



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0912089-0 B1



(22) Data do Depósito: 19/05/2009

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: DISPERSÃO DE FLUOROPOLÍMERO MISTURADA, MÉTODO DE REVESTIR UM SUBSTRATO, COMPOSIÇÕES DE FLUOROPOLÍMERO MISTURADAS E PÓ DE FLUOROPOLÍMERO

(51) Int.Cl.: C08L 27/18; C08J 3/12; C09D 127/18; C09D 5/03.

(30) Prioridade Unionista: 16/01/2009 US 61/145,433; 20/01/2009 US 61/145,875; 26/09/2008 US 61/100,311; 30/05/2008 US 61/057,597.

(73) Titular(es): WHITFORD CORPORATION.

(72) Inventor(es): LEONARD W. HARVEY; MICHAEL COATES; JULIE K. WRIGHT.

(86) Pedido PCT: PCT US2009044516 de 19/05/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/146277 de 03/12/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/11/2010

(57) Resumo: DISPERSÃO DE FLUOROPOLÍMERO MISTURADA, MÉTODO DE REVESTIR UM SUBSTRATO, COMPOSIÇÕES DE FLUOROPOLÍMERO MISTURADAS E PÓ DE FLUOROPOLÍMERO A presente invenção refere-se a composições de fluoropolímero misturadas. Em uma modalidade, uma dispersão líquida de um primeiro fluoropolímero é misturada com uma dispersão líquida de um segundo fluoropolímero. O primeiro fluoropolímero pode ser politetrafluoretileno (PTFE), tais como um PTFE de peso molecular baixo (LPTFE) que foi polimerizado através de um processo de polimerização de dispersão ou emulsão, e que não tenha sido aglomerado, irradiado ou degradado termicamente. O LPTFE pode estar na forma de uma dispersão aquosa, tendo um tamanho médio de partícula de menos do que 1,0 microm (µm), com o LPTFE tendo uma primeira temperatura de fusão (Tm) de 332°C ou menos. O segundo fluoropolímero pode ser um fluoropolímero processável em fusão (MPF), tal como éter perfluorometilvinílico (MFA), etileno propileno fluorado (FEP), ou éter perfluoropropilvinílico (PFA), por exemplo, na forma de uma dispersão aquosa, e tendo um tamanho médio de partícula de menos do que 1,0 microm (µm). A mistura das dispersões facilita a interação do LPTFE e MPF em um nível de submicron para facilitar a mistura íntima tal que, quando a composição de fluoropolímero misturada for secada, uma estrutura (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**DISPERSÃO DE FLUOROPOLÍMERO MISTURADA, MÉTODO DE REVESTIR UM SUBSTRATO, COMPOSIÇÕES DE FLUOROPOLÍMERO MISTURADAS E PÓ DE FLUOROPOLÍMERO**".

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

[1] Este pedido reivindica o benefício sob o título 35, U.S.C §119(e) do Pedido de Patente Provisória U.S. No. de Série 61/057.597, intitulado BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, depositado em 30 de maio de 2008; Pedido de Patente Provisória U.S. No. de Série 61/100.311, intitulado BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, depositado em 26 de setembro de 2008; Pedido de Patente Provisória U.S. No. de Série 61/145.433, intitulado BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, depositado em 16 de janeiro de 2009; e Pedido de Patente Provisória U.S. No. de Série 61/145.875, intitulado BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, depositado em 20 de janeiro de 2009, cujas divulgações de cada um são aqui expressamente incorporadas por referência em sua totalidade.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

[2] A presente invenção refere-se aos fluoropolímeros e, em particular, refere-se às composições de fluoropolímero misturadas tendo propriedades sinérgicas melhoradas.

Descrição da Técnica Relacionada

[3] Os fluoropolímeros são polímeros de cadeia longa compreendendo principalmente unidades de repetição lineares etilênicas em que alguns ou todos os átomos de hidrogênio são substituídos com flúor. Exemplos incluem politetrafluoretileno (PTFE), éter perfluorometil vinílico (MFA), fluoro etileno propileno (FEP), perfluoro alcóxi (PFA), poli(clorotrifluoroetileno) e poli(vinilfluoreto).

[4] Os fluoropolímeros estão entre os mais quimicamente inertes de todos os polímeros e são caracterizados por uma resistência incomum aos ácidos, bases e solventes. Eles possuem anormalmente baixas propriedades de atrito e possuem a capacidade de suportar condições extremas de temperatura. Consequentemente, os fluoropolímeros são utilizados em uma ampla variedade de aplicações em que a resistência a ambientes extremos é necessária. As aplicações correntes incluem a formação de materiais de tubulação e acondicionamento dentro das usinas de produtos químicos, equipamento semicondutor, peças automotivas e revestimentos estruturais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[5] A presente invenção fornece composições de fluoropolímero misturadas. Em uma modalidade, uma dispersão líquida de um primeiro fluoropolímero é misturada com uma dispersão líquida de um segundo fluoropolímero. O primeiro fluoropolímero pode ser politetrafluoretileno (PTFE), tal como um PTFE de peso molecular baixo (LPTFE) que foi polimerizado através de um processo de polimerização dispersão ou emulsão, e que não tenha sido aglomerado, irradiado ou degradado termicamente. O LPTFE pode estar na forma de uma dispersão aquosa, tendo um tamanho médio de partícula de menos do que 1,0 micron (μm), com o LPTFE tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos. O segundo fluoropolímero pode ser um fluoropolímero processável em fusão (MPF), tal como éter perfluorometilvinílico (MFA), etileno propileno fluorado (FEP), ou éter perfluoropropilvinílico (PFA), por exemplo, na forma de uma dispersão aquosa, e tendo um tamanho médio de partícula menor do que 1,0 micron. A mistura das dispersões facilita a interação do LPTFE e MPF em um nível de submicron para facilitar a mistura íntima tal que, quando a composição de fluoropolímero misturada for secada, uma estrutura cristalina que representa uma ver-

dadeira liga dos fluoropolímeros é formada, tendo características de fusão que diferem daqueles dos fluoropolímeros individuais. A composição de fluoropolímero misturada pode ser usada para fornecer um revestimento tendo melhor impermeabilidade, resistência à mancha, resistência à abrasão, suavidade e maiores ângulos de contato.

[6] Em uma forma da mesma, a presente invenção fornece uma dispersão de fluoropolímero misturada, incluindo politetrafluoretileno (PTFE), tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos, na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos; e um fluoropolímero processável em fusão (MPF) na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos.

[7] Em uma modalidade, a dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) pode ter um tamanho médio de partícula de 0,9 micron (μm) ou menos, 0,75 micron (μm) ou menos, 0,5 micron (μm) ou menos, 0,4 micron (μm) ou menos, 0,3 micron (μm) ou menos, ou 0,2 micron (μm) ou menos, e uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 330°C ou menos, 329°C ou menos, 328°C ou menos, 327°C ou menos, 326°C ou menos, e 325°C ou menos.

[8] Em uma modalidade, a dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) é obtida através da polimerização em emulsão e sem ser submetida à aglomeração, a degradação térmica, ou irradiação, e inclui menos do que 1,0% em peso de tensoativo, com base no peso da dita dispersão de politetrafluoretileno (PTFE).

[9] Em uma outra modalidade, o fluoropolímero processável em fusão (MPF) é um éter perfluoralquil vinílico ou etileno propileno fluorado, e possui uma taxa de fluxo em fusão (MFR) de pelo menos 4,0 g/10 min.

[10] O fluoropolímero processável em fusão (MPF) pode ser éter

perfluoropropilvinílico (PFA), e as composições exemplares possuem um teor de PFA de 37% em peso a 80% em peso e um teor de PTFE de 20% em peso a 63% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e PFA. Outras composições exemplares possuem um teor de PFA de 37% em peso a 65% em peso e um teor de PTFE de 35% em peso a 63% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e PFA. Outras composições exemplares possuem um teor de PFA de 43% em peso a 63% em peso e um teor de PTFE de 37% em peso a 57% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e PFA. Outras composições exemplares possuem um teor de PFA de 50% em peso a 60% em peso e um teor de PTFE de 40% em peso a 50% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e PFA. Uma outra composição exemplar inclui 53% em peso de PFA e 47% em peso de LPTFE.

[11] O fluoropolímero processável em fusão (MPF) pode ser éter perfluorometilvinílico (MFA), e as composições exemplares possuem um teor de MFA de 35% em peso a 90% em peso e um teor de PTFE de 10% em peso a 65% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e MFA. Outras composições exemplares possuem um teor de MFA de 45% em peso a 76% em peso e um teor de PTFE de 24% em peso a 65% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e MFA. Outras composições exemplares possuem um teor de MFA de 56% em peso a 76% em peso e um teor de PTFE de 24% em peso a 44% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e MFA. Ainda outras composições exemplares possuem um teor de MFA de 63% em peso a 70% em peso e um teor de PTFE de 30% em peso a 37% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e MFA. Uma outra composição exemplar inclui 67% em peso de MFA e 33% em peso de LPTFE.

[12] O fluoropolímero processável em fusão (MPF) pode ser etileno propileno fluorado (FEP), e as composições exemplares possuem um teor de FEP de 25% em peso a 90% em peso e um teor de PTFE

de 10% em peso a 75% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e FEP. Outras composições exemplares possuem um teor de FEP de 35% em peso a 90% em peso e um teor de PTFE de 10% em peso a 65% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e FEP. Outras composições exemplares possuem um teor de FEP de 35% em peso a 55% em peso e um teor de PTFE de 45% em peso a 65% em peso, ou um teor de FEP de 60% em peso a 90% em peso e um teor de PTFE de 10% em peso a 40% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e FEP. Mais outras composições exemplares possuem um teor de FEP de 40% em peso a 50% em peso e um teor de PTFE de 50% em peso a 60% em peso, ou um teor de FEP de 75% em peso a 85% em peso e um teor de PTFE de 15% em peso a 25% em peso, com base nos sólidos totais do PTFE e FEP. Outras composições exemplares incluem 50% em peso de FEP e 50% em peso de LPTFE, ou 75% em peso de FEP e 25% em peso de LPTFE.

[13] A presente invenção também fornece um método de formar uma dispersão de fluoropolímero misturada, incluindo a etapa de mistura dos componentes anteriores. Um pó de fluoropolímero pode ser obtido a partir da composição de fluoropolímero misturada mediante a secagem da composição misturada e, em particular, a secagem por congelamento da composição misturada. Um revestimento pode ser formado mediante a aplicação da composição de fluoropolímero misturada ao substrato, e cura térmica da composição de fluoropolímero misturada.

[14] Em uma outra forma da mesma, a presente invenção fornece um método de formar uma composição de fluoropolímero misturada, incluindo as etapas de fornecer uma primeira dispersão líquida de partículas de politetrafluoretileno (PTFE) tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos e um tamanho médio de partícula de 1,0 micron ou menos; fornecer uma segunda dispersão líquida de partículas

de um fluoropolímero processável em fusão (MPF) tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron ou menos; e misturar a primeira e a segunda dispersões entre si.

[15] O método pode incluir a etapa adicional de secagem da composição de fluoropolímero misturada para formar um pó e, em particular, a secagem por congelamento da composição de fluoropolímero misturada. O método também pode incluir as etapas adicionais de aplicação da composição de fluoropolímero misturada a um substrato; e cura térmica da composição de fluoropolímero misturada.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[16] O acima mencionado e outros aspectos e vantagens desta invenção, e a maneira de alcançá-los, se tornarão mais evidentes e a própria invenção será melhor compreendida por referência à seguinte descrição de uma modalidade da invenção tomada em conjunto com os desenhos que acompanham, em que:

[17] as figuras de 1 a 11 correspondem ao Exemplo 1, em que:

[18] a figura 1 é um diagrama do primeiro ΔH normalizado de fusão, tomado dos dados de DSC, versus a concentração de MFA;

[19] a figura 2 é um diagrama do primeiro ΔH de fusão da fase de MFA, tomado dos dados de DSC, versus a concentração de MFA;

[20] a figura 3 é um diagrama do segundo ΔH normalizado de fusão, tomado dos dados de DSC, versus a concentração de MFA;

[21] a figura 4 é um diagrama do segundo ΔH normalizado de fusão da fase de MFA, tomado dos dados de DSC, versus a concentração de MFA;

[22] a figura 5 é um diagrama do segundo ponto de fusão da fase de MFA, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MFA;

[23] a figura 6 é um diagrama do ΔH de fusão para a fase de MFA, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MFA;

[24] a figura 7 é um diagrama do segundo ΔH de fusão para a

fase de MFA, tomado dos dados de DSC, versus a concentração de MFA;

[25] a figura 8 é um diagrama da temperatura de fusão da fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MFA;

[26] a figura 9 é um diagrama do ΔH normalizado de fusão para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MFA;

[27] a figura 10 é um diagrama do ΔH normalizado de fusão para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MFA; e

[28] a figura 11 é um diagrama do segundo ΔH de fusão normalizado para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MFA;

[29] as figuras de 12 a 19 correspondem ao Exemplo 2, em que:

[30] a figura 12 é um diagrama do ponto de fusão para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;

[31] a figura 13 é um diagrama do segundo ponto de fusão para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;

[32] a figura 14 é um diagrama do ponto de fusão para a fase de FEP, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;

[33] a figura 15 é um diagrama do segundo ponto de fusão para a fase de FEP, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;

[34] a figura 16 é um diagrama da fusão ΔH normalizada, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;

[35] a figura 17 é um diagrama do segundo ΔH de fusão normalizado, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP; e

[36] a figura 18 é um diagrama do primeiro ponto de fusão da fase de FEP, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;

- [37] a figura 19 é um diagrama do primeiro ponto de fusão da fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de FEP;
- [38] as figuras de 20 a 26B correspondem ao Exemplo 3, em que:
- [39] a figura 20 é um diagrama da temperatura de fusão, tomado dos dados de DSC, versus concentração de PFA;
- [40] a figura 21 é um diagrama do segundo ponto de fusão, tomado dos dados de DSC, versus concentração de PFA;
- [41] a figura 22 é um diagrama da fusão ΔH normalizada para a fase de PFA, tomado dos dados de DSC, versus concentração de PFA;
- [42] a figura 23 é um diagrama da fusão ΔH para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de PFA;
- [43] a figura 24 é um diagrama da fusão ΔH normalizada para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de PFA;
- [44] a figura 25 é um diagrama da segunda fusão ΔH normalizada para a fase de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de PFA;
- [45] a figura 26A é uma ilustração dos resultados de teste de ácido de gravação das películas de mistura de PFA/LPTFE do Exemplo 3; e
- [46] a figura 26B é um diagrama de ângulos de contato da água nas películas de mistura de PFA/LPTFE do Exemplo 3;
- [47] as figuras de 27 a 34 correspondem ao Exemplo 4, em que:
- [48] a figura 27 é um diagrama da fusão ΔH máxima normalizada para vários MPF's, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;
- [49] a figura 28 é um diagrama da fusão ΔH máxima normalizada para vários MPF's, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;
- [50] a figura 29 é um diagrama da segunda fusão ΔH de LPTFE

máxima normalizada para vários MPF's, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;

[51] a figura 30 é um diagrama da fusão ΔH de LPTFE máxima normalizada para vários MPF's, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;

[52] a figura 31 é um diagrama do segundo ponto de fusão de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;

[53] a figura 32 é um diagrama da temperatura de fusão de LPTFE, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;

[54] a figura 33 é um diagrama do segundo ponto de fusão para a fase de MPF, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF; e

[55] a figura 34 é um diagrama do ponto de fusão para a fase de MPF, tomado dos dados de DSC, versus concentração de MPF;

[56] as figuras de 35 a 37 correspondem ao Exemplo 5, em que:

[57] a figura 35 é um traço de DSC para o MFA do Exemplo 5;

