



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 921**

51 Int. Cl.:
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 181/04 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06759223 .8**
96 Fecha de presentación : **08.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1877501**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54 Título: **Capa base de revestimiento en polvo.**

30 Prioridad: **06.05.2005 US 678908 P**
28.06.2005 EP 05105761

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Akzo Nobel Coatings International B.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Cavero, Jose y**
Huesmann, Peter, L.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Capa base de revestimiento en polvo.

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La prioridad de esta solicitud está basada en la Solicitud Provisional con N° de Serie 60/678908, presentada el 6 de mayo de 2005, incorporada por referencia en la presente memoria.

10 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la aplicación de revestimientos no adherentes a un sustrato.

15 Técnica anterior

La mezcla entre sí de polvos de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos, así como cargas inorgánicas de pigmentos, seguido de la aplicación de la mezcla de polvos a un sustrato metálico y fusión del polvo aplicado para formar un revestimiento uniforme sobre el sustrato, es bien conocida de publicaciones tales como la solicitud de patente internacional WO 2005/58389.

La aplicación de capas múltiples de diversas fluororresinas y polímeros termoplásticos se conoce también de publicaciones tales como la solicitud de patente internacional WO 2003/015935.

Un procedimiento que comprende las etapas de revestir un sustrato con un polvo que comprende una mezcla de un fluoropolímero y un polímero termoplástico, conteniendo opcionalmente dicho polvo un perfluoropolímero o copos de aluminio, y calentar el sustrato a una temperatura suficiente para causar que el polvo se vuelva suficientemente fluido para revestir el sustrato, se conoce de la solicitud de patente internacional WO 2004/108842.

La presente invención está basada en el descubrimiento de un procedimiento que comprende una combinación única de etapas secuenciales por las cuales se aplican a un sustrato capas múltiples de mezclas de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos, cargas inorgánicas y perfluoropolímeros.

35 Compendio de la invención

Por consiguiente, la presente invención comprende un procedimiento para revestir un sustrato con un revestimiento que comprende un fluoropolímero. El procedimiento comprende las etapas secuenciales de:

- 40** a. Preparar una mezcla sólida que comprende uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos térmicamente estables a temperaturas superiores a 400°C;
- b. Mezclar en estado fundido y extruir la mezcla sólida a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C para alcanzar la homogeneidad;
- 45** c. Someter el extruido a medios mecánicos para obtener un polvo de hasta aproximadamente 100 micrómetros de tamaño medio de partícula;
- d. Mezclar el polvo resultante con una carga inorgánica con un tamaño medio de partícula entre aproximadamente 5 y 100 micrómetros, y un polvo de perfluoropolímero con un tamaño de partícula entre aproximadamente 5 y 100 micrómetros a la mezcla de la etapa c. para obtener un revestimiento en polvo; siendo mezclados la carga inorgánica y el perfluoropolímero con el polvo de la etapa c. al mismo tiempo, o siendo mezclada la carga inorgánica antes del perfluoropolímero, o el perfluoropolímero mezclado antes de la carga inorgánica;
- 50**
- 55** e. Aplicar el revestimiento en polvo sobre el sustrato; y
- f. Calentar el sustrato a una temperatura suficiente para causar la coalescencia parcial del polvo.

60 Otras realizaciones de la invención se refieren a detalles relacionados con el procedimiento y materiales empleados.

Descripción detallada de la invención

65 El procedimiento de la presente invención está basado en la única combinación de etapas, materiales y condiciones que dan como resultado un revestimiento multicapas no adherente con una excelente adhesión entre la base y el revestimiento superior.

La presente invención proporciona ventajosamente un sistema de revestimiento libre de compuestos orgánicos volátiles (COV). Los imprimadores líquidos que están actualmente en el mercado están basados en disolventes, y por tanto tienen un contenido en COV indeseablemente alto. Incluso un sistema basado en agua contiene un nivel apreciable de COV.

