, y se agita durante 2 horas a 100°C. Se separa el sólido y se lava 3 veces con 500 ml de de DMAc cada vez y a continuación 3 veces con 500 ml de cloruro de metileno cada vez, y se seca.

5 La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de copolímero estireno-anhídrido maleico (SMAn) sin combinar, es decir que no había tenido lugar una polimerización de SMAn en el PTFE ni en el disolvente. La investigación por espectroscopia IR de los micropolvos PTFE separados y purificados dio como resultado PTFE puro/sin modificar, es decir que no había tenido lugar reacción alguna de injerto entre PTFE y SMAn. En el espectro IR no se encontró absorción alguna de SMAn.

10

### Ejemplo 5

#### *Modificación de un polímero de PTFE en emulsión (irradiado con 500 kGy) con estireno/anhídrido maleico*

15

La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 3, excepto que se utilizan 100 g PTFE-polímero en emulsión (TF 2025 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy. La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de homopolímero de SMAn sin combinar.

20

La investigación por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones muy fuertes de SMAn además del PTFE, como comprobación del material PTFE-SMAn acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 3 era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

25

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en PA-6 en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-SMAn injertado en PA-6 exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste esencialmente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibe una disminución de 55% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 3.

30

La separación de la matriz de PA-6 sin combinar del PTFE sólido por disolución en ácido fórmico y centrifugación demostró en el espectro IR, que se observaban adicionalmente fuertes absorciones de PA. La PA-6 no podía separarse del sólido después de una operación de separación realizada 5 veces, es decir que por la transformación reactiva durante la preparación de la composición del polvo PTFE-polímero [PTFE-SMAn] con PA-6 tenían lugar acoplamiento químico y compatibilización.

35

Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de PA-6 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que esta probeta exhibe coeficientes de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente con valores inferiores en torno a un 50% aprox. y que se observaba un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y el material modificado con PFPE exhibe una disminución de desgaste de 70% en comparación con el material acoplado químicamente.

40

### 45 Ejemplo 6

#### *Modificación de un polímero de PTFE en suspensión (irradiado con 500 kGy) con estireno/anhídrido maleico*

La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 3, excepto que se utilizan 100 g PTFE-polímero en suspensión (TF 1750 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy. La precipitación de la solución separada demostró que no se había formado (prácticamente) cantidad alguna de homopolímero estireno/SMAn sin combinar.

50

Los ensayos por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dieron como resultado absorciones fuertes de SMAn además del PTFE como comprobación del material PTFE-SMAn acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 3 era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

55

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en PA-6 en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-SMAn injertado en PA-6 exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste sensiblemente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibe una disminución de 58% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 3.

60

La separación de la matriz de PA-6 sin combinar del sólido de PTFE por disolución en ácido fórmico y centrifugación demostró en el espectro IR que se observaban adicionalmente absorciones fuertes de PA. La PA-6 no podía separarse del sólido después de una operación de separación realizada 5 veces, es decir que por la transformación reactiva durante la preparación de la composición del polvo PTFE-polímero [PTFE-SMAn] con PA-6 tenían lugar acoplamiento químico y compatibilización.

65

## ES 2 319 998 T3

Los ensayos tribológicos que se realizaron a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de PA-6 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que esta probeta exhibe coeficientes de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente que eran aproximadamente 50% inferiores en valor y que se observa un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y el material modificado con PFPE exhibe una disminución de desgaste de 63% en comparación con el material acoplado químicamente.

### Ejemplo Comparativo 4

#### 10 *Modificación con metacrilato de glicidilo (GMA) de micropolvos de PTFE no irradiados*

En un matraz de 1 litro se dispersan/agitan 100 g PTFE-polímero degradado térmicamente (TF 9205 de Dyneon, sin irradiar) en 500 ml de DMAc a la temperatura ambiente, se desgasifican y se purgan con nitrógeno. La dispersión PTFE-DMAc se calienta a 100°C, se añaden dosificadamente 60 ml de GMA (recién destilado) y se agita durante 2 horas a 100°C. Se separa el sólido y se lava 3 veces con 500 ml de DMAc cada vez y a continuación 3 veces con 500 ml de metanol cada vez y se seca.