[58] a figura 36 é um traço de DSC para o LPTFE do Exemplo 5;
e

[59] a figura 37 é um traço de DSC para a mistura de MFA/LPTFE do Exemplo 5;

[60] a figura 38 ilustra a disposição de travamento usada no Exemplo 6;

[61] as figuras 39 e 40 ilustram os resultados do teste de resistência a mancha do Exemplo 7;

[62] as figuras de 41 a 47 correspondem ao Exemplo 8, em que:

[63] a figura 41 é um diagrama de ΔH normalizado de fusão de PFA versus a fração de PFA;

[64] a figura 42 é um diagrama do ângulo de contato versus fração de PFA;

[65] a figura 43 é um diagrama de "Diff CA" versus fração de PFA;

[66] a figura 44 é um diagrama de avaliação de resistência ao ácido versus a fração de PFA;

[67] a figura 45 é um diagrama do ponto de fusão de PFA versus a fração de PFA;

[68] a figura 46 é um diagrama do segundo ponto de fusão de PFA versus a fração de PFA; e

[69] a figura 47 é um gráfico de contorno da avaliação de resistência ao ácido sobreposto em um diagrama de horas ácido versus fração de PFA;

[70] as figuras de 48 a 54 correspondem ao Exemplo 9, em que:

[71] a figura 48 é um diagrama de ΔH normalizado de fusão de FEP versus a fração de FEP;

[72] a figura 49 é um diagrama do ângulo de contato versus fração de FEP;

[73] a figura 50 é um diagrama de "Diff CA" versus fração de FEP;

[74] a figura 51 é um diagrama de avaliação de resistência ao ácido versus a fração de FEP;

[75] a figura 52 é um diagrama do ponto de fusão de FEP versus a fração de FEP;

[76] a figura 53 é um diagrama do segundo ponto de fusão de FEP versus a fração de FEP; e

[77] a figura 54 é um gráfico de contorno da avaliação de resistência ao ácido sobreposto em um diagrama de horas ácido versus fração de FEP;

[78] as figuras de 55 a 61 correspondem ao Exemplo 10, em que:

[79] a figura 55 é um diagrama de ΔH normalizado de fusão de MFA versus a fração de MFA;

[80] a figura 56 é um diagrama do ângulo de contato versus a fração de MFA;

[81] a figura 57 é um diagrama de "Diff CA" versus a fração de

MFA;

[82] a figura 58 é um diagrama de avaliação de resistência ao ácido versus a fração de MFA;

[83] a figura 59 é um diagrama do ponto de fusão de MFA versus a fração de MFA;

[84] a figura 60 é um diagrama do segundo ponto de fusão de MFA versus a fração de MFA; e

[85] a figura 61 é um gráfico de contorno da avaliação de resistência ao ácido sobreposto em um diagrama de horas ácido versus fração de MFA;

[86] as figuras de 62 a 63 correspondem ao Exemplo 11, em que:

[87] a figura 62 é um diagrama da fusão DH 1 versus a fração de PFA;

[88] a figura 63 é um diagrama do ângulo de contato versus a fração de PFA; e

[89] a figura 64 é um diagrama de "Diff CA" versus a fração de PFA.

[90] As exemplificações aqui demonstradas ilustram as modalidades da invenção, e tais exemplificações não devem ser interpretadas como limitativas do escopo da invenção de qualquer maneira.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[91] A presente invenção fornece composições de fluoropolímero misturadas. Em uma modalidade, uma dispersão líquida de um primeiro fluoropolímero é misturada com uma dispersão líquida de um segundo fluoropolímero. O primeiro fluoropolímero pode ser de politetrafluoretileno (PTFE), tal como um PTFE de baixo peso molecular (LPTFE) que foi polimerizado através de um processo de polimerização em dispersão ou emulsão, e que não foi aglomerado, irradiado ou degradado termicamente. O LPTFE pode estar na forma de uma dispersão aquosa, tendo um tamanho médio de partícula de menos do que 1,0 micron (μm), com

o LPTFE tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos. O segundo fluoropolímero pode ser um fluoropolímero processável em fusão (MPF), tal como éter perfluorometilvinílico (MFA), etileno propileno fluorado (FEP), ou éter perfluoropropilvinílico (PFA), por exemplo, na forma de uma dispersão aquosa, e tendo um tamanho médio de partícula menor do que 1,0 micron. A mistura das dispersões facilita a interação do LPTFE e MPF e em um nível de submicron para facilitar a mistura íntima tal que, quando a composição de fluoropolímero misturada for secada, uma estrutura cristalina que representa uma verdadeira liga dos fluoropolímeros é formada, tendo características de fusão que diferem daquelas dos fluoropolímeros individuais. A composição de fluoropolímero misturada pode ser usada para fornecer um revestimento tendo impermeabilidade melhorada, resistência à mancha, resistência à abrasão, suavidade e maiores ângulos de contato.

[92] As presentes composições de fluoropolímero misturadas, após secagem ou cura, foram observadas incluir duas fases, a saber, uma fase predominantemente de LPTFE e uma fase predominantemente de MPF.

[93] Como mostrado nos exemplos abaixo, as composições de fluoropolímero misturadas produzidas em conformidade com a presente invenção fornecem propriedades de barreira melhoradas, como demonstrada pela capacidade das películas fundirem a partir destas composições, produzidas de misturas tendo razões de componente que correspondem ao máximo nas entalpias de fusão ou refusão da fase predominantemente de MPF medida por DSC, para proteger os painéis de alumínio do ataque de ácido clorídrico quando comparado com as composições que não correspondem aos máximos nas entalpias de fusão ou refusão.

[94] Como também mostrado nos Exemplos abaixo, as composições de fluoropolímero misturadas produzidas em conformidade com a

presente invenção também fornecem resistência à mancha melhorada, como demonstrado pelos substratos pulverizados em pó produzidos a partir das misturas de fluoropolímero de dispersão aquosa secadas por congelamento tendo razões de componente correspondendo aos máximos nas entalpias de fusão ou refusão da fase predominantemente de MPF, conforme medido por DSC, em comparação com as composições que não correspondem aos máximos nas entalpias de fusão ou refusão. Politetrafluoretileno de peso molecular baixo (LPTFE).

[95] O primeiro fluoropolímero das presentes composições de fluoropolímero misturadas pode ser uma dispersão líquida de politetrafluoretileno (PTFE) e, em particular, pode ser uma dispersão líquida de um PTFE tendo um peso molecular baixo (LPTFE) e/ou outras propriedades como debatidas com detalhes abaixo.

[96] Em uma modalidade, o LPTFE é produzido por um processo de polimerização que é bem conhecido na técnica como polimerização de dispersão ou polimerização de emulsão. Estes processos de polimerização podem ser conduzidos com agentes de transferência de cadeia, que reduz o peso molecular médio dos fluoropolímeros produzidos, e/ou através de outros métodos por meio dos quais o processo de polimerização é controlado para formar uma dispersão líquida de partículas diretamente polimerizadas de PTFE tendo peso molecular baixo (LPTFE).

[97] Em algumas modalidades, o LPTFE, após ser produzido pela polimerização de dispersão ou polimerização de emulsão, não é posteriormente aglomerado, irradiado ou degradado termicamente.

[98] Em particular, o LPTFE não foi submetido a quaisquer etapas de aglomeração durante a sua fabricação e, portanto, retém um tamanho médio de partícula pequeno conforme descrito abaixo.

[99] Além disso, nas modalidades aqui descritas, o LPTFE não foi submetido à degradação térmica para reduzir o seu peso molecular.

[100] Ainda mais, nas modalidades aqui descritas, o LPTFE também não foi submetido à irradiação, tal como por feixe de elétrons de alta energia, para reduzir seu peso molecular. Nessas modalidades, as dispersões de LPTFE não demonstrarão um espectro e/ou estarão abaixo de um limite de detecção quando submetidas à espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ou de ressonância de rotação de elétron (ESR), ao contrário de PTFE irradiado, que demonstrará um tal espectro e/ou de outra maneira terá radicais livres detectáveis.

[101] A dispersão líquida de LPTFE na maioria das modalidades será uma dispersão aquosa, embora o LPTFE possa ser disperso em outros solventes e/ou o LPTFE originalmente em uma fase aquosa possa ser a fase transferida em outro solvente, tal como solventes orgânicos incluindo hexano, acetona ou um álcool.

[102] O LPTFE, quando produzido como descrito acima, normalmente terá um tamanho médio de partícula de 1,0 micrão (μm) ou menos, 0,9 micrão (μm) ou menos, 0,75 micrão (μm) ou menos, 0,5 micrão (μm) ou menos de 0,4 micrão (μm) ou menos, 0,3 micrão (μm) ou menos, ou 0,2 micrão (μm) ou menos. Em algumas modalidades, o LPTFE pode ter um tamanho médio de partícula tão baixo quanto 30, 50, 100 ou

150 nm, ou tão grande quanto 200, 250 ou 350 nm, por exemplo.

[103] O peso molecular médio numérico (M_n) do LPTFE tipicamente será menor do que 500.000 e, na maioria das modalidades, pode ser tão baixo quanto 10.000 ou maior, 20.000 ou maior, ou 25.000 ou maior, ou pode ser tão elevado quanto 200.000 ou menos, 100.000 ou menos, ou 70.000 ou menos, 60.000 ou menos, ou 50.000 ou menos, por exemplo.

[104] O LPTFE terá uma primeira temperatura de fusão (T_m), como

determinado por um método adequado tal como a calorimetria de varredura diferencial (DSC), que é igual ou menor do que 332°C. Em outras modalidades, a primeira temperatura de fusão do LPTFE pode ser igual ou menor do que 330°C, igual ou menor do que 329°C, igual ou menor do que 328°C, igual ou menor do que 327°C, igual ou menor do que 326°C, ou igual ou menor do que 325°C.

[105] O LPTFE pode ser fornecido na forma de uma dispersão aquosa que é não estabilizada ou é minimamente estabilizada. Como aqui usado, "não estabilizada" ou "minimamente estabilizada" refere-se a uma dispersão aquosa que inclui menos do que 1,0% em peso de um tensoativo tradicional, tal como um tensoativo não iônico ou um tensoativo aniônico, com base no peso da dispersão aquosa de LPTFE. Em algumas modalidades, a dispersão de LPTFE pode ser fornecida na forma de uma dispersão aquosa tendo menos do que 1,0% em peso de tensoativo, menos do que 0,8% em peso de tensoativo, menos do que 0,6% em peso de tensoativo, ou ainda menos do que 0,5% em peso de tensoativo.

[106] O LPTFE tipicamente estará na forma de um homopolímero de PTFE de peso molecular baixo. No entanto, em outras modalidades, o LPTFE pode incluir uma pequena quantidade de comonômero de modificação, em cujo caso o PTFE é um copolímero conhecido na técnica como "PTFE modificado" ou "traço de PTFE modificado". Exemplos do comonômero de modificação incluem perfluoropropilviniléter (PPVE), outros modificadores, tais como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluorobutiletieno (PFBE), ou outros perfluoroalquilviniléteres, tais como perfluorometilviniléter (PMVE) ou perfluoroetilviniléter (PEVE). O comonômero de modificação tipicamente estará presente em uma quantidade menor do que 0,1% em peso, por exemplo, com relação ao PTFE.

[107] As dispersões de LPTFE adequadas incluem SFN-D, disponível da Chenguang R.I.C.I, Chengdu, 610036 P.R. China, assim como TE3877N, disponível da DuPont. Estes fluoropolímeros possuem as características apresentadas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1

Características dos politetrafluoroetilenos exemplares de peso molecular baixo (LPTFE)

LPTFE	teor de sólidos (%) em peso)	peso molecular (Mn)	tamanho médio de partícula (µm)	tensoativo (% em peso, com base no peso do LPTFE) (tipo)	primeira temperatura de fusão (DSC) (°C)
SFN-D	25	10,000-20,000	0,19	<1,0% (não estabilizada)	tipicamente entre 324,5 e 326
TE3877N	60	--	0,2	6% (não iônica)	327,63

[108] As dispersões de LPTFE acima descritas, que são fornecidas como dispersões aquosas que são obtidas através de uma dispersão controlada ou processo de polimerização de emulsão para produzir LPTFE diretamente polimerizado que não é posteriormente submetido à aglomeração, degradação térmica ou irradiação, serão observadas por aqueles versados na técnica de serem distintas de outros materiais de PTFE que são comercialmente disponíveis.

[109] Em primeiro lugar, as dispersões de LPTFE presentes são distintas do PTFE que é produzido pelo processo de polimerização bem conhecido na técnica como polimerização granular ou de suspensão, que produz o PTFE conhecido na técnica como resina de PTFE granular ou pó de moldagem de PTFE granular. As resinas de PTFE granulares tipicamente terão um peso molecular elevado, tal como um peso molecular médio numérico (M_n) de pelo menos 1.000.000 ou mais e uma primeira temperatura de fusão (T_m) maior do que 332°C, tipicamente muito maior do que 332°C. A resina de PTFE granulada é tipicamente fornecida na forma de pó sólido incluindo partículas tendo um tamanho médio de partícula de vários microns, tipicamente de 10 a 700 microns (µm). Estas resinas também podem ser fornecidas como resinas de corte fino

tendo um tamanho médio de partícula de 20 a 40 microns (μm), por exemplo.

[110] Adicionalmente, as dispersões LPTFE presentes são distintas dos materiais de peso molecular mais baixo, preparados a partir das resinas de PTFE granulares de peso molecular elevado que foram degradadas por irradiação ou degradação térmica para formar materiais de peso molecular baixo conhecidos como micropós de PTFE granulares, que tipicamente possuem um tamanho de partícula que varia entre 2 e 20 microns (μm). Exemplos de micropós de PTFE granulares incluem resinas Zonyl® MP1200, MP1300 e MP1400, disponíveis da DuPont (Zonyl® é uma marca registrada da E.I. du Pont de Nemours & Co.).

[111] Em segundo lugar, as dispersões de LPTFE presentes também são distintas das dispersões de PTFE de peso molecular elevado, produzidas a partir da polimerização de dispersão ou emulsão conduzida sem os agentes de transferência de cadeia para assim polimerizar um PTFE de peso molecular elevado tendo um peso molecular médio numérico (M_n) de pelo menos 1.000.000 ou mais, e uma primeira temperatura de fusão (T_m) maior do que a 332°C , tipicamente muito maior do que 332°C . Estas dispersões de PTFE de peso molecular elevado são tipicamente estabilizadas com um tensoativo tradicional presente em uma quantidade maior do que 1,0% em peso, tipicamente muito maior do que 1,0% em peso.

[112] Adicionalmente, as dispersões de LPTFE presentes também são distintas das dispersões de PTFE de peso molecular elevado que são produzidas através da polimerização de dispersão ou emulsão e depois disso coaguladas ou aglomeradas. Ainda mais, as dispersões de LPTFE presentes são distintas das dispersões de PTFE de peso molecular elevado que são produzidas através da polimerização de dispersão ou emulsão e, posteriormente, coaguladas ou aglomeradas, e depois são submetidas à degradação térmica ou irradiação para formar

pós de PTFE de peso molecular baixo, conhecidos na técnica como micropós de PTFE, que são fornecidos como pós sólidos tendo um tamanho de partícula entre 2 e 20 microns (μm), tais como para uso na extrusão e outros aplicativos. Exemplos de micropós de PTFE incluem resinas Zonyl® MP1000, MP1100, MP1500 e MP1600, disponíveis da DuPont (Zonyl® é uma marca registrada da E.I. du Pont de Nemours & Co.).

[113] Em terceiro lugar, as dispersões de LPTFE presentes também são distintas dos micropós de LPTFE que são polimerizados através da polimerização de dispersão ou emulsão na presença de agentes de transferência de cadeia, e depois são aglomerados para formar micropós de PTFE tendo um tamanho médio de partícula entre 2 e 20 microns (μm), por exemplo.