La invención reduce también el procedimiento a uno que es un procedimiento en polvo completo. Además de reducir los COV, este reduce la cantidad y complejidad de equipamiento que debe mantener el aplicador del revestimiento.

El imprimador en polvo para los revestimientos en polvo no adherentes de la presente invención está basado en polvos de fluoropolímeros, polímeros termoplásticos y polímeros perfluorados, así como una carga inorgánica. Esto difiere de los revestimientos en polvo basados en FEP (co-polímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno) o PFA (co-polímero de éter perfluoropropilvinílico y tetrafluoro-etileno) usados comercialmente con disolventes. El método de conversión de estos materiales de la invención en un revestimiento en polvo es mezclar los materiales seguido de una co-extrusión y después molienda hasta el tamaño de partícula deseado.

Con respecto a la capa base, y al uso de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos, la tecnología de esta invención es similar, pero no la misma, a la de la descrita en la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0253387 A1. Sin embargo, si la invención descrita en esa solicitud de patente se usara como capa base para revestimientos de polvo, habría una deficiencia en la adhesión intercapa entre la capa base y una capa superior de polvo de perfluoropolímero. La capa base, típicamente PFA, FEP y/o MFA (un co-polímero de tetrafluoroetileno y éter perfluorometilvinílico), se deslaminaría literalmente cuando se ensayara por ensayos básicos de adhesión (adhesión tras rayar en cruz ("cross-hatch") y rayar con la uña).

El revestimiento de la presente invención se puede usar con un sustrato de cualquier dureza deseada. El tipo de sustrato al que se aplica el revestimiento, y la forma a la cual se conforma, no limita el alcance de la invención. En una realización preferida, el revestimiento no adherente de la presente invención se usa para revestir un sustrato metálico, tal como acero o aluminio, que está conformado como utensilio de cocina. Es sumamente preferido que el sustrato sea pretratado para mejorar la adhesión de la capa base, tal como mediante ataque químico o pulido con arena a presión. El pulido con arena a presión es el mejor.

Esta invención usa dos métodos para mejorar la adhesión intercapa. Un método para mejorar la adhesión intercapa es crear una superficie rugosa en la capa base que crea una unión mecánica entre la capa base (Imprimador) y la capa superior, cuanto más pequeño el tamaño de partícula menos rugosa la superficie de la capa base y más deficiente la adhesión intercapa. Esta superficie rugosa y adhesión mecánica mejorada se puede obtener mezclando una carga inorgánica, tal como un pigmento, que tiene un tamaño de partícula que dará como resultado una superficie rugosa cuando se aplique el imprimador y se cueza, al revestimiento en polvo extruido y molido. Un ejemplo de tal pigmento es un copo de aluminio que ha sido unido a la capa base de polvo. De este modo, cuando el imprimador en polvo resultante es aplicado a un sustrato metálico y curado, seguido de la aplicación de la capa superior de polvo y curado, la unión entre la base y la capa superior es suficientemente fuerte para superar el sometimiento a los ensayos de agua hirviendo, de rayado en cruz y de cinta de adhesión. Sin embargo, por sí solo el revestimiento preparado de esta manera fallará en adhesión intercapa cuando se ensaye por el ensayo estándar de adhesión con la uña del dedo tras tratamiento con agua hirviendo.

El segundo método para mejorar la adhesión intercapa es mezclar un polvo que es para comprender la capa base, que puede comprender FEP, PFA y MFA de un tamaño de partícula similar al de la capa superior que es para ser aplicada a la capa base. Esto promueve una unión mucho más fuerte entre la base y la capa superior, por medio de uniones químicas y mecánicas. La adhesión de la base y la capa superior es mejorada hasta el punto de que el revestimiento resultante supera el ensayo de agua hirviendo, de rayado en cruz y de cinta, así como el ensayo de la uña del dedo, lo cual es muy importante para la mayoría de aplicaciones industriales, tales como en revestimientos para utensilios de cocina comerciales.