La precipitación de la solución separada demostró que se había formado un poco de homopolímero de GMA sin combinar, es decir que no había tenido lugar una polimerización de GMA en el PTFE ni en el disolvente. El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE separado y purificado dio como resultado la presencia de PTFE puro/sin modificar, es decir que no había tenido lugar reacción de injerto alguna en PTFE y GMA. En el espectro IR no se encontraron absorciones de poli-GMA.

### Ejemplo 7

#### 25 *Modificación con metacrilato de glicidilo (GMA) de un polímero de PTFE en emulsión (irradiado con 500 kGy)*

La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 4, excepto que se utilizan 100 g de polímero de PTFE en emulsión (TF 2025 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones muy fuertes de poli-GMA además del PTFE como comprobación del material PTFE-poli-GMA acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 4 se detectaba únicamente PTFE puro en el espectro IR.

Después de la incorporación de 15% en peso del micropolvo de PTFE modificado en una resina epoxi y después de la reticulación en forma de una plancha y producción de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material injertado PTFE-poli-GMA exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a las mezclas físicas, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de 65% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 4. Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación de la matriz de resina epoxi 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que esta probeta exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente con un valor en torno a un 35% inferior, y que se observaba un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y con el material modificado con PFPE exhibía una disminución de desgaste de 55% en comparación con el material acoplado químicamente.

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en una mezcla de resinas de poliurea y después de la reticulación en forma de una plancha y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-GMA injertado en poliurea exhibe coeficientes de rozamiento deslizante comparables a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibe una disminución de 42% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 4.

Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de resina de poli-urea 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que esta probeta exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente con un valor aproximadamente 45% inferior y que se observa un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y el material modificado con PFPE exhibía una disminución de 35% en comparación con el material acoplado químicamente.

### Ejemplo 8

#### *Modificación con metacrilato de glicidilo (GMA) de un polímero en suspensión de PTFE (irradiado con 500 kGy)*

La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 4, excepto que se utilizan 100 g PTFE-polímero en suspensión (TF 1750 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

## ES 2 319 998 T3

Los ensayos por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dieron como resultado fuertes absorciones de poli-GMA además del PTFE como comprobación del material PTFE-poli-GMA acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 4 se detectaba sólo PTFE puro en el espectro IR.

5 Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en una resina epoxi y después de la reticulación en forma de una plancha y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos indicaban que el material injertado de PTFE-poli-GMA exhibía un coeficiente de rozamiento deslizando comparable a las mezclas físicas, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de 68% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo  
10 4. Los ensayos tribológicos que se realizaron a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de resina epoxi 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que esta probeta exhibe un coeficiente de rozamiento deslizando en comparación con el material acoplado sólo químicamente en torno a valores 35% más bajos y que se observa un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y con el material modificado con PFPE exhibía una  
15 disminución de desgaste de 58% en comparación con el material acoplado químicamente.

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en una mezcla de resinas de poliurea y después de la reticulación en forma de una plancha y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-GMA injertado en poliurea exhibe coeficientes de rozamiento deslizando comparables a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibe una disminución de 45% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 4.

Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz de resina de poliurea 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que esta probeta exhibe un coeficiente de rozamiento deslizando en comparación con el material acoplado sólo químicamente en torno a valores 45% más bajos, y que se observa un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y con el material modificado con PFPE exhibía una  
30 disminución de 38% en comparación con el material acoplado químicamente.

### Ejemplo Comparativo 5

#### *Modificación con ácido acrílico (AAc) de los micropolvos de PTFE no irradiados*

35 En un matraz de 1 litro se dispersan/agitan 100 g PTFE-polímero degradado térmicamente (TF 9205 de Dyneon, sin irradiar) en 500 ml de DMAc a la temperatura ambiente, se desgasifican y se purgan con nitrógeno. La dispersión PTFE-DMAc se calienta a 100°C, y se añaden dosificadamente 50 ml de AAc (recién destilado) y se agita durante 2 horas a 100°C. Se separa el sólido y se lava 3 veces con 500 ml de metanol/agua (1:1) cada vez y a continuación 3 veces con 500 ml de metanol cada vez, después de lo cual se seca. El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de  
40 PTFE separado y purificado dio como resultado PTFE puro/sin modificar, es decir que no había tenido lugar reacción de injerto alguna entre PTFE y ácido acrílico. En el espectro IR no se encontró absorción alguna de ácido poliacrílico.