Fluoropolímeros processáveis em fusão (MPF).

[114] O segundo fluoropolímero pode ser uma dispersão líquida de um fluoropolímero processável em fusão (MPF), tal como éter perfluorometilvinílico (MFA), éter perfluoroetilvinílico (EFA), etileno propileno fluorado (FEP), ou éter perfluoropropilvinílico (PFA), por exemplo.

[115] Semelhante ao LPTFE debatido acima, o MPF pode ser produzido por um processo de polimerização que é bem conhecida na técnica como polimerização de dispersão ou polimerização de emulsão. Estes processos de polimerização podem ser conduzidos com agentes de transferência de cadeia, o que reduz o peso molecular médio dos fluoropolímeros produzidos, e/ou através de outros métodos por meio dos quais o processo de polimerização é controlado para formar uma dispersão líquida de partículas diretamente polimerizadas de MPF.

[116] Na maioria das modalidades, o MPF, após ser produzido pela polimerização de dispersão ou polimerização de emulsão, não é posteriormente aglomerado, irradiado ou termicamente degradado. Em particular, o MPF não será submetido a quaisquer etapas de aglomeração durante a sua fabricação e, portanto, reterá um tamanho médio de

partícula pequeno conforme descrito abaixo.

[117] A dispersão líquida de MPF na maioria das modalidades será uma dispersão aquosa, embora o MPF possa ser disperso em outros solventes e/ou o MPF originalmente em uma fase aquosa possa ser transferido de fase em outro solvente, tal como os solventes orgânicos incluindo hexano, acetona ou um álcool.

[118] O MPF, quando produzido como descrito acima, tipicamente terá um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos, 0,9 micron (μm) ou menos, 0,75 micron (μm) ou menos, 0,5 micron (μm) ou menos, 0,4 micron (μm) ou menos, 0,3 micron (μm) ou menos, ou 0,2 micron (μm) ou menos. Em particular, o MPF pode ter um tamanho médio de partícula tão baixo quanto 30, 50, 100 ou 150 nm, ou tão grande quanto 200, 250 ou 350 nm, por exemplo.

[119] O MPF também pode ser fornecido na forma de uma dispersão aquosa que é não estabilizada ou é minimamente estabilizada. Como aqui usada, "não estabilizada" ou "minimamente estabilizada" refere-se a uma dispersão aquosa que inclui menos do que 1,0% em peso de um tensoativo tradicional, tal como tensoativo não iônico ou um tensoativo aniônico, com base no peso da dispersão aquosa de MPF. Em algumas modalidades, a dispersão de MPF pode ser fornecida na forma de uma dispersão aquosa tendo menos do que 1,0% em peso de tensoativo, menos do que 0,8% em peso de tensoativo, menos do que 0,6% em peso de tensoativo, ou ainda menos do que 0,5% em peso de tensoativo.

[120] Tipicamente, a taxa de fluxo em fusão (MFR) do MPF será maior do que 4 g/10 min, conforme determinado pela ASTM D 1238.

[121] Também, o MPF tipicamente terá um teor de comonômero, isto é, um teor de um ou mais monômeros diferentes de tetrafluoroetileno (TFE), de cerca de 3,0% em peso ou maior, tal como 4,0% em peso ou maior, 4,5% em peso ou maior, 5,0% em peso ou maior, 5,5% em

peso ou maior, ou 6,0% em peso ou maior.

[122] As dispersões de MPF adequadas incluem TE7224 (PFA), disponível da DuPont, 6900Z (PFA) disponível da Dyneon LLC, TE9568 (FEP), disponível da DuPont, Neoflon ND-110 (FEP), disponível da Daikin, e Hyflon XPH 6202-1 (MFA), disponível da Solvay. Estas dispersões de MPF possuem as características apresentadas na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2

Características dos fluoropolímeros processáveis em fusão exemplares (MPF)

MPF (tipo)	teor de sólidos (% em peso)	tamanho médio de partícula (μM)	taxa de fluxo em fusão (MFR) (g/10 min)	primeira tempe- ratura de fusão (DSC) ($^{\circ}\text{C}$)
DuPont TE7224 (PFA)	58,6	0,26	2,4	313,0 (rebaixo 321,2)
Dyneon 6900Z (PFA)	49,4	0,31	19,4	310,25
DuPont TE9568 (FEP)	55,6	0,17	11,9	257,84
Daikin Neoflon ND- 110 (FEP)	56,5	0,16	-	232,83
Solvay Hyflon XPH 6202-1 (MFA)	27,2	0,28	4,5	306,31 (rebai- xado 287,29)

Composições de fluoropolímero misturadas.

[123] Para formar as composições de fluoropolímero misturadas da presente invenção, uma dispersão líquida de LPTFE e uma dispersão líquida de MPF são misturadas entre si. Quando as dispersões de líquidas forem usadas, as dispersões podem ter teores de sólido variáveis, e uma pessoa de habilidade usual na técnica reconhecerá que os pesos úmidos das dispersões líquidas de LPTFE e MPF podem ser selecionados com base nos teores de sólido das dispersões e na relação percentual de peso relativa desejada do LPTFE e MPF que é desejável nas composições misturadas resultantes.

[124] Notavelmente, por causa do LPTFE e do MPF serem fornecidos na forma de dispersões líquidas tendo tamanhos médios de partícula pequenos apresentados acima, após a mistura das dispersões, as

partículas do LPTFE e MPF são levadas em contato entre si no nível de submícron, antes das etapas de processamento posteriores em que as dispersões são secadas ou fundidas, por exemplo. Como debatido acima, o LPTFE e o MPF não são aglomerados antes da mistura, tal que a interação submícron do LPTFE e do MPF é considerada facilitar a formação da forma altamente cristalina da mistura de fluoropolímero seca ou curada que acredita-se ser importante para alcançar os resultados benéficos obtidos com as composições misturadas presentes.

[125] Em particular, acredita-se que as composições de fluoropolímero misturadas da presente invenção, e a maneira de sua mistura, resultam em um melhor acondicionamento do LPTFE e MPF na fase de cristal do MPF. Conforme debatido nos Exemplos abaixo, em uma modalidade, o acondicionamento ideal dos cristais para qualquer LPTFE ou MPF pode ser determinado pelo encontro do ponto de fusão máximo do pico de refusão e/ou do calor máximo normalizado de fusão/segunda fusão para a fase de MPF dos dois componentes sob exame por DSC. Além disso, como também debatido nos Exemplos abaixo, as composições associadas com esses valores máximos também correspondem aos picos nos dados de ângulo de contato e resistência à gravação com ácido destes materiais.

[126] As razões relativas, frações ou porcentagens em peso do LPTFE e MPF nas composições de fluoropolímero misturadas aqui descritas são baseadas no peso total dos fluoropolímeros LPTFE e MPF, excluindo os outros fluoropolímeros diferentes de LPTFE e MPF, assim como os componentes de não fluoropolímero que podem estar presentes, tais como a água ou outros solventes, tensoativos, pigmentos, cargas e outros aditivos.

[127] O LPTFE pode compreender tão pouco quanto 5% em peso, 10% em peso ou 15% em peso, ou tanto quanto 85% em peso, 90% em

peso, ou 95% em peso do peso da composição misturada. Em uma modalidade, o LPTFE pode compreender entre 40% em peso e 60% em peso da composição misturada, tal como 50% em peso da composição misturada. O MPF pode compreender tanto quanto 85% em peso, 90% em peso, ou 95% em peso, ou tão pouco quanto 5% em peso, 10% em peso, ou 15% em peso do peso da composição misturada. Em uma modalidade, o MPF pode compreender entre 40% em peso e 60% em peso da composição misturada, tal como 50% em peso da composição misturada.

[128] O que segue são as faixas de teores exemplares para os fluoropolímeros MPF e LPTFE em misturas da presente invenção que, como serão evidentes a partir dos Exemplos abaixo, foram observados incorporar as características benéficas da presente invenção. As faixas de teor apresentadas abaixo são inclusivas de todos os valores inteiros intermediários.

[129] As misturas de LPTFE e MFA podem incluir, em uma modalidade, de 35% em peso a 90% em peso de MFA e de 10% em peso a 65% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 45% em peso a 76% em peso de MFA e de 24% em peso a 65% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 56% em peso a 76% em peso de MFA e de 24% em peso a 44% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 63% em peso a 70% em peso de MFA e de 30% em peso a 37% em peso de LPTFE. Em uma outra modalidade, tais misturas podem incluir 67% em peso de MFA e 33% em peso de LPTFE.

[130] As misturas de LPTFE e FEP podem incluir, em uma modalidade, de 25% em peso a 90% em peso de FEP e de 10% em peso a 75% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 35% em peso a 90% em peso de FEP e de 10% em peso a 65% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem

incluir de 35% em peso a 55% em peso de FEP e de 45% em peso a 65% em peso de LPTFE, ou de 60% em peso a 90% em peso de FEP e de 10% em peso a 40% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 40% em peso a 50% em peso de FEP e de 50% em peso a 60% em peso de LPTFE, ou de 75% em peso a 85% em peso de FEP e de 15% em peso a 25% em peso de LPTFE. Em mais uma modalidade, tais misturas podem incluir 50% em peso de FEP e 50% em peso de LPTFE, ou 75% em peso de FEP e 25% em peso de LPTFE.

[131] As misturas de LPTFE e PFA podem incluir, em uma modalidade, de 37% em peso a 80% em peso de PFA e de 20% em peso a 63% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 37% em peso a 65% em peso de PFA e de 35% em peso a 63% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 43% em peso a 63% em peso de PFA e de 37% em peso a 57% em peso de LPTFE. Em outra modalidade, tais misturas podem incluir de 50% em peso a 60% em peso de PFA e de 40% em peso a 50% em peso de LPTFE. Em uma outra modalidade, tais misturas podem incluir 53% em peso de PFA e 47% em peso de LPTFE.

[132] As dispersões aquosas do primeiro e segundo fluoropolímeros podem ser misturadas com agitação lenta, por exemplo, ou através de outro método de cisalhamento baixo ou médio que minimize o potencial para aglomeração, coagulação ou fibrilação das partículas de fluoropolímero.

[133] As composições de fluoropolímero misturadas podem ser usadas na forma de uma dispersão misturada, tal como parte de um sistema de revestimento úmido que é aplicado a um substrato e subsequentemente curado, tal como pela cura térmica, para formar um revestimento de película. As próprias composições de fluoropolímero misturadas podem compreender o revestimento ou película, ou podem ser

um componente de um sistema de revestimento mais completamente formulado que inclui outros componentes. Da mesma forma, as composições de fluoropolímero misturadas podem ser elas mesmas, ou podem ser um componente de um revestimento de base que é aplicado diretamente na superfície de um substrato, e/ou podem ser elas mesmas, ou podem ser um componente de um sobrerrevestimento que é aplicado sobre um revestimento de base.

[134] As composições de fluoropolímero misturadas tipicamente serão curadas por calor, mas também podem ser secadas, tais como por evaporação de água, secagem por congelamento ou secagem por pulverização, por exemplo, para formar pós misturados. Os fluoropolímeros misturados podem ser usados como pós e/ou podem ser formados em péletes sólidos que podem ser utilizados para fabricar artigos extrusados tais como arames, cabos, forros de mangueira de combustível ou outro tubo, e itens moldáveis por injeção.

[135] As composições de fluoropolímero misturadas também podem incluir componentes ou aditivos auxiliares, tais como cargas, aditivos de reforço, pigmentos e formadores de película, se desejáveis, dependendo da aplicação de uso final das composições de fluoropolímero misturadas.

Secagem por congelamento das composições de fluoropolímero misturadas.

[136] Na secagem de uma dispersão de fluoropolímero misturada produzida de acordo com a presente invenção usando a secagem por congelamento, a dispersão misturada é congelada em um freezer a uma temperatura abaixo de 0°C, tal como em uma temperatura na faixa de -60°C a -20°C. Tipicamente, o congelamento pode ser concluído em 6 h a 24 h. A dispersão aquosa misturada pode ser despejada, tirada com concha ou de outra maneira transferida para dentro de uma bandeja antes do congelamento, e a bandeja é depois colocada no congelador

e congelada dentro da bandeja.

[137] As dispersões de fluoropolímero podem ser aquosas, com ou sem tensoativo e com ou sem solventes de ligação com ponte (solvente orgânico usado para auxiliar a dispersão/diluição de resinas adicionais). Se os solventes de ligação com ponte forem utilizados, eles devem estar em concentrações baixas o suficiente e terem pontos de fusão bastante elevados de modo que o congelamento não seja inibido.

[138] Então, a sublimação é realizada, tal como mediante o uso de pressão subatmosférica ou um vácuo. A utilização de uma pressão reduzida causa sublimação do portador a partir de um estado congelado diretamente para um estado gasoso, evitando a transição de sólido para líquido e líquido para gás. A pressão reduzida pode ser criada por meio de uma bomba de vácuo, por exemplo, na faixa de 0,01 atm a 0,99 atm, ou 0,04 atm a 0,08 atm. Tipicamente, a sublimação pode ser concluída em 12 h a 48 h.

[139] A secagem por congelamento pode ser realizada em uma temperatura que está na prática abaixo da temperatura de transição vítrea do fluoropolímero. A temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero é a temperatura em que ele muda de uma forma vítrea para uma forma de borracha. O valor medido da T_g dependerá do peso molecular do polímero, sua história térmica e idade, e da taxa de aquecimento e esfriamento. Os valores típicos são MFA a cerca de 75°C, PFA a cerca de 75°C, FEP a cerca de -208°C, PVDF a cerca de -45°C. Também, a temperatura pode ser controlada para auxiliar o processo de sublimação e evitar a fusão do líquido portador. É uma coincidência benéfica que esses controles também mantêm as temperaturas abaixo dos valores de T_g para alguns dos materiais listados. Assim, o método pode ser realizado em temperatura ambiente. Alternativamente, o método pode ser realizado em uma temperatura acima da temperatura ambiente, a fim de reduzir o tempo necessário para completar o processo.

[140] A composição de fluoropolímero misturada pode ser tratada após a sublimação ter ocorrido ou em qualquer ponto durante o processo da presente invenção. Tais modificações podem incluir a moagem ou irradiação da composição de fluoropolímero. A irradiação da composição de fluoropolímero geralmente deve ser realizada após a moagem para auxiliar no controle de tamanho de partícula. A moagem ajusta a distribuição do tamanho de partícula da composição de fluoropolímero, por exemplo, reduzindo o tamanho médio de partícula para produzir um pó mais fino. Tipicamente a moagem deve ser realizada convencionalmente em um moinho de pinos ou de jato.

[141] Onde o método adicionalmente compreende a irradiação das partículas de fluoropolímero modificadas, isto tipicamente deve ser realizada no pó, mas alternativamente na dispersão. A irradiação ajusta as características de fusão dos fluoropolímeros modificados, por exemplo, para diminuir as temperaturas de fusão/temperaturas de transição vítrea e aumentar a taxa de fluxo em fusão. A irradiação de dispersões de fluoropolímero é debatida na Patente US nº 7.220.483, cuja divulgação é aqui expressamente incorporada por referência.

[142] O método de secagem por congelamento não resulta na aglomeração firme das partículas, mas em vez disso produz um pó fino, que é adequado para uso em extrusão, técnicas convencionais de aplicação de pulverização em pó ou para a redispersão em meio aquoso ou orgânico. O pó friável pode ser quebrado facilmente para a modificação do tamanho de partícula. O método pode ser realizado em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea do fluoropolímero, em contraste com os processos conhecidos que envolvem a secagem por pulverização e coagulação, que requerem temperaturas bem mais que 100°C. O uso de temperatura ambiente permite maior eficiência energética, enquanto o uso de temperaturas que estão acima da temperatura ambiente, mas abaixo da temperatura de transição vítrea, pode ser

usado para aumentar a velocidade com que a sublimação prossegue. As temperaturas acima da ambiente também podem ser usadas para ajudar a secagem secundária à eliminar quaisquer vestígios de portador líquido remanescentes.