Se puede emplear uno o ambos de los métodos anteriores, pero la mejor adhesión se obtiene usando ambos métodos.

Como se emplea en la presente memoria, el término "similar", con respecto al tamaño de partícula, significa que el diámetro medio de las partículas en cuestión no es más que 50%, más grande o más pequeño, que el diámetro medio de las partículas con las que se está comparando.

Para formar la capa base, la presente invención efectúa la mezcla en estado fundido de un fluoropolímero y un polímero termoplástico a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C para alcanzar la homogeneidad. Se prefiere que la cantidad de fluoropolímero en la mezcla sólida resultante sea de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso, y la cantidad de polímero termoplástico en la mezcla sólida sea de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 95% en peso, se mezcle y se extruya la mezcla sólida con un extrusor de doble husillo a una temperatura preferida de aproximadamente 250-400°C. El extruido puede ser molido hasta un polvo de hasta aproximadamente 100 micrómetros de tamaño medio de partícula, en aire a una temperatura de aproximadamente 10-20°C.

ES 2 314 921 T3

Después el polvo se mezcla con una carga inorgánica, tal como un pigmento, con un tamaño medio de partícula entre aproximadamente 5 y 100 micrómetros, y un polvo de perfluoropolímero con un tamaño de partícula entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100 micrómetros para obtener un revestimiento de polvo. La carga inorgánica y el perfluoropolímero se pueden mezclar con el polvo del extruido molido al mismo tiempo, o la carga inorgánica se puede mezclar antes del perfluoropolímero, o el perfluoropolímero se puede mezclar antes de la carga inorgánica. Se prefiere que el tamaño de partícula del polvo de la carga inorgánica sea similar a los tamaños de partícula de los polvos de polímeros.

La mezcla carga inorgánica/polímero se puede unir antes de la etapa e., por la cual la mezcla se calienta hasta que las partículas de polímero se hacen suficientemente pegajosas para adherirse a las partículas de la carga inorgánica.

Los fluoropolímeros preferidos para el uso en la invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en PTFE (Politetrafluoroetileno), copolímeros de TFE (Tetrafluoroetileno) con co-monómeros tales como PMVE (éter perfluorometilvinílico), PPVE (éter perfluoropropilvinílico), HFP (hexafluoropropileno), Etileno, CTFE (Clorotrifluoroetileno) y combinaciones de los co-monómeros anteriores.

Los polímeros termoplásticos preferidos para el uso en la invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en Poliéterulfonas (PES), Poliarilsulfonas (PAS), Poli(sulfuro de fenilo) (PPS), Poliétertercetonas (PEEK), Poliimidas (PI) y Poliamidaimidas (PAI). Las PPS son las más preferidas.

Las cargas inorgánicas que se pueden usar en la invención incluyen mica, metasilicato de calcio o wollastonita, talco y copos de aluminio. Los copos de aluminio son los más preferidos. Un ejemplo son los copos de aluminio fabricados por Alcon-Toya, conocidos como PCF 7130. Es ventajoso revestir los copos de aluminio con una resina acrílica.

Se prefiere que el tamaño medio de partícula de la carga inorgánica sea igual a o mayor que el grosor del revestimiento sobre el sustrato después de la etapa f.

La mezcla de polvo es aplicada después al sustrato, preferiblemente electrostáticamente en una capa de aproximadamente 20-60 micrómetros de grosor, pero puede ser de hasta 100 micrómetros de grosor, dependiendo de la aplicación, y se calienta el sustrato a una temperatura suficiente para causar la coalescencia parcial del polvo (se funde sólo hasta el punto en que las partículas de polvo se adherirán unas a otras), usualmente de aproximadamente 370°C a aproximadamente 415°C.

Para formar la capa superior, se aplica después un polvo de perfluoropolímero al sustrato revestido, y el sustrato se calienta de nuevo, también usualmente a una temperatura de aproximadamente 370°C a aproximadamente 415°C, para causar que el polvo de perfluoropolímero se vuelva suficientemente fluido y se una a la primera capa. Como se mencionó anteriormente, el polvo que forma la capa superior es preferiblemente de un tamaño de partícula similar a la de los polvos que forman la capa base.