### Ejemplo 9

45 *Modificación con ácido acrílico (AAc) de un polímero de PTFE en emulsión (irradiado con 500 kGy)*

La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 5, excepto que se utilizan 100 g de un polímero de PTFE en emulsión (TF 2025 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

50 El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones muy fuertes de ácido poliacrílico además del PTFE como comprobación del material PTFE-ácido poliacrílico acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo se aprecia sólo PTFE puro en el espectro IR.

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en PA-6 en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-AAc injertado en PA-6 exhibe un coeficiente de rozamiento deslizando comparable a las mezclas físicas, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de 65% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 5.

60 La separación de la matriz de PA-6 no combinada del sólido de PTFE por disolución del ácido fórmico y separación del polvo de PTFE demostró en el espectro IR que se observaban bandas de absorción fuertes de PA. La PA no podía separarse del sólido después de una operación de separación realizada 5 veces, es decir que por la transformación reactiva durante la preparación de la composición del polvo PTFE-polímero [PTFE-poli-AAc] con PA-6 tenían lugar acoplamiento químico y compatibilización.

65 Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz PA-6 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont), demostraron que estas probetas exhiben un coeficiente de rozamiento deslizando en comparación con el material acoplado sólo químicamente en torno

## ES 2 319 998 T3

a valores inferiores aproximadamente de un 55% y que se aprecia un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y el material modificado con PFPE exhibía una disminución de desgaste de 65% en comparación con el material acoplado químicamente.

### 5 Ejemplo 10

*Modificación con ácido acrílico (AAc) de un polímero en suspensión de PTFE (irradiado con 500 kGy)*

10 La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 5, excepto que se utilizan 100 g de polímero en suspensión de PTFE (TF 1750 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

15 El ensayo de espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones fuertes de ácido poliacrílico además del PTFE como comprobación del material PTFE-ácido poliacrílico acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 5 se detectaba sólo PTFE puro en el espectro IR.

20 Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en PA-6 en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-AAc injertado en PA-6 exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a las mezclas físicas, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de 72% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 5.

25 La separación de la matriz de PA-6 no combinada del sólido de PTFE por disolución en ácido fórmico y separación del polvo de PTFE dio como resultado en el espectro IR que se observaban fuertes bandas de absorción de PA. La PA-6 no podía separarse del sólido después de una operación de separación realizada 5 veces, es decir que por la transformación reactiva durante la preparación de la composición del polvo PTFE-polímero [PTFE-poli-AAc] con PA-6 tenían lugar acoplamiento químico y compatibilización.

30 Los ensayos tribológicos realizados a continuación sobre esta muestra, a la cual se había añadido además durante la incorporación en la matriz PA-6 0,5% en peso de PFPE (perfluoropoliéter, DuPont) demostraron que estas probetas exhiben un coeficiente de rozamiento deslizante en comparación con el material acoplado sólo químicamente en torno a valores aproximadamente 55% más bajos y que se aprecia un aumento de la resistencia al desgaste. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente y el material modificado con PFPE exhibía una disminución de desgaste de 61% en comparación con el material acoplado químicamente.

### 35 Ejemplo Comparativo 6

*Modificación con acetato de vinilo (VAc) de micropolvos de PTFE no irradiados*

40 En un matraz de 1 litro se dispersan/agitan 100 g PTFE-polímero degradado térmicamente (TF 9205 de Dyneon, no irradiado) en 500 ml de DMAc a la temperatura ambiente, se desgasifica y se purga con nitrógeno. La dispersión PTFE-DMAc se calienta a 100°C, y se dosifican 100 ml de VAc (recién destilado), después de lo cual se agita durante 2 horas a 100°C. Se separa el sólido y se lava 3 veces con 500 ml de DMAc cada vez y a continuación 3 veces con 500 ml de cloruro de metileno cada vez, después de lo cual se seca.