[143] O método de secagem por congelamento pode ser usado para preparar um material em pó de fluoropolímero modificado se o fluoropolímero tender a ser fibrilável ou não fibrilável. Um polímero fibrilável é aquele que forma fibras quando exposto a uma força de cisalhamento. Os métodos conhecidos, que envolvem a secagem por pulverização e coagulação, igualmente expõem as partículas de fluoropolímero sólidas às forças de cisalhamento, que podem resultar na produção de um material intratável. A presente invenção não envolve as forças de cisalhamento em qualquer estágio e é, portanto, adequada para uso com um fluoropolímero fibrilável. O método pode ser usado para preparar um material em pó de fluoropolímero modificado a partir de uma suspensão bombeável ou não bombeável das partículas de fluoropolímero sólidas em um portador líquido. A dispersão pode ser não bombeável por causa da alta viscosidade ou sensibilidade ao cisalhamento. O método não envolve todas as etapas onde a suspensão deve ser bombeada. Em vez disso, a dispersão pode ser despejada ou tirada com concha na bandeja para congelamento, e o bloco sólido congelado pode ser transferido para a câmara de vácuo.

EXEMPLOS

[144] Os seguintes Exemplos não limitativos ilustram os vários aspectos e características da presente invenção, que não devem ser interpretados como limitativos a ela. Em todos os exemplos e em outros lugares neste documento, as percentagens são em peso a não ser que de outra maneira indicado.

[145] Várias das figuras anexas foram originalmente preparadas em cores, e incluíram caracteres de cor variada para representar os

pontos de dados associados com os diferentes tipos ou graus de materiais de LPTFE e/ou MPF que foram testados, de modo a distinguir os dados associados com os diferentes tipos ou graus de tais materiais. As figuras são aqui apresentadas em preto e branco para principalmente ilustrar as tendências nos dados baseados na coleta dos pontos de dados, e sem necessidade de associar os vários caracteres e pontos de dados com os tipos ou graus particulares de materiais de LPTFE e/ou MPF que foram utilizados.

Introdução aos Exemplos de 1 a 5

[146] Os Exemplos de 1 a 3 apresentam três conjuntos de dados para as misturas de LPTFE (SFN-D, Chenguang) com cada uma de PFA (Du Pont PFA TE7224, Lot# 0804330005, Sólidos = 58,6%) (Exemplo 1); FEP (DuPont FEP dispersão TE9568, Lot# 080333032, Sólidos = 55,6%) (Exemplo 2); e PFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, Lot# Lab, Sólidos = 27,2%) (Exemplo 3). Os dados apresentados foram obtidos usando calorimetria de varredura diferencial (DSC) e, na maioria dos casos, os pontos de dados individuais nas figuras foram, cada um, tomado das curvas de DSC.

[147] Nos exemplos de 1 a 3, 'normalizado' significa que os dados que são normalizados pela fração do componente fornecido na mistura original, isto é, para a fase de SFN-D, os dados de SFN-D normalizados são fornecidos por, {dados de SFN-D} / (1-[MPF]).

[148] A preparação das composições de fluoropolímero misturadas para os Exemplos de 1 a 4 é delineada como segue. As quantidades fornecidas de dispersões aquosas de fluoropolímero são misturadas sob ar em um misturador durante 30 minutos para garantir a mistura homogênea das dispersões. A mistura é combinada sob baixo a médio cisalhamento para evitar a coagulação da dispersão misturada. Um conta-gotas de plástico é usado para colocar um peso conhecido de

dispersão misturada combinada em uma travessa de secagem pré-pesada. A dispersão é flamejada em 100°C em um forno durante 30 minutos, e o pó residual é então secado a 200°C durante um adicional de 30 minutos. Depois o pó seco é esfriado para a temperatura ambiente, o pó é pesado e o % em peso de sólidos na dispersão misturada é calculado. O pó de fluoropolímero misturado está então pronto para a análise de DSC.

[149] Para a análise de DSC, 10 mg (+/- 1 mg) do pó seco é colocado em uma panela de amostra de DSC de alumínio, e a panela é lacrada com uma tampa-padrão. Os ciclos de aquecimento e esfriamento da DSC são como segue: (1) elevação de 15,0°C/min até 400°C; (2) isotérmico durante 1,00 min; (3) elevação de 15,0°C/min até 135°C; (4) isotérmico durante 1,00 min; (5) elevação de 15,0°C/min até 400°C, e (6) ar frio.

[150] Os picos de fusão são obtidos durante a (1) elevação do processo de aquecimento. Os picos de cristalização são obtidos no (3) processo de esfriamento. Os 2 picos de fusão são obtidos no (5) processo de aquecimento.

Exemplo 1

Misturas de MFA/LPTFE

[151] Amostras de misturas de MFA/SFN-D foram obtidas a partir de uma variedade de fontes incluindo os pós formados pela secagem por congelamento, as dispersões misturadas secas, e películas secas raspadas. A forma inicial da mistura não influenciou as observações.

[152] A principal observação feita na DSC para estes materiais é o fato de que existe um máximo nos picos de refusão e fusão para a fase de MFA que corresponde com um máximo nos pontos de fusão observados igualmente. Estes máximos ocorrem em uma composição conhecida para dar os efeitos benéficos da presente invenção (isto é,

em aproximadamente 65% a 75% [MFA]; vide as figuras de 1 a 5) e acredita-se ser a característica dela. Nestas composições a fase de SFN-D também produz entalpias de fusão mais elevadas em relação ao SFN-D puro, no entanto, neste caso, os pontos de fusão são mais baixos (figuras de 8 a 11). Parece que ambas as fases experimentam um aumento na cristalinidade sob essas condições e no caso da fase de MFA parece que isso pode estar associado com cristais mais densos. Em outras palavras, as composições de ambas as fases parecem ser mais cristalinas. Isto certamente melhorará a resistência de permeabilidade e também se espera reduzir a energia superficial (redução do manchamento, etc.).

[153] Quando todos os dados de MFA forem ajustados há um máximo no pico de refusão da fase de MFA tanto para a área de pico (calor de fusão) quanto para o ponto de fusão em aproximadamente 70% de MFA que corresponde às propriedades desejadas. O calor dos dados de fusão aparece para mudar o seu pico para ligeiramente reduzir o teor de MFA. Isto pode ser devido à mistura incompleta do primeiro e do segundo fluoropolímeros no primeiro ponto de fusão, mas pode ser mais provável devido à uma mudança evidente no ponto de fusão quando a amostra for aquecida versus resfriada.

[154] Os dados não normalizados são mostrados nas figuras de 6 a 9 e apresentam o mesmo máximo na segunda curva de fusão ΔH .

[155] Considerando as figuras de 1 a 4 e figuras de 9 a 10, pode ser observado que tanto a fase de LPTFE quanto a fase de MFA experimentam aumento na cristalinidade nas composições entre 65 a 75% de MFA.

Exemplo 2

Mistura de FEP/LPTFE

[156] Com relação à FEP, parece que pode haver 2 picos nas curvas de entalpia de fusão na fase de FEP, em aproximadamente 40% e

em aproximadamente 80% [FEP]. Similarmente, há também aparentemente dois picos na fase de SFN-D, mas estes ocorrem em composições um pouco diferentes, isto é, em aproximadamente 35% e em aproximadamente 75% [FEP] (vide as figuras 18 e 19).

[157] Por analogia com as misturas de MFA do Exemplo 1, parece razoável supor que os efeitos benéficos da presente invenção podem ser observados em aproximadamente 40% [FEP] e possivelmente em aproximadamente 80% [FEP]. Os vários pontos de fusão apresentam picos nas regiões similares como foi o caso no MFA do Exemplo 1 (figuras 14, 15, 18 e 19).

[158] Se for examinado as misturas de FEP/SFN-D vê-se que na segunda temperatura de fusão da fase de FEP, parece haver no mínimo 70% de FEP, mas há um pico em 50% [FEP]. Também parece existir um pico no ΔH para a segunda fusão e nos dados de fusão em 80 a 90% (figuras 16 e 17).

[159] Da mesma forma, o ponto de fusão da fase de SFN-D diminui depois que uma segunda fase de FEP (indicado pelo marcador + na figura 12) começa a aparecer na refusão, mas no caso para o MFA mostrado acima essa diminuição é vista antes que a segunda fase ocorra (figura 8). Exame das entalpias mostra que existem 2 picos tanto na fase de SFN-D (em 50% e 80% FEP) quanto na fase de FEP (em 40% e pelo menos 80% FEP) (figuras 16 e 17). As misturas de 40 a 60% de FEP e 80 a 90% de FEP podem ser esperadas para mostrar as propriedades de acordo com os efeitos benéficos da presente invenção.

Exemplo 3

Misturas de PFA/LPTFE

[160] Os dados de PFA parecem ser um pouco mais difíceis de analisar devido às dificuldades na resolução de alguns picos que são claramente sobrepostos, especialmente com relação aos picos de refusão. Não obstante, a curva de entalpia de fusão apresenta um pico nos

dados em aproximadamente 50% de PFA assim como indicando o potencial para um outro pico em ca. 80% (vide as figuras 21 e 23).

[161] Uma observação de comentário foi feita quando as películas foram fundidas a partir da dispersão das misturas de PFA/SFN-D em placas de Al e gravado com ácido com HCl concentrado. Foi claramente evidente que as misturas de 50% e 60% de PFA não revelaram muita, se for o caso, penetração visto que as outras composições apresentaram ruptura significativa no substrato (vide a figura 26A). Os presentes inventores levantam a hipótese de que esta é uma evidência clara e inequívoca de que, como previsto, os picos nas curvas de entalpia de fusão ocorrem nas composições associadas com os efeitos benéficos da presente invenção, que neste caso são demonstrados pela permeabilidade reduzida. Esta observação foi ainda reforçada por medidas de ângulo de contato que parecem mostrar um valor máximo em uma faixa similar de composição (figura 26B).

[162] Para o PFA parece possível que os picos da segunda fase de PFA ocorram tão perto dos picos principais de fusão de SFN-D em que eles são difíceis de separar e caracterizar, embora haja indicações de que esses segundos picos estejam presentes. No entanto, similarmente tanto para o MFA quanto para o FEP a fase de SFN-D mostra uma redução no ponto de fusão com aumento [PFA] que fornece outra razão para acreditar que por enquanto os picos de PFA descaracterizados existem, e no mínimo demonstra que o PFA está afetando a fase de SFN-D.

[163] O calor aparente de fusão e 2ª fusão ΔH para a fase de SFN-D aumenta com o aumento de [PFA], mas isso pode ser enganoso; isso poderia ser causado pelo pico de fusão de PFA não detectado escondido abaixo. De fato, visto que esta mistura polimérica é a única a mostrar um tal aumento na área de pico normalizada de SFN-D com o aumento de [MPF] (pelo menos acima de 50% de MPF), parece indicar

que existe uma fase de PFA separada (oculto para DSC). No entanto, outro exame dos dados de fusão mostrou um pico em ca 50% de PFA e as propriedades benéficas da presente invenção foram observadas para essa mistura.

Exemplo 4

[164] As figuras de 27 a 34 resumem as diferenças na localização, no que diz respeito às composições da invenção, das curvas de entalpia de fusão da fase de MPF claramente indicam os limites máximos para cada MPF (figuras 27, 28) visto que a fase de SFN-D correspondente para PFA e MFA parece ser deslocada no eixo [MPF] pela quantidade equivalente à diferença no [MPF] dos picos da fase de MPF (figuras 29, 30). Uma mudança semelhante é observada para a fusão de SFN-D e 2ª temperatura de fusão (figuras 31, 32).

[165] O exame das figuras de 27 a 34 mostram que as curvas de PFA são deslocadas em relação às curvas de MFA entre 10 a 20% com respeito a mais baixa [MPF]. Comparando as regiões para os efeitos benéficos da presente invenção entre os Exemplos 1 e 3, uma forte correlação é observada. No PFA, isso ocorre em aproximadamente 50% de PFA e com MFA em aproximadamente 70%. O FEP possivelmente mostra duas regiões igualmente, uma em aproximadamente 40% de FEP e outro possivelmente em >80% de FEP.

Exemplo 5

Mistura de PTFE/MFA

[166] Uma dispersão aquosa de SFN-DN PTFE estabilizada com 0,6% de D6483 (100% de polissiloxano) em sólidos de PTFE foi adicionada à dispersão de MFA de MFA 6202-1 para fornecer 25:75 de teor de sólidos de PTFE:MFA. As dispersões foram misturadas com agitação lenta. A mistura foi congelada e secada por congelamento. O pó seco resultante foi aplicado por pistola de pulverização eletrostática sobre um iniciador Xylan 4018/G0916 em um painel de alumínio com jato de areia.

O painel foi flamejado a 150°C e curado a 400°C durante 20 minutos. O pó é fundido para formar uma película contínua.

[167] Referência é feita agora a três conjuntos de dados de DSC nas figuras de 35 a 37. A comparação de deslocamento do ponto de fusão dos polímeros puros (figura 35 - MFA e figura 36 - PTFE) para a liga (25 PTFE, 75 MFA) figura 37, mostra que os polímeros formam uma liga real e cocrystalizam entre si.

[168] A mistura de MFA/PTFE produzida por este processo possui certas vantagens. O aumento da natureza cristalina do polímero de MFA pode ser demonstrado mediante a consideração do calor de fusão nos dados de DSC. O polímero cristalino superior possui melhores propriedades de barreira. Da mesma maneira, o processo de secagem por congelamento produz uma mistura homogênea de PTFE e MFA. A mistura em uma nanoescala e a secagem por congelamento bloqueia partículas poliméricas no local; nenhuma macroagregação dos componentes poliméricos individuais ocorre.

Exemplo 6

Teste de cisalhamento em sobreposição da mistura de PTFE/MFA

[169] Neste Exemplo, as propriedades de liberação de revestimentos produzidos com um fluoropolímero PFA de controle e com fluoropolímero LPTFE/MFA misturado produzidos de acordo com a presente invenção, foram investigadas. O método de teste utilizado para avaliação foi ASTM D1002 (Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)), em que o método de teste foi modificado como debatido abaixo.

[170] O fluoropolímero de controle foi pó de PFA Daikin ACX-31. Um pó de fluoropolímero misturado experimental foi preparado pela mistura de uma dispersão de MFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, 27,2%

de sólidos) e uma dispersão de LPTFE (SFN-D, 25% de sólidos) seguido pela secagem por congelamento para dar uma relação de % em peso de 75:25 de MFA:PTFE no pó resultante.

[171] Os painéis de amostra de alumínio submetido a jato de areia foram preparados e depois tratados com iniciador preto metálico Xylan 80-178/G3435 seguido por cintilação a 150°C e deixados esfriar. Os pós de controle e experimentais foram aplicados por pulverização eletrostática em pó e depois curados a 400°C durante 15 minutos. O pré-tratamento de jato de areia utilizado para os painéis revestidos foi um método de melhora, que garante uma superfície revestida consistente que por sua vez fornece menos dispersão nos resultados. O uso de painéis recentemente revestidos forneceu maior consistência em vez da reutilização dos painéis de teste.

[172] As placas de alumínio utilizadas foram: 1" de largura x 4" de comprimento. Uma placa foi revestida e uma segunda placa foi limpa com solvente usando etanol. Uma melhora no método de teste foi a preparação cuidadosa dos painéis de teste para garantir que não houve diferenças no procedimento entre os dois conjuntos de painéis. O adesivo de epóxi PSI-326 (Polymeric Systems Inc.) foi misturado 1:1 p/p durante aproximadamente 45 segundos e depois aplicado em ambas as superfícies. O painel de alumínio plano recebeu a maior proporção com as placas revestidas sendo untadas até completamente úmidas, foi observado. As contas de vidro esféricas sólidas de 0,6 mm nominal foram espalhadas sobre a placa de alumínio.