Los perfluoropolímeros preferidos para el uso en la invención, tanto en la capa base como en la capa superior, son el PFA, FEP y MFA, el más preferido el PFA debido a sus propiedades físicas (tenacidad, propiedades de desprendimiento, etc.).

Una vez que se aplica la capa base, puede ser sometida a un secado rápido por calor durante 2-3 minutos a una temperatura de aproximadamente 370-400°C. Después se puede aplicar la capa superior, seguido de un curado final a 400°C durante aproximadamente 10 minutos. Si no se emplea un secado rápido por calor, el curado final se puede hacer durante 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 400-425°C, preferiblemente aproximadamente 415°C.

En los siguientes ejemplos no limitantes se revistió un sustrato con diversas capas base, sólo una de las cuales se preparó de acuerdo con la presente invención, y se sometió a tres ensayos para determinar lo bien que se adheriría una capa superior de perfluoropolímero a las capas base. El primer ensayo fue un ensayo de lápiz, en el que se hicieron pasar minas de lápiz de diversa dureza sobre la superficie del revestimiento y se observó si la capa superior, cuando se cortó, se deslaminaba de la capa base. En el segundo ensayo, se presionó un bolígrafo con punta de bola sobre el revestimiento con diversas presiones para hacer la misma determinación. El tercer ensayo fue el ensayo de la uña del dedo, para determinar si la capa superior podía pelarse usando la uña del dedo del investigador, primero pelarse fácilmente con la uña de un dedo, y, segundo, pelarse con la uña de un dedo después de que los paneles revestidos fueron sumergidos durante 30 minutos en agua hirviendo.

Ejemplo 1

En este Ejemplo se satisficieron todos los requerimientos de la invención, excepto que no se usó carga y no se mezcló perfluoropolímero con el extruido en polvo.

Ejemplo 2

En este Ejemplo se satisficieron todos los requerimientos de la invención, excepto que no se mezcló perfluoropolímero con el extruido en polvo.

ES 2 314 921 T3

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la invención en todos los aspectos.

La siguiente tabla resume los materiales empleados en los Ejemplos anteriores:

Materias Primas (partes por cien, en peso)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
a. Mezclar los materiales anteriores y extruir.			
Ryton V1	75,99	72,3	68,76
PTFE TL-1	19,93	18,96	18,03
Channel Black	2,39	2,27	2,16
Neocryl BT-44	1,56	1,43	1,36
b. Mezclar el (los) material(es) siguiente(s) con el chip extruido y moler.			
Sílice de pirólisis	0,19	0,19	0,18
c. Unir el polvo molido con el siguiente copo de aluminio por el procedimiento de Benda-Lutz			
Copo de aluminio que no produce escamas ("non leafing") PCF 7130		4,85	4,76
d. Mezclar con el siguiente polvo			
Hyflon® PFA 7010			4,76
TOTAL	100	100	100

Descripción de las materias primas

Ryton V1 es un poli(sulfuro de fenileno) de baja viscosidad fabricado por Chevron-Phillips de Bartlesville, Oklahoma.

PTFE TL 10 es un fluoropolímero, más conocido como Politetrafluoro-etileno. Es fabricado por AGC Chemicals Americas, Inc, de Downingtown, Pennsylvania.

Channel Black es un negro de humo "de canal", micropulverizado, comercializado por Keystone Aniline Corp. de Chicago, Illinois, usado sólo para comunicar color.

Neocryl BT-44 es un látex acrílico basado en agua producido a 45% de sólidos por NeoResins Inc., que es una unidad de negocio de DSM.

La sílice de pirólisis, producida por Cabot Corp. o Degussa, es un aditivo usado para mejorar la aplicación por pulverización de revestimientos de polvo.