45 El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE separado y purificado dio como resultado PTFE puro/sin modificar, es decir que no había tenido lugar reacción de injerto alguna entre PTFE y VAc. En el espectro IR no se observaba absorción alguna de poliacetato de vinilo.

### Ejemplo 11

50 *Modificación con acetato de vinilo (VAc) de un polímero de PTFE en emulsión (irradiado con 500 kGy)*

55 La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 6, excepto que se utilizan 100 g de polímero de PTFE en emulsión (TF 2025 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones muy fuertes de poliacetato de vinilo además del PTFE como comprobación del material PTFE-poliacetato de vinilo acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 6 era detectable sólo PTFE puro en el espectro IR.

60 El micropolvo de PTFE injertado con VAc se modificó en una solución concentrada de hidróxido de potasio (metanol/agua, 1:1) para dar PTFE-poli(alcohol vinílico) (PTFE-poli-VAI), y se empleó en esta forma.

65 Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE en TPU (poliuretano termoplástico) en una amasadora de laboratorio y producción de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-VAI injertado y modificado en TPU exhibía un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste sensiblemente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de desgaste de 35% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 6.

## ES 2 319 998 T3

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE en una mezcla de resinas de poliurea y después de la reticulación en forma de una plancha y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-VAI injertado químicamente en poliurea exhibe un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de desgaste de 42% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 6.

### Ejemplo 12

#### 10 *Modificación de un polímero en suspensión de PTFE (irradiado con 500 kGy) con acetato de vinilo (VAc)*

La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 6, excepto que se utilizan 100 g de polímero en suspensión de PTFE (TF 1750 de Dyneon), que se habían irradiado con 500 kGy.

15 El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones fuertes de poli(acetato de vinilo) además del PTFE como comprobación del material PTFE-poli(acetato de vinilo) acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 6 se detectaba únicamente PTFE puro en el espectro IR.

20 El micropolvo de PTFE injertado con VAc se modificó en una solución concentrada de hidróxido de potasio (metanol/agua, 1:1) para dar PTFE-poli(alcohol vinílico) (PTFE-poli-VAI) y se empleó en esta forma.

Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE en TPU (poliuretano termoplástico) en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-VAI injertado y modificado en TPU exhibía un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste sensiblemente incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de desgaste de 40% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 6.

30 Después de la incorporación de 15% en peso del micropolvo de PTFE en una mezcla de resinas de poliurea y después de la reticulación en forma de una plancha y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-VAI injertado químicamente en poliurea exhibía un coeficiente de rozamiento deslizante comparable a la mezcla física, observándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de desgaste de 47% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 6.

### 35 Ejemplo 13

#### *Modificación con ácido acrílico (AAc) de micropolvos PTFE modificados en plasma*

40 La realización de los ensayos y el acabado se efectuaron análogamente al Ejemplo Comparativo 5, excepto que se utilizan 100 g de PTFE tratado en plasma (TF 9205, degradado térmicamente, Dyneon, modificado con plasma de oxígeno).

45 El ensayo por espectroscopia IR del micropolvo de PTFE purificado dio como resultado absorciones de ácido poliacrílico además del PTFE como comprobación del material PTFE-ácido poliacrílico acoplado químicamente. En el Ejemplo Comparativo 5 se detectaba sólo PTFE puro en el espectro IR.

50 Después de la incorporación de 15% en peso de micropolvo de PTFE modificado en PA-6 en una amasadora de laboratorio y fabricación de probetas, los ensayos tribológicos demostraron que el material PTFE-poli-AAc injertado en PA-6 exhibe coeficientes de rozamiento deslizante comparables a las mezclas físicas, demostrándose sin embargo una resistencia al desgaste incrementada. El desgaste en el ensayo bloque/anillo con el material acoplado químicamente exhibía una disminución de 82% en comparación con el material del Ejemplo Comparativo 5.