[173] O teste foi executado com adesivo epóxi PSI 326. Os pares de placas foram alinhados e firmemente presos entre si, utilizando grampos de mola fortes como mostrado na figura 38. O painel revestido e o adesivo sobreposto são de 6,45 cm² (1 in²). A espessura da ligação de epóxi/adesivo foi definida usando contas de vidro (0,6 mm). O adesivo foi misturado manualmente e aplicado aos painéis que foram depois

presos entre si. Os painéis foram deixados em repouso durante 72 horas antes do teste no Lloyd Tensometer. O uso de grampos foi outra melhoria para o método de teste. Uma outra melhoria incluiu a remoção do excesso de adesivo imediatamente sem distúrbio da ligação. As placas presas foram deixadas durante 72 horas sem agitação antes do teste.

[174] Os seguintes resultados foram obtidos:

Tabela 3

Fluoropolímero de controle

Painel Nº	Força de rompimento (N)
1	185
2	235
3	216
4	158

Tabela 4

Fluoropolímero misturado experimental

Painel Nº	Força de rompimento (N)
1	95,1
2	81,3
3	94,0
4	83,0

[175] Como fica claro a partir do precedente, os revestimentos produzidos com o fluoropolímero misturado experimental apresentaram melhores características de liberação do que os revestimentos produzidos com o fluoropolímero de controle, como evidência de aproximadamente 50% menos forças de rompimento.

Exemplo 7

Resistência de mancha

[176] Neste exemplo, a resistência de mancha dos revestimentos produzidos com um fluoropolímero PFA de controle e com um fluoropo-

límero LPTFE/MFA misturado produzido de acordo com a presente invenção, foi investigada.

[177] O fluoropolímero de controle foi pó de PFA Daikin ACX-31. Um pó de fluoropolímero misturado experimental foi produzido mediante a mistura de uma dispersão de MFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, 27,2% de sólidos) e uma dispersão de LPTFE (SFN-D, 25% de sólidos) seguido pela secagem por congelamento para fornecer uma relação % em peso de 75:25 de MFA:PTFE no pó resultante.

[178] Dois painéis de alumínio foram tratados com iniciador preto metálico Xylan 80-178/G3435 seguido por cintilação a 150°C e deixados esfriar. Os pós de controle e experimentais foram aplicados por pulverização de pó eletrostática e depois curados a 400°C durante 10 minutos, especificamente, os painéis foram revestidos como mostrado na figura 39, com cada painel revestido em seu lado esquerdo com o revestimento de controle e em seu lado direito com o revestimento experimental.

[179] Referindo-se a figura 39, seis materiais propensos a mancha, incluindo água com açúcar (A-1), molho inglês e açúcar (B-1), molho de mel BBQ (C-1), molho de tomate e açúcar (D-1), molho de soja e açúcar (E-1) e suco de laranja (F-1) foram deixados cair em cada lado dos painéis, e depois cozido em cada um dos revestimentos de controle e experimentais a 205°C durante 30 minutos. Assim que esfriado, cada painel foi então virado de cabeça para baixo e batido levemente uma vez. A melhora na resistência de mancha apresentada pelos lados direitos de cada painel que foram revestidos com o revestimento experimental, pode ser vista a partir das figuras 39 e 40, embora nenhuma melhora foi observada para o molho de soja e açúcar (E-1).

Introdução dos Exemplos de 8 a 10

[180] Outros exemplos de misturas de MPF/LPTFE são fornecidos abaixo onde um exame mais detalhado dos dados térmicos, ângulos de

contato e resistência a ácido foi considerado.

[181] Os dados são resumidos na Tabela 5 abaixo, em que as colunas são explicadas como segue:

[182] "% de MPF" e "% de LPTFE" são as frações dos componentes MPF e LPTFE em peso, isto é, 0,1 é 10% em peso.

[183] "CA" é o ângulo de contato de uma gotícula de água em graus, conforme determinado usando o sistema de "Drop Shape Analysis" (DSA10), disponível da Kruss GmbH of Hamburg, Germany, de acordo com a Young Relation.

[184] "Diff CA" é a diferença no ângulo de contato para um determinado componente/mistura a partir de uma interpolação linear dos ângulos de contato com relação àquela dos componentes puros de MPF e LPTFE, em graus.

[185] "Mpt" refere-se ao ponto de fusão, em graus C, usando o procedimento de DSC apresentado abaixo.

[186] Escala de classificação de ácido em uma escala de 0,1 - 1 de acordo com o procedimento apresentado abaixo, onde 1 representa a excelente resistência de ácido como avaliado pelo exame fotográfico.

[187] Entalpias ("DH") estão em J/g.

[188] Os Exemplos de 10 a 12, respectivamente apresentam três conjuntos de dados para as misturas de LPTFE (SFN-D, Chenguang) com cada um de um primeiro PFA, referido na Tabela 13 abaixo como "PTFE (A)" (Dyneon PFA6900Z Lot# 38C1998X, Sólidos = 49,4%), um segundo PFA, referido na Tabela 13 abaixo como "PTFE (B)" (du Pont PFA TE7224, Lot# 0804330005, Sólidos = 58,6%) (Exemplo 10); FEP (Neofion FEP ND-110 Dispersion, Lot# NDI 10R86001, Sólidos 56,5%) (Exemplo 11); e MFA (Solvay Hyflon MFA XPH 6202-1, Lot# Lab, Sólidos = 27,2%) (Exemplo 12).

[189] Os dados apresentados foram obtidos usando a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e, na maioria dos casos os pontos de

dados individuais nas figuras de 41 a 64 foram cada um tomado das curvas de DSC.

[190] Nos Exemplos de 10 a 12, 'normalizados' significa os dados que são normalizados com relação à fração do componente dado na mistura inicial, isto é, para a fase de LPTFE (SFN-D) os dados de SFN-D normalizados são fornecidos por, {dados de SFN-D} / (1-[MPF]).

[191] As composições de fluoropolímero misturadas para os Exemplos de 10 a 12 foram preparadas como segue. As quantidades dadas de dispersões aquosas de fluoropolímero foram misturadas sob ar em um misturador durante 30 minutos para garantir a mistura homogênea das dispersões. A mistura foi combinada sob baixo a médio cisalhamento para evitar a coagulação da dispersão misturada. Um conta-gotas de plástico foi utilizado para colocar um peso conhecido da dispersão misturada combinada em uma travessa de secagem pré-pesada. A dispersão foi flamejada em 100°C em um forno durante 30 minutos, e o pó residual foi depois secado a 200°C durante mais 30 minutos. Depois que o pó seco foi esfriado para a temperatura ambiente, o pó foi pesado e o percentual de sólidos na dispersão misturada foi calculado. O pó de fluoropolímero misturado estava apto para a análise de DSC.

[192] Para a análise de DSC, 10 mg (+/- 1 mg) do pó seco foi colocado em uma panela de amostra de DSC de alumínio, e a panela foi lacrada com uma tampa-padrão. Os ciclos de aquecimento e esfriamento da DSC foram como segue: (1) elevação de 15,0°C/min até 400°C; (2) isotérmico durante 1,00 min; (3) elevação de 15,0°C/min até 135°C; (4) isotérmico durante 1,00 min; (5) elevação de 15,0°C/min até 400°C, e (6) ar frio.

[193] Os picos de fusão são obtidos durante a (1) elevação do processo de aquecimento. Os picos de cristalização foram obtidos no (3)

processo de esfriamento. Os 2 picos de fusão foram obtidos no (5) processo de aquecimento.

[194] O método de preparação do painel para o ângulo de contato e teste de resistência ao ácido foi como segue:

[195] Preparar a mistura líquida de MPF e LPTFE nas razões desejadas.

[196] Adicionar a formulação apropriada na mistura criada na etapa 1. Utilizar as seguintes formulações e porcentagens para preparar as misturas para levantamento.

[197] Misturar a combinação suavemente para evitar bolhas de ar.

[198] Utilizar uma pipeta para aplicar uma pequena quantidade a um painel de alumínio desengordurado.

[199] Extrair o revestimento de baixo do painel em um movimento suave utilizando um aplicador tipo trilha úmida de 3 mil.

[200] Flamejar o painel durante aproximadamente 5 a 10 minutos em 200°F (93°C).

[201] Mover o painel em 400°F (204°C) e flamejar mais 5 minutos.

[202] Curar o painel durante 10 minutos a 750°F (399°C).

[203] O procedimento de teste de gravação com ácido foi como segue:

[204] Arrumar o painel para encaixar a placa de Petri maior com tampa disponível.

[205] Aplicar 6000 µl de 36,5 a 38% de HCl concentrado em duas localizações diferentes no painel para considerar qualquer possibilidade de construção de película inconsistente.

[206] Cuidadosamente colocar o painel com HCl na placa de Petri.

[207] Cobrir a placa de Petri com a tampa e vedar usando graxa de vácuo.

[208] Tirar fotos dos painéis a cada hora durante 8 horas.

[209] Avaliar as fotos no final das 6 horas usando a escala de avaliação de 0,1 a 1 (0,1 pior – 1 melhor).

[210] Os resultados são apresentados abaixo na Tabela 5.

Tabela 5

Misturas de MPF/LPTFE

Tipo MPF	MPF %	LPTFE %	CA	Diff CA	avaliação de ácido (escala de 0 a 1)	MPF em fusão	LPTFE em fusão	MPF de 2a fusão	LPTFE de 2a fusão	MPF de fusão DH normalizada	MPF de refusão DH normalizada
FFP	0	1.00	133.97	-0.23	0.1	.	310.55	.	326.67	0.0	0.0
FFP	0	1.00	134.02	-0.18	0.1	.	310.55	.	326.67	0.0	0.0
FFP	0	1.00	134.62	0.42	0.1	.	310.55	.	326.67	0.0	0.0
FFP	0.1	0.90	130.64	-1.96	0.1	.	310.45	.	326.9	0.0	0.0
FFP	0.1	0.90	130.65	-1.95	0.1	.	310.45	.	326.9	0.0	0.0
FFP	0.1	0.90	129.21	-3.39	0.1	.	310.45	.	326.9	0.0	0.0
FFP	0.2	0.80	126.69	-4.31	0.6	.	310.5	.	326.87	0.0	0.0
FFP	0.2	0.80	127.53	-3.47	0.6	.	310.5	.	326.87	0.0	0.0
FFP	0.2	0.80	129.21	-1.79	0.6	.	310.5	.	326.87	0.0	0.0
FFP	0.4	0.60	129.77	1.98	1	213.96	309.99	232.56	326.46	8.0	9.9
FFP	0.4	0.60	129.77	1.98	1	213.96	309.99	232.56	326.46	8.0	9.9
FFP	0.4	0.60	129.54	1.75	1	213.96	309.99	232.56	326.46	8.0	9.9
FFP	0.45	0.55	129.78	2.79	1	213.35	309.9	233.1	326.08	11.6	10.9
FFP	0.45	0.55	129.55	2.56	1	213.35	309.9	233.1	326.08	11.6	10.9
FFP	0.45	0.55	128.43	1.44	1	213.35	309.9	233.1	326.08	11.6	10.9
FFP	0.5	0.50	127.38	1.19	1	212.62	309.48	232.87	325.93	16.4	9.9
FFP	0.5	0.50	128.90	2.71	1	212.62	309.48	232.87	325.93	16.4	9.9
FFP	0.5	0.50	130.16	3.97	1	212.62	309.48	232.87	325.93	16.4	9.9
FFP	0.55	0.45	126.95	1.56	0.9	212.6	309.41	233.53	325.42	13.2	9.5
FFP	0.55	0.45	128.54	3.15	0.9	212.6	309.41	233.53	325.42	13.2	9.5
FFP	0.55	0.45	126.89	1.50	0.9	212.6	309.41	233.53	325.42	13.2	9.5
FFP	0.6	0.40	127.92	3.34	0.5	214.36	309.4	233.45	325.24	11.7	11.0
FFP	0.6	0.40	127.60	3.02	0.5	214.36	309.4	233.45	325.24	11.7	11.0
FFP	0.6	0.40	127.38	2.80	0.5	214.36	309.4	233.45	325.24	11.7	11.0
FFP	0.7	0.30	126.75	3.77	0.4	215.51	308.69	235.16	325.16	12.4	9.3
FFP	0.7	0.30	125.96	2.98	0.4	215.51	308.69	235.16	325.16	12.4	9.3
FFP	0.7	0.30	126.23	3.25	0.4	215.51	308.69	235.16	325.16	12.4	9.3
FFP	0.8	0.20	122.48	1.10	0.2	215.21	307.93	234.79	324.63	15.1	10.9
FFP	0.8	0.20	122.61	1.23	0.2	215.21	307.93	234.79	324.63	15.1	10.9
FFP	0.8	0.20	123.87	2.49	0.2	215.21	307.93	234.79	324.63	15.1	10.9
FFP	0.9	0.10	119.87	0.10	0.1	218.96	306.42	235.27	325.49	15.7	11.6
FFP	0.9	0.10	116.29	-3.48	0.1	218.96	306.42	235.27	325.49	15.7	11.6
FFP	0.9	0.10	120.07	0.30	0.1	218.96	306.42	235.27	325.49	15.7	11.6

Continuação

FEP	1	0.00	119.27	1.10	0.1		.	.	.	.	.
FEP	1	0.00	117.13	-1.04	0.1	.	.	.	.	.	.
FEP	1	0.00	117.47	-0.70	0.1	.	.	.	.	.	.
MFA	0	1.00	135.23	0.94	0.1	.	310.44	.	327.9	0.0	0.0
MFA	0	1.00	134.35	0.06	0.1	.	312.6	.	330.31	0.0	0.0
MFA	0	1.00	133.30	-0.99	.	.	310.44	.	327.9	0.0	0.0
MFA	0	1.00	135.23	0.94	.	.	312.6	.	330.31	0.0	0.0
MFA	0	1.00	134.35	0.06	.	.	310.44	.	327.9	0.0	0.0
MFA	0	1.00	133.30	-0.99	.	.	312.6	.	330.31	0.0	0.0
MFA	0.1	0.90	133.68	0.56	0.1	.	310	.	327.65	0.0	0.0
MFA	0.1	0.90	133.90	0.78	.	.	310	.	327.65	.	.
MFA	0.1	0.90	132.55	-0.57	.	.	310	.	327.65	.	.
MFA	0.15	0.85	133.58	1.04	0.1	.	309.65	.	327.77	0.0	0.0
MFA	0.15	0.85	133.46	0.92	.	.	309.65	.	327.77	.	.
MFA	0.15	0.85	133.73	1.19	.	.	309.65	.	327.77	.	.
MFA	0.25	0.75	131.09	-0.28	0.1	.	311.07	.	326.32	0.0	0.0
MFA	0.25	0.75	129.69	-1.68	.	.	311.07	.	326.32	.	.
MFA	0.25	0.75	129.86	-1.51	.	.	311.07	.	326.32	.	.
MFA	0.35	0.65	126.60	-3.60	0.1	287.84	307.87	.	326.25	1.8	0.0
MFA	0.35	0.65	120.23	-9.97	.	287.84	307.87	.	326.25	.	.
MFA	0.35	0.65	132.28	2.08	.	287.84	307.87	.	326.25	.	.
MFA	0.4	0.60	132.30	2.69	0.1	283.08	306.95	.	326.1	2.3	0.0
MFA	0.4	0.60	132.42	2.81	.	283.08	306.95	.	326.1	.	.
MFA	0.4	0.60	131.88	2.27	.	283.08	306.95	.	326.1	.	.
MFA	0.45	0.55	133.25	4.22	0.1	283.72	306.29	.	325.59	2.9	0.0
MFA	0.45	0.55	132.62	3.59	.	283.72	306.29	.	325.59	.	.
MFA	0.45	0.55	131.42	2.39	.	283.72	306.29	.	325.59	.	.
MFA	0.5	0.50	134.16	5.72	0.1	283.55	304.71	.	325.84	3.1	0.0
MFA	0.5	0.50	132.86	4.42	.	283.55	304.71	.	325.84	.	.
MFA	0.5	0.50	132.06	3.62	.	283.55	304.71	.	325.84	.	.
MFA	0.55	0.45	132.34	4.48	0.1	284.7	304.18	303.13	324.71	5.1	1.6
MFA	0.55	0.45	130.89	3.03	.	284.7	304.18	303.13	324.71	.	.
MFA	0.55	0.45	130.30	2.44	.	284.7	304.18	303.13	324.71	.	.
MFA	0.6	0.40	132.26	4.98	0.9	285.13	302.96	303.63	323.41	4.8	2.1
MFA	0.6	0.40	131.84	4.56	.	285.13	302.96	303.63	323.41	.	.
MFA	0.6	0.40	132.10	4.82	.	285.13	302.96	303.63	323.41	.	.