PCF 7130 es un pigmento consistente en copos de aluminio no productores de escamas producido por Toyal America Inc. Este pigmento tiene un tamaño de partícula con un D50 de 23 micrómetros.

ES 2 314 921 T3

Hyflon® PFA 7010 es un copolímero de tetrafluoroetileno y éter perfluoropropil-vinílico que tiene un tamaño de partícula con un D50 de 38 micrómetros.

En los Ejemplos 1 a 3 el polvo molido producido después de la etapa c tenía un tamaño de partícula con un D50 (aproximadamente 50% de las partículas son del diámetro especificado) de 22 micrómetros, la temperatura de extrusión fue 300°C, con una temperatura del aire de -1°C. El tamaño de partícula del perfluoropolímero que comprende la capa superior fue aproximadamente 20-25 micrómetros.

Con respecto al ensayo del lápiz, la dureza de las minas fue B, HB y F, en orden ascendente de dureza.

Con respecto al ensayo del bolígrafo con punta de bola, las presiones empleadas fueron 138, 345 y 483 kPa (20, 50 y 70 psi).

La siguiente tabla resume los resultados:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Ensayo del lápiz	Superado sólo por la dureza B	Superado sólo por la dureza B y HB	Superado por B, HB y F
Ensayo del bolígrafo con punta de bola	Superado sólo hasta 138 kPa (20 psi)	Superado sólo hasta 345 kPa (50 psi)	Superado hasta 483 kPa (70 psi)
Ensayo de la uña del dedo	No superado	Superado	Superado
Ensayo de la uña del dedo seguido de agua hirviendo	No superado	No superado	Superado

Sólo el revestimiento del Ejemplo 3 superó todos los ensayos, por lo cual la capa base no se deslaminó ni se pela.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para revestir un sustrato con un revestimiento que comprende un fluoropolímero, comprendiendo dicho procedimiento las etapas secuenciales de:

- a. Preparar una mezcla sólida que comprende uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos térmicamente estables a temperaturas superiores a 400°C;
- b. Mezclar en estado fundido y extruir dicha mezcla sólida a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C para alcanzar la homogeneidad;
- c. Someter el extruido a medios mecánicos para obtener un polvo de hasta aproximadamente 100 micrómetros de tamaño medio de partícula;
- d. Mezclar el polvo resultante con una carga inorgánica con un tamaño medio de partícula entre aproximadamente 5 y 100 micrómetros, y un polvo de perfluoropolímero con un tamaño de partícula entre aproximadamente 5 y 100 micrómetros a la mezcla de la etapa c. para obtener un revestimiento de polvo; siendo mezclados dicha carga inorgánica y perfluoropolímero con el polvo de la etapa c. al mismo tiempo, o siendo mezclada la carga inorgánica antes del perfluoropolímero, o el perfluoropolímero mezclado antes de la carga inorgánica;
- e. Aplicar dicho revestimiento en polvo sobre dicho sustrato; y
- f. Calentar dicho sustrato a una temperatura suficiente para causar la coalescencia parcial del polvo.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla del polvo de carga inorgánica y los polvos de polímero de la etapa d. se une.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se aplica un revestimiento en polvo de perfluoropolímero al sustrato revestido de la etapa f; y dicho sustrato se calienta de nuevo para causar que el polvo se vuelva suficientemente fluido y se una como una segunda capa a la primera capa.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho revestimiento en polvo de la etapa e. se aplica electrostáticamente en una capa de aproximadamente 20-100 micrómetros de grosor.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el tamaño medio de partícula de dicha carga inorgánica es igual a o mayor que el grosor del revestimiento sobre el sustrato después de la etapa f.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha carga inorgánica comprende un pigmento.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho pigmento comprende copos de aluminio.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula del polvo de la etapa c. es similar al tamaño de partícula de la carga inorgánica de la etapa d.

9. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el tamaño de partícula del polvo que forma la segunda capa es similar al tamaño de partícula de los polvos que forman la primera capa.