55 La separación de la matriz de PA-6 no combinada del sólido de PTFE por disolución de un ácido fórmico y separación del polvo de PTFE demostró en el espectro IR que se observaban bandas de absorción de PA fuertes. La PA-6 no podía separarse del sólido después de una operación de separación realizada 5 veces, es decir que por la transformación reactiva durante la preparación de la composición del polvo PTFE-polímero [PTFE-poli-AAc] con PA-6 tenían lugar acoplamiento químico y compatibilización.

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Polvos PTFE-polímero acoplados por radicales, que se obtienen por modificación radioquímica y/o plasmaquímica de polvos de PTFE bajo influencia de oxígeno y transformación reactiva del polvo de PTFE modificado con estireno, acrilonitrilo, anhídrido maleico, ácido acrílico, (met)acrilato de metilo, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, compuestos de (met)acrilamida o sus mezclas como monómeros polimerizables olefínicamente insaturados en dispersión o en estado puro, en los cuales se acoplan por radicales a la superficie de las partículas homo-, co- o terpolímeros de los monómeros polimerizables, olefínicamente insaturados.
- 10 2. Polvos PTFE-polímero acoplados por radicales según la reivindicación 1, en los cuales el polvo de PTFE está modificado radioquímicamente.
- 15 3. Polvos PTFE-polímero acoplados por radicales según la reivindicación 1, en los cuales el polvo de PTFE está modificado radioquímicamente con una dosis de radiación mayor que 50 kGy.
- 20 4. Polvos PTFE-polímero acoplados por radicales según la reivindicación 1, en los cuales el polvo de PTFE está modificado radioquímicamente con una dosis de radiación mayor que 100 kGy.
- 25 5. Proceso para la producción de polvos PTFE-polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el polvo de PTFE se transforma por reacción con centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) por una modificación radioquímica y/o plasmaquímica en dispersión o en estado puro por adición de estireno, acrilonitrilo, anhídrido maleico, ácido acrílico, (met)acrilato de metilo, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, compuestos de (met)-acrilamida o sus mezclas como monómeros polimerizables olefínicamente insaturados, realizándose durante la transformación reactiva una reacción de degradación del polímero para dar homo-, co- o terpolímeros en el PTFE.
- 30 6. Proceso según la reivindicación 5, en el cual los polvos de PTFE con centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-) después de una modificación radioquímica y/o plasmaquímica se someten a una atemperación a temperaturas inferiores con obtención de los centros reactivos de radicales perfluoroalquil-(peroxi-).
- 35 7. Proceso según la reivindicación 5, en el cual se emplea el polvo de PTFE modificado radioquímicamente.
- 40 8. Proceso según la reivindicación 5, en el cual el polvo de PTFE se modifica radioquímicamente con una dosis de radiación mayor que 50 kGy.
- 45 9. Proceso según la reivindicación 5, (sic) en el cual el polvo de PTFE se modifica radioquímicamente con una dosis de radiación mayor que 100 kGy.
- 50 10. Proceso según la reivindicación 5, en el cual el polvo de PTFE se modifica radioquímicamente bajo influencia de oxígeno.
- 55 11. Proceso según la reivindicación 5, en el cual el polvo de PTFE se emplea en forma de micropolvo.
- 60 12. Proceso según la reivindicación 5, en el cual la reacción se efectúa en un autoclave o en un reactor provisto de agitación o en un extrusor/amasador.
- 65 13. Proceso según la reivindicación 5, en el cual se emplea una mezcla de monómeros.
14. Proceso según la reivindicación 5, en el cual se emplean como monómeros polimerizables olefínicamente insaturados macrómeros y/u oligómeros.
15. Proceso según la reivindicación 5, en el cual el polvo PTFE-polímero se provee de grupos funcionales, que en reacciones subsiguientes se transforman reactivamente con sustancias adicionales de peso molecular bajo, oligómeros y/o polímeros.
16. Utilización de los polvos PTFE-polímero acoplados por radicales de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 y producidos según un proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 5 a 15, para la incorporación en plásticos/polímeros por preparación de composiciones.
17. Utilización según la reivindicación 16, para la incorporación en elastómeros y/o termoplásticos y/o durómeros (y/o mezclas de los mismos).