Continuação

MFA	0.65	0.35	131.09	4.40	0.7	284.76	300.23	303.36	321.93	4.6	3.0
MFA	0.65	0.35	129.69	3.00	.	284.76	300.23	303.36	321.93	.	.
MFA	0.65	0.35	129.86	3.17	.	284.76	300.23	303.36	321.93	.	.
MFA	0.7	0.30	131.07	4.96	0.6	285.2	301.59	303.37	322.86	4.6	2.9
MFA	0.7	0.30	131.17	5.06	.	285.2	301.59	303.37	322.86	.	.
MFA	0.7	0.30	130.18	4.07	.	285.2	301.59	303.37	322.86	.	.
MFA	0.75	0.25	128.37	2.85	0.2	284.71	298.63	302.56	320.72	3.5	2.7
MFA	0.75	0.25	129.31	3.79	.	284.71	298.63	302.56	320.72	.	.
MFA	0.75	0.25	128.73	3.21	.	284.71	298.63	302.56	320.72	.	.
MFA	0.8	0.20	128.11	3.17	0.1	284.46	296.79	301.81	319.14	2.6	2.9
MFA	0.8	0.20	127.35	2.41	.	284.46	296.79	301.81	319.14	.	.
MFA	0.8	0.20	128.05	3.11	.	284.46	296.79	301.81	319.14	.	.
MFA	0.9	0.10	121.91	-1.86	0.1	.	288.35	.	313.77	0.0	0.0
MFA	0.9	0.10	123.99	0.22	.	.	288.35	.	313.77	.	.
MFA	0.9	0.10	124.99	1.22	.	.	288.35	.	313.77	.	.
MFA	1	0.00	122.94	0.34	0.1	279.88	.	304.13	.	21.9	13.8
MFA	1	0.00	122.50	-0.10	0.1	281.71	.	305.09	.	16.1	13.8
MFA	1	0.00	122.36	-0.24	.	279.88	.	304.13	.	.	.
PFA (A)	0	1.00	133.30	-0.99	0.1	.	310.39	.	327.85	0.0	0.0
PFA (A)	0	1.00	134.35	0.06	.	.	.	.	.	0.0	0.0
PFA (A)	0	1.00	135.23	0.94	.	.	.	.	.	0.0	0.0
PFA (A)	0.1	0.90	134.75	1.23	0.1	.	310.09	.	327.87	0.0	0.0
PFA (A)	0.1	0.90	135.72	2.20	0.1	.	310.09	.	327.87	0.0	0.0
PFA (A)	0.1	0.90	136.08	2.56	0.1	.	310.09	.	327.87	0.0	0.0
PFA (A)	0.2	0.80	134.95	2.20	0.1	.	309	.	327.88	0.0	0.0
PFA (A)	0.2	0.80	135.12	2.37	0.1	.	309	.	327.88	0.0	0.0
PFA (A)	0.2	0.80	135.28	2.53	0.1	.	309	.	327.88	0.0	0.0

Continuação

PFA (A)	0.4	0.60	137.00	5.79	0.7	.	306.95	.	326.42	0.0	0.0
PFA (A)	0.4	0.60	138.20	6.99	0.7	.	306.95	.	326.42	0.0	0.0
PFA (A)	0.4	0.60	138.71	7.50	0.7	.	306.95	.	326.42	0.0	0.0
PFA (A)	0.45	0.55	136.84	6.01	1	285	306.08	.	325.87	0.0	0.0
PFA (A)	0.45	0.55	137.54	6.71	1	285	306.08	.	325.87	0.0	0.0
PFA (A)	0.45	0.55	137.92	7.09	1	285	306.08	.	325.87	0.0	0.0
PFA (A)	0.5	0.50	135.94	5.50	1	285.44	305.65	300.41	324.91	4.8	4.9
PFA (A)	0.5	0.50	136.53	6.09	1	285.44	305.65	300.41	324.91	4.8	4.9
PFA (A)	0.5	0.50	137.18	6.74	1	285.44	305.65	300.41	324.91	4.8	4.9
PFA (A)	0.55	0.45	135.86	5.81	1	285.1	304.39	302.67	324.51	5.1	37.9
PFA (A)	0.55	0.45	137.23	7.18	1	285.1	304.39	302.67	324.51	5.1	37.9
PFA (A)	0.55	0.45	138.05	8.00	1	285.1	304.39	302.67	324.51	5.1	37.9
PFA (A)	0.6	0.40	136.06	6.39	1	285	303.94	298.43	323.23	4.0	5.6
PFA (A)	0.6	0.40	135.44	5.77	1	285	303.94	298.43	323.23	4.0	5.6
PFA (A)	0.6	0.40	135.35	5.68	1	285	303.94	298.43	323.23	4.0	5.6
PFA (A)	0.75	0.25	132.46	3.95	0.7	285.3	300.85	295.17	320.56	11.7	4.3
PFA (A)	0.75	0.25	129.88	1.37	0.7	285.3	300.85	295.17	320.56	11.7	4.3
PFA (A)	0.75	0.25	132.65	4.14	0.7	285.3	300.85	295.17	320.56	11.7	4.3
PFA	0.9	0.10	128.07	0.71	0.1	296.12	.	296.86	316.14	33.3	45.0

Continuação

(A)											
PEA (A)	0,9	0,10	127,86	0,50	0,1	296,12	.	296,86	316,14	33,3	45,0
PEA (A)	0,9	0,10	127,60	0,24	0,1	296,12	.	296,86	316,14	33,3	45,0
PEA (A)	1	0,00	126,50	-0,09	0,1	291,94	.	311,87	.	28,3	0,0
PEA (A)	1	0,00	126,47	-0,12	0,1	291,94	.	311,87	.	28,3	0,0
PEA (A)	1	0,00	126,79	0,20	0,1	291,94	.	311,87	.	28,3	0,0
PEA (B)	0	1,00	135,23	0,94	0,1	.	310,44	.	327,9	0,0	0,0
PEA (B)	0	1,00	134,35	0,06	0,1	.	310,44	.	327,9	0,0	0,0
PEA (B)	0	1,00	133,30	-0,99	0,1	.	310,44	.	327,9	0,0	0,0
PEA (B)	0,15	0,85	128,77	-3,83	0,1	.	308,79	.	327,12	0,0	0,0
PEA (B)	0,15	0,85	126,77	-5,83	0,1	.	308,79	.	327,12	0,0	0,0
PEA (B)	0,15	0,85	133,12	0,52	0,1	.	308,79	.	327,12	0,0	0,0
PEA (B)	0,2	0,80	131,67	-0,37	0,1	.	307,97	.	325,1	0,0	0,0
PEA (B)	0,2	0,80	131,92	-0,12	0,1	.	307,97	.	325,1	0,0	0,0
PEA (B)	0,2	0,80	131,95	-0,09	0,1	.	307,97	.	325,1	0,0	0,0
PEA (B)	0,3	0,70	129,38	-1,53	0,3	.	306,33	.	326,42	0,0	0,0
PEA (B)	0,3	0,70	132,77	1,86	0,1	.	306,33	.	326,42	0,0	0,0
PEA (B)	0,3	0,70	131,14	0,23	0,1	.	306,33	.	326,42	0,0	0,0
PEA (B)	0,4	0,60	134,42	4,63	0,7	284,33	304,38	302,08	325,14	0,0	0,0

Continuação

PFA (B)	0.4	0.60	133.52	3.73	0.7	284.33	304.38	302.08	325.14	0.0	0.0
PFA (B)	0.4	0.60	133.69	3.90	0.7	284.33	304.38	302.08	325.14	0.0	0.0
PFA (B)	0.45	0.55	135.39	6.17	0.1	.	304.02	.	324.48	0.0	0.0
PFA (B)	0.45	0.55	135.26	6.04	0.1	.	304.02	.	324.48	0.0	0.0
PFA (B)	0.45	0.55	135.39	6.17	0.1	.	304.02	.	324.48	0.0	0.0
PFA (B)	0.5	0.50	135.78	7.12	0.9	281.64	302.69	.	323.34	2.0	0.0
PFA (B)	0.5	0.50	134.98	6.32	0.9	281.64	302.69	.	323.34	2.0	0.0
PFA (B)	0.5	0.50	135.27	6.61	0.9	281.64	302.69	.	323.34	2.0	0.0
PFA (B)	0.55	0.45	133.84	5.74	0.9	281.16	301.88	.	316.5	2.2	0.0
PFA (B)	0.55	0.45	135.15	7.05	0.9	281.16	301.88	.	316.5	2.2	0.0
PFA (B)	0.55	0.45	133.91	5.81	0.9	281.16	301.88	.	316.5	2.2	0.0
PFA (B)	0.6	0.40	130.12	2.59	0.5	281.75	300.23	.	321.15	1.3	0.0
PFA (B)	0.6	0.40	131.32	3.79	0.5	281.75	300.23	.	321.15	1.3	0.0
PFA (B)	0.6	0.40	131.65	4.12	0.5	281.75	300.23	.	321.15	1.3	0.0
PFA (B)	0.7	0.30	131.27	4.86	0.8	252.07	297.29	.	319.71	0.0	0.0
PFA (B)	0.7	0.30	131.32	4.91	0.8	252.07	297.29	.	319.71	0.0	0.0
PFA (B)	0.7	0.30	130.62	4.21	0.8	252.07	297.29	.	319.71	0.0	0.0
PFA (B)	0.75	0.25	127.70	1.86	0.5	254.53	296.54	.	318.33	0.0	0.0
PFA (B)	0.75	0.25	129.14	3.30	0.1	254.53	296.54	.	318.33	0.0	0.0

Continuação

(B)											
PFA (B)	0.75	0.25	128.03	2.19	0.1	254.53	296.54	.	318.33	0.0	0.0
PFA (B)	0.8	0.20	127.99	2.71	0.4	249.05	291.86	.	315.78	0.6	0.0
PFA (B)	0.8	0.20	126.40	1.12	0.4	249.05	291.86	.	315.78	0.6	0.0
PFA (B)	0.8	0.20	127.51	2.23	0.4	249.05	291.86	.	315.78	0.6	0.0
PFA (B)	0.9	0.10	126.29	2.14	0.5	251.12	292.45	294.28	314.19	0.0	0.0
PFA (B)	0.9	0.10	126.41	2.26	0.5	251.12	292.45	294.28	314.19	0.0	0.0
PFA (B)	0.9	0.10	126.27	2.12	0.5	251.12	292.45	294.28	314.19	0.0	0.0
PFA (B)	1	0.00	122.83	-0.20	0.1	308.79	308.79	309.18	309.18	58.2	14.6
PFA (B)	1	0.00	122.93	-0.10	0.1	308.79	308.79	309.18	309.18	58.2	14.6
PFA (B)	1	0.00	123.32	0.29	0.1	308.79	308.79	309.18	309.18	58.2	14.6

Exemplo 8: Misturas de PFA/LPTFE

[211] O Exemplo 8 é uma extensão dos Exemplos anteriores para outras medições feitas nas misturas de PFA/LPTFE. Neste exemplo, dois sistemas foram examinados com base em TE-7224 (PFA (B)) e PFA6900Z (PFA (A)), respectivamente.

[212] A figura 41 mostra o calor de fusão normalizado para estas misturas de polímeros como uma função de [MPF], um pico é visível em ambos os casos centrados em uma fração de peso de MPF = ca 0,53. Da mesma forma as figuras 42 e 43 mostram picos nos dados de ângulo de contato na mesma concentração. A figura 43 traça em gráfico a diferença entre o ângulo de contato observado e aquele esperado de uma interpolação linear entre os dois componentes; existe uma diferença maior do que 6 graus na concentração ideal de [MPF] = 0,53, com diferenças significativas entre [MPF] = 0,3 a 0,7. Esse comportamento é justamente espelhado na figura 44, que mostra a resistência ao ácido após 6 horas de exposição ao HCL. Sob essas condições, ambos os

componentes puros falharam catastroficamente. No entanto, as composições na região de $[MPF] = \text{ca } 0,53$ permanecem intocadas.

[213] As figuras 45 e 46 mostram os pontos de fusão das amostras à base de PFA e fornecem alguma indicação de máximos locais associados com a composição ideal debatida acima. Finalmente, a figura 47 mostra o desempenho de resistência ao ácido com o tempo e $[MPF]$ em um gráfico de contorno; as regiões mais escuras representam um desempenho superior, é bastante claro a partir desta figura que a resistência de ácido prolongada só é obtida nas composições entre $[MPF] = \text{ca } 0,3$ a $0,75$.

Exemplo 9: Misturas de FEP/LPTFE

[214] O Exemplo 9 é uma extensão dos Exemplos anteriores para outras medições feitas nas misturas de FEP/LPTFE, neste caso um sistema diferente foi examinado com base em ND-110.

[215] A figura 48 mostra o calor de fusão normalizado para esta mistura de polímeros como uma função de $[MPF]$, um pico é visível neste caso centrado em uma fração de peso de $MPF = 0,5$. Da mesma forma as figuras 49 e 50 mostram picos nos dados de ângulo de contato na mesma concentração, mas um pico adicional também é observado em $[MPF] = \text{ca } 0,7$. A figura 50 traça em gráfico a diferença entre o ângulo de contato observado e aquele esperado de uma interpolação linear entre os dois componentes; existe uma diferença maior do que 3 graus nestas concentrações ideais de $[MPF] = \text{ca } 0,5$ a $0,7$, com diferenças significativas entre $[MPF] = 0,4$ a $0,8$. Esse comportamento é justamente espelhado na figura 51, que mostra a resistência ao ácido após 6 horas de exposição ao HCL. Sob essas condições, ambos os componentes puros falharam catastroficamente. No entanto, as composições na região de $[MPF] = \text{ca } 0,35$ a $0,6$ permanecem intocadas e existe alguma indicação de que no $[MPF] = 0,7$ a resistência ao ácido é ligeiramente intensificada.

[216] As figuras 52 e 53 mostram os pontos de fusão das amostras à base de FEP e fornecem alguma indicação de máximos locais associados com a composição ideal debatida acima.

[217] Finalmente, a figura 54 mostra o desempenho de resistência ao ácido com o tempo e [MPF] em um gráfico de contorno; as regiões mais escuras representam um desempenho superior, é bastante claro a partir desta figura que a resistência ao ácido prolongada só é obtida nas composições entre [MPF] = ca 0,3 a 0,6, com as amostras fora desta faixa sendo rapidamente reprovadas.

Exemplo 10: Misturas de MFA/LPTFE

[218] O Exemplo 10 é uma extensão dos Exemplos anteriores para outras medições feitas nas misturas de MFA/LPTFE.

[219] A figura 55 mostra o calor de fusão normalizado para esta mistura de polímeros como uma função de [MPF], um pico é visível neste caso centrado em uma fração de peso de MPF = ca. 0,65. Da mesma forma as figuras 56 e 57 mostram picos nos dados de ângulo de contato na mesma concentração. A figura 57 traça em gráfico a diferença entre o ângulo de contato observado e aquele esperado de uma interpolação linear entre os dois componentes; existe uma diferença maior do que 5 graus na concentração ideal entre [MPF] = ca 0,45 a 0,7, com diferenças significativas entre [MPF] = 0,45 a 0,8. Esse comportamento é espelhado na figura 58, que mostra a resistência ao ácido após 6 horas de exposição ao HCL. Sob essas condições, ambos os componentes puros falharam catastroficamente. No entanto, as composições na região de [MPF] = ca 0,6 a 0,7 são basicamente não afetados.

[220] As figuras 59 e 60 mostram os pontos de fusão das amostras à base de MFA e fornecem alguma indicação de máximos locais associados com as composições ideais debatidas acima.

[221] Finalmente, a figura 61 mostra o desempenho de resistência ao ácido com o tempo e [MPF] em um gráfico de contorno; as regiões

mais escuras representam um desempenho superior, é bastante claro a partir desta figura que a resistência ao ácido prolongada só é obtida nas composições entre $[MPF] = \text{ca } 0,55 \text{ a } 0,75$, com as amostras fora desta faixa sendo rapidamente reprovadas.

Exemplo 11: Mistura de PFA/LPTFE usando DuPont TE-7224/TE-3887N

[222] Misturas de PFA TE-7224 com DuPont's Zonyl TE-3887N LPTFE foram preparadas em uma maneira análoga àquelas do Exemplo 10 fornecidas acima com o SFN-D sendo substituído por TE-3887N. A medição do calor dos dados de fusão para o componente de PFA (figura 62) apresentou comportamentos muito semelhante como para o Exemplo 3 (figura 41) indicando que essa substituição teve um efeito insignificante. Nós medimos o primeiro ponto de fusão de SFN-D como 327,9 graus C e aquele do TE-3887N como 329,9 graus C, indicando que o TE-3887N é mais elevado em mwt do que o SFN-D e que uma tal mudança no mwt tem um impacto insignificante sobre as propriedades ideais de mistura. As figuras 63 e 64 mostram o ângulo de contato e a diferença de ângulo de contato respectivamente para estas misturas de TE-7224/TE-3887 e aqui novamente um pico nos dados em aproximadamente $MPF = 0,5$ é observado em conformidade com o calor dos dados de fusão e as parcelas análogas do Exemplo 10, isto é, figuras 42 e 43, que ainda demonstram o impacto insignificante da utilização de um LPTFE diferente.

[223] Embora esta invenção tenha sido descrita como tendo um propósito preferido, a presente invenção pode ainda ser modificada dentro do espírito e escopo desta divulgação. Este pedido é, portanto, destinado a cobrir todas as variações, usos ou adaptações da invenção usando os seus princípios gerais. Além disso, este pedido é destinado a cobrir tais divergências da presente divulgação quando se enquadram

na prática conhecida ou habitual da técnica a qual esta invenção pertence e que se inserem nos limites das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão de fluoropolímero misturada, caracterizada pelo fato de que:

um politetrafluoretileno (PTFE) tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos, na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 microm (μm) ou menos, dita dispersão obtida através da polimerização de emulsão e sem estar sujeita a aglomeração, degradação térmica ou irradiação, a referida dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) incluindo menos que 1,0% em peso de tensoativos, com base no peso da referida dispersão de politetrafluoretileno (PTFE); e

perfluoroalcóxi (PFA) na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 microm (μm) ou menos, dita composição tendo, com base nos sólidos totais de ditos PTFE e PFA, um teor de PFA de 50% em peso a 60% em peso e um teor de PTFE de 40% em peso a 50% em peso.

2. Método de revestir um substrato, caracterizado pelo fato de que:

aplica a composição de fluoropolímero misturada como definida na reivindicação 1 ao substrato; e

cura termicamente a composição de fluoropolímero misturada.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a dita composição de fluoropolímero misturada carece de cargas inorgânicas.

4. Composição de fluoropolímero misturada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) possui um tamanho médio de partícula selecionado do grupo consistindo em 0,9 microm (μm) ou menos, 0,75 microm (μm) ou menos, 0,5 microm (μm) ou menos, 0,4 microm (μm) ou

menos, 0,3 micron (μm) ou menos, e 0,2 microns (μm) ou menos.

5. Composição de fluoropolímero misturada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito politetrafluoretileno (PTFE) possui uma primeira temperatura de fusão (T_m) selecionada do grupo consistindo em 330°C ou menos, 329°C ou menos, 328°C ou menos, 327°C ou menos, 326°C ou menos, e 325°C ou menos.

6. Pó de fluoropolímero, obtido da composição de fluoropolímero misturada como definida na reivindicação 1.

7. Dispersão de fluoropolímero misturada, caracterizada pelo fato de que:

politetrafluoretileno (PTFE) tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos, na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos, dita dispersão obtida através da polimerização de emulsão e sem estar sujeita a aglomeração, degradação térmica ou irradiação, a referida dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) incluindo menos que 1,0% em peso de tensoativos, com base no peso da referida dispersão de politetrafluoretileno (PTFE); e

metilfluoroalcóxi (MFA) na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos, dita composição tendo, com base nos sólidos totais de ditos PTFE e MFA, um teor de MFA de 63% em peso a 70% em peso e um teor de PTFE de 30% em peso a 37% em peso.

8. Método de revestir um substrato, caracterizado pelo fato de que:

aplica a composição de fluoropolímero misturada como definida na reivindicação 7 ao substrato; e

cura termicamente a composição de fluoropolímero misturada.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, em que dita composição de fluoropolímero misturada carece de cargas inorgânicas.

10. Composição de fluoropolímero misturada de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a dita dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) possui um tamanho médio de partícula selecionado do grupo consistindo em 0,9 micron (μm) ou menos, 0,75 micron (μm) ou menos, 0,5 micron (μm) ou menos, 0,4 micron (μm) ou menos, 0,3 micron (μm) ou menos, e 0,2 micron (μm) ou menos.

11. Composição de fluoropolímero misturada de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o dito politetrafluoretileno (PTFE) possui uma primeira temperatura de fusão (T_m) selecionada do grupo consistindo em 330°C ou menos, 329°C ou menos, 328°C ou menos, 327°C ou menos, 326°C ou menos, e 325°C ou menos.

12. Pó de fluoropolímero, obtido da composição de fluoropolímero misturada como definida na reivindicação 7.

13. Dispersão de fluoropolímero misturada, caracterizada pelo fato de que:

politetrafluoretileno (PTFE) tendo uma primeira temperatura de fusão (T_m) de 332°C ou menos, na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos, dita dispersão obtida através da polimerização de emulsão e sem estar sujeita a aglomeração, degradação térmica ou irradiação, a referida dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) incluindo menos que 1,0% em peso de tensoativos, com base no peso da referida dispersão de politetrafluoretileno (PTFE); e

etileno propileno fluorado (FEP) na forma de uma dispersão líquida de partículas tendo um tamanho médio de partícula de 1,0 micron (μm) ou menos, dita composição tendo, com base nos sólidos totais de ditos PTFE e FEP, um teor de FEP de 75% em peso a 85% em peso e um teor de PTFE de 15% em peso a 25% em peso.

14. Método de revestir um substrato, caracterizado pelo fato de que:

aplica a composição de fluoropolímero misturada como definida na reivindicação 13 ao substrato; e

cura termicamente a composição de fluoropolímero misturada.

15. Método de acordo com a reivindicação 13, em que dita composição de fluoropolímero misturada carece de cargas inorgânicas.

16. Composição de fluoropolímero misturada de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que dita dispersão de politetrafluoretileno (PTFE) possui um tamanho médio de partícula selecionado do grupo consistindo em 0,9 micron (μm) ou menos, 0,75 micron (μm) ou menos, 0,5 micron (μm) ou menos, 0,4 micron (μm) ou menos, 0,3 micron (μm) ou menos, e 0,2 micron (μm) ou menos.

17. Composição de fluoropolímero misturada de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que dito politetrafluoretileno (PTFE) possui uma primeira temperatura de fusão (T_m) selecionada do grupo consistindo em 330°C ou menos, 329°C ou menos, 328°C ou menos, 327°C ou menos, 326°C ou menos, e 325°C ou menos.

18. Pó de fluoropolímero, obtido da composição de fluoropolímero misturada como definida na reivindicação 13.

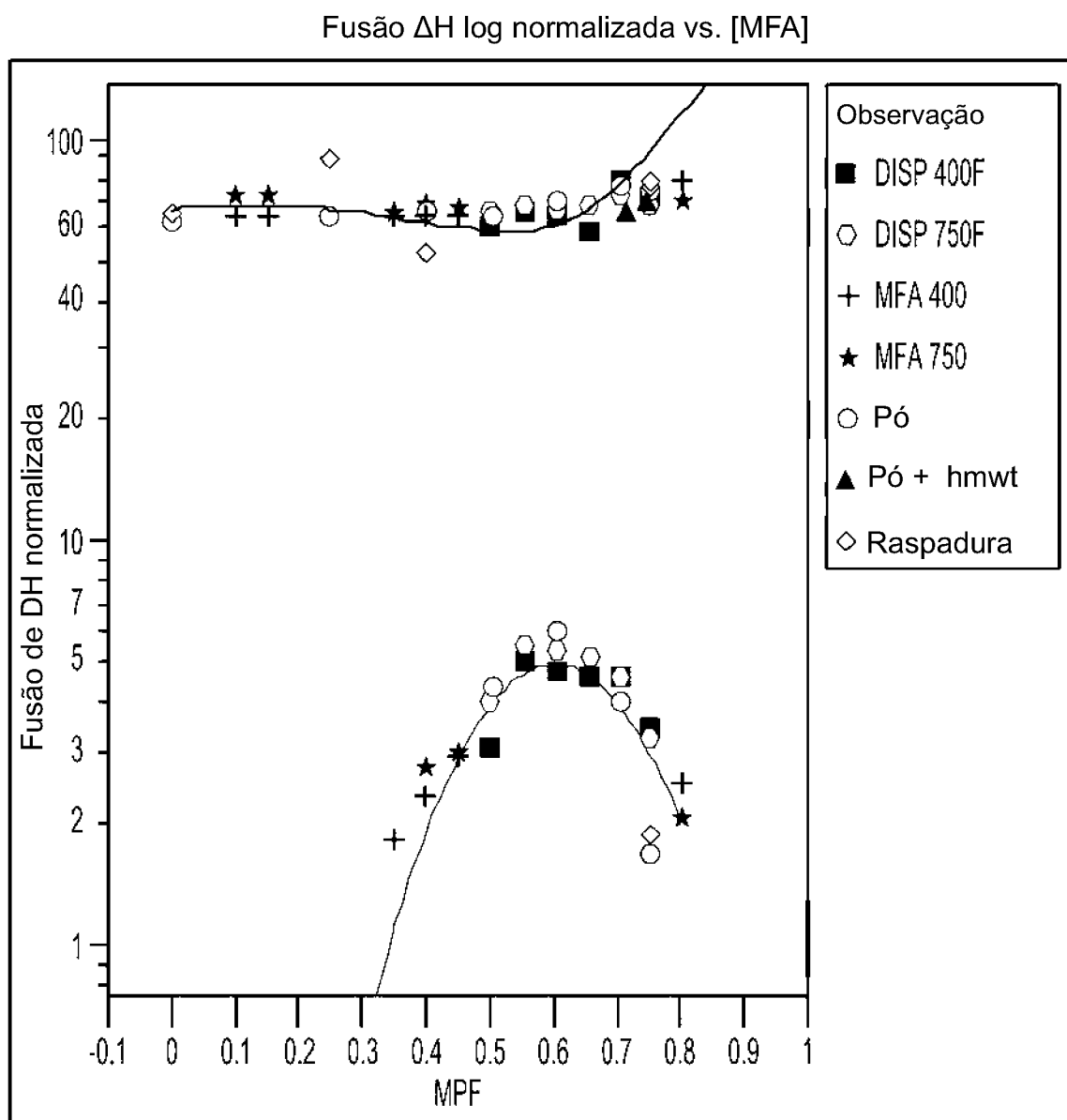


FIG. 1

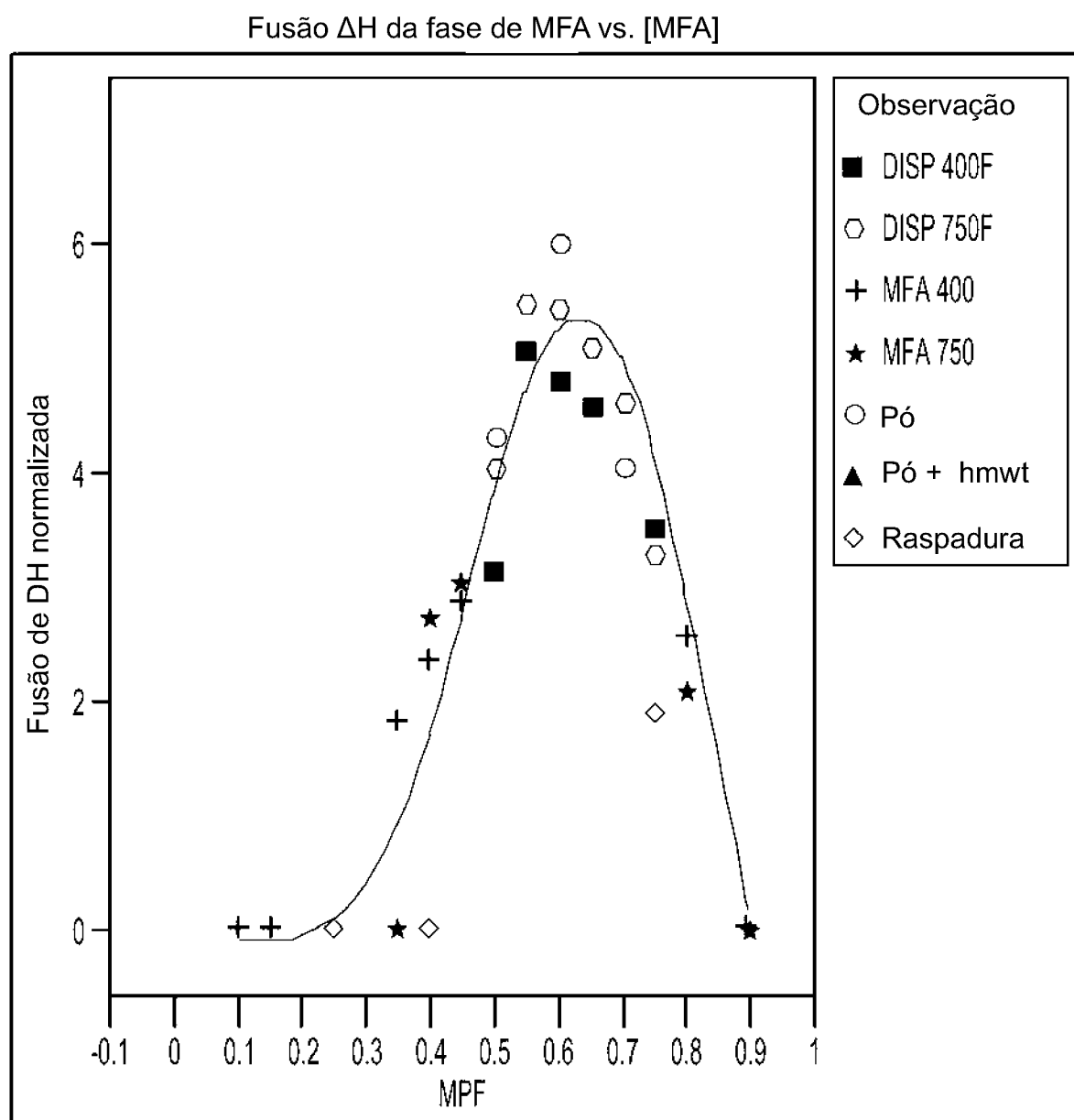


FIG. 2

2ª fusão ΔH log normalizada vs. [MFA]

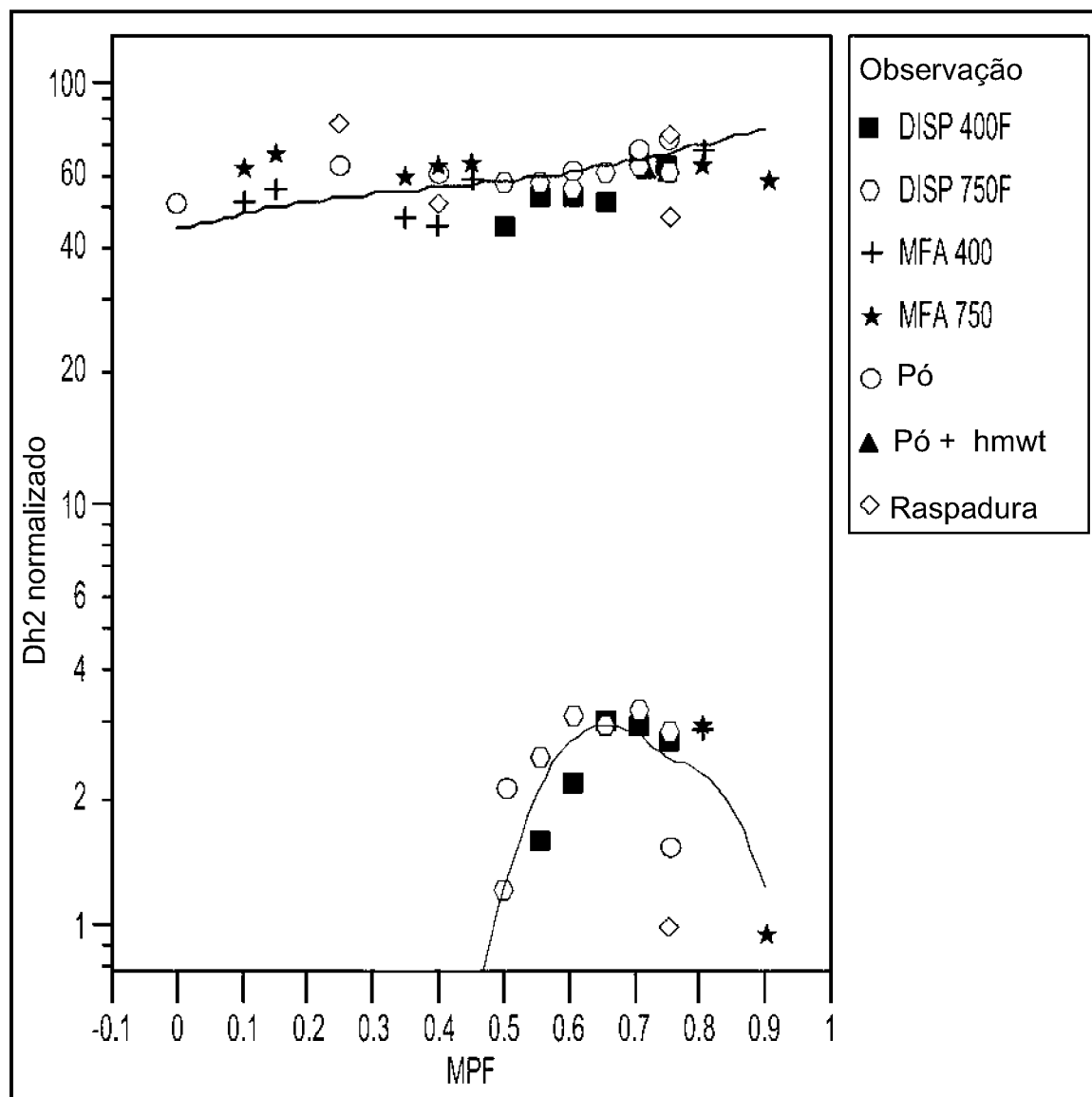


FIG. 3

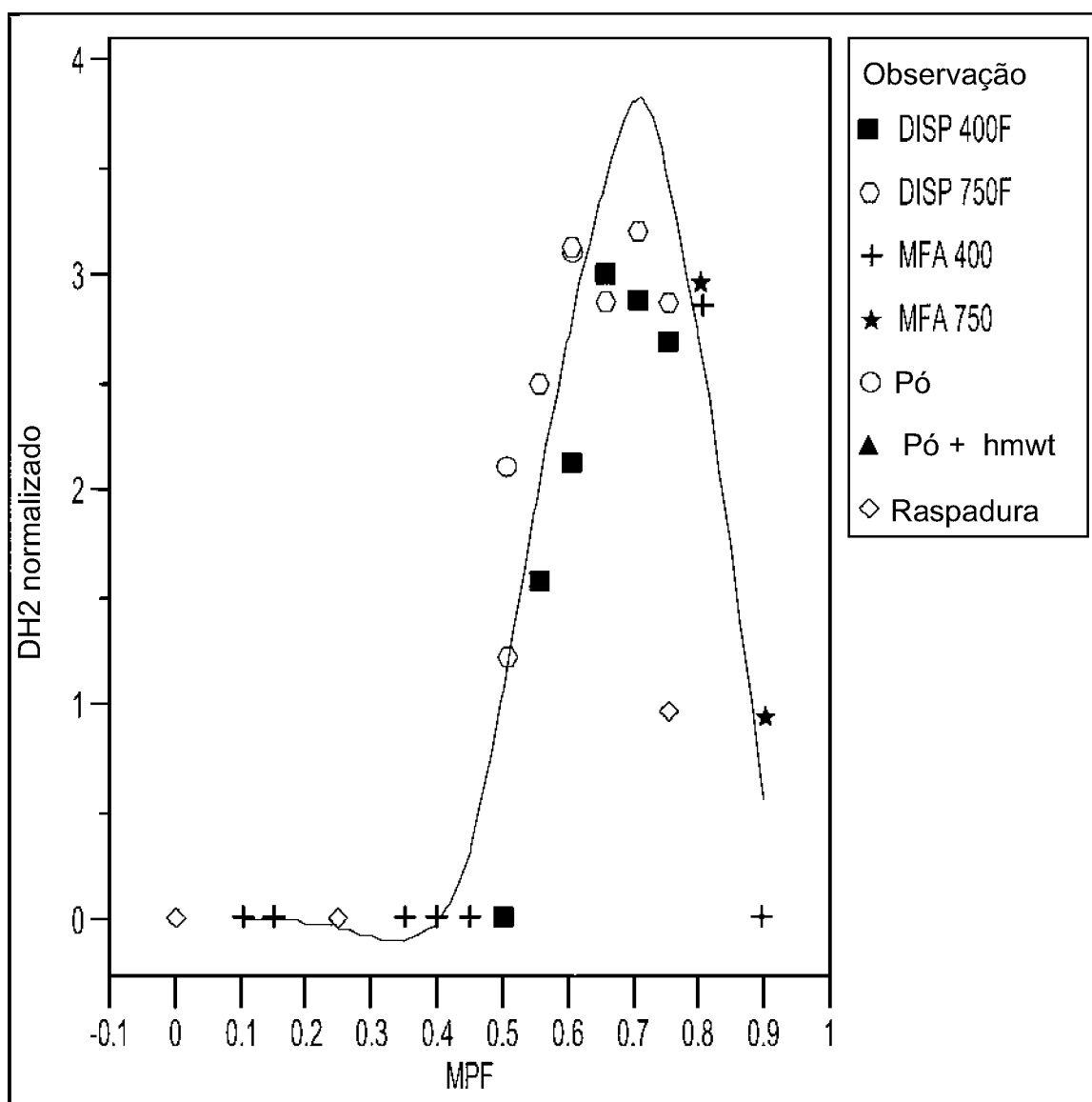
2ª fusão ΔH normalizada da fase de MFA vs. [MFA]

FIG. 4

2ª fusão mpt da fase de MFA vs. [MFA]

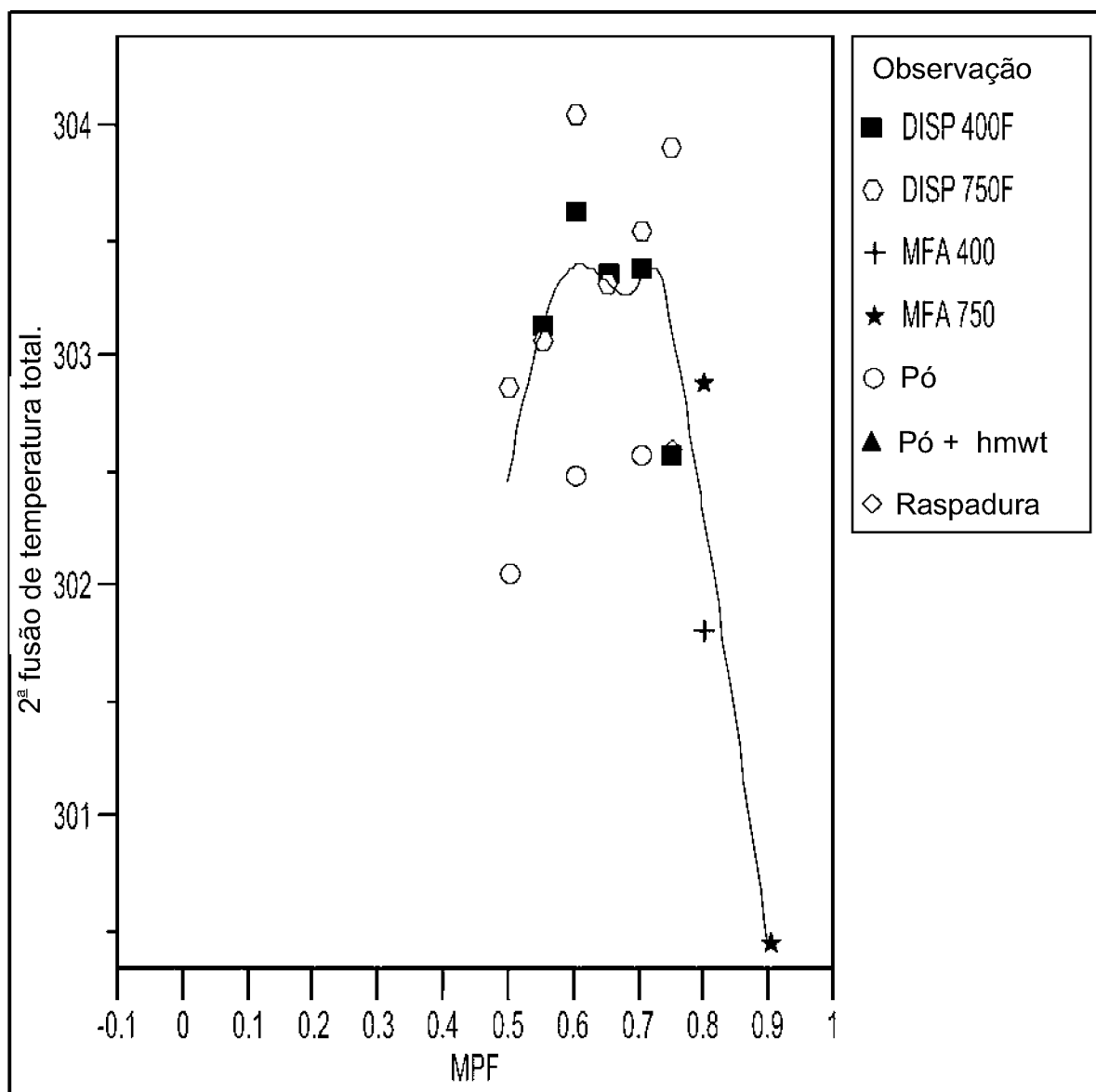


FIG. 5

ΔH de fusão da fase de MFA vs. [MFA]

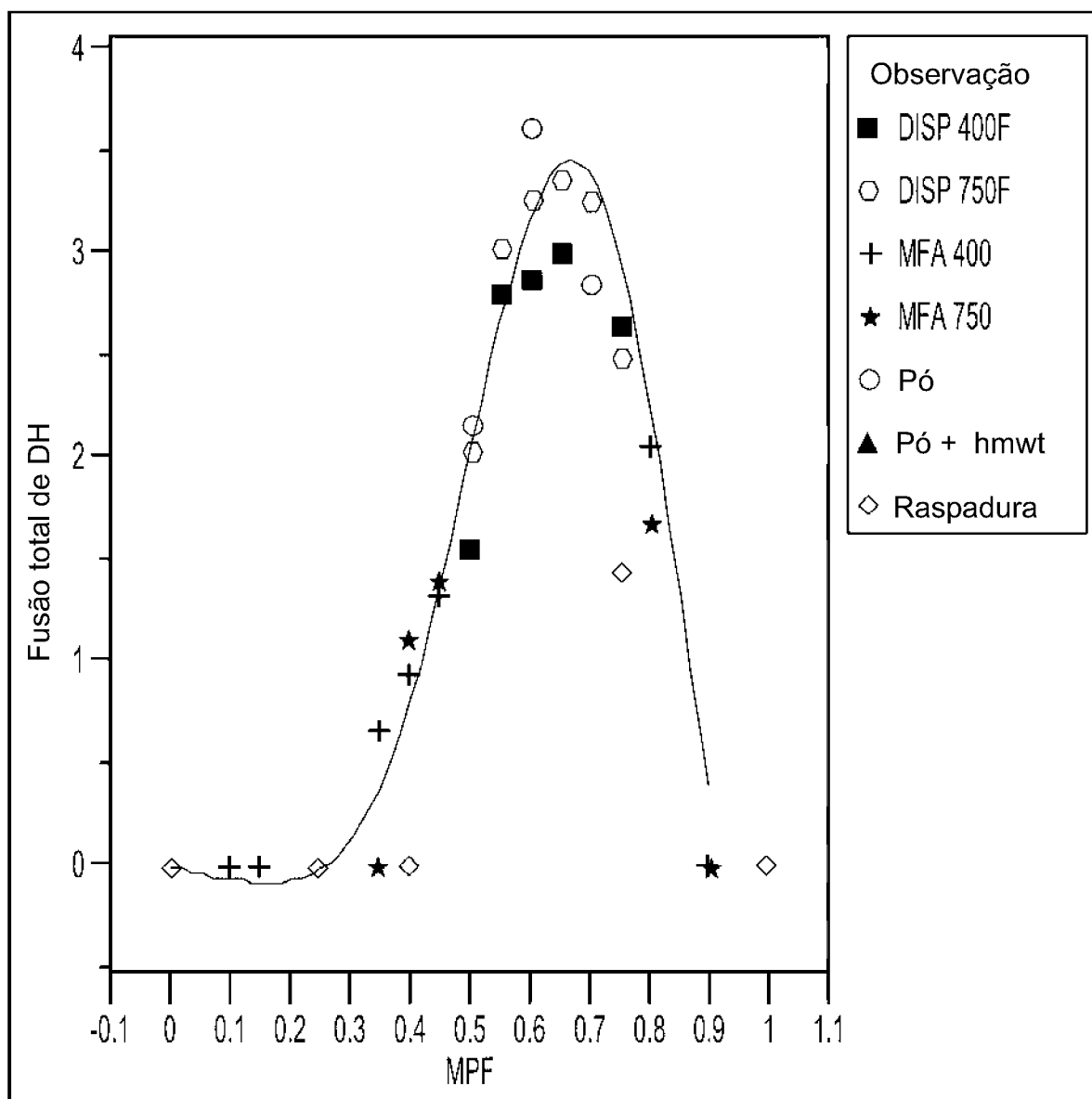


FIG. 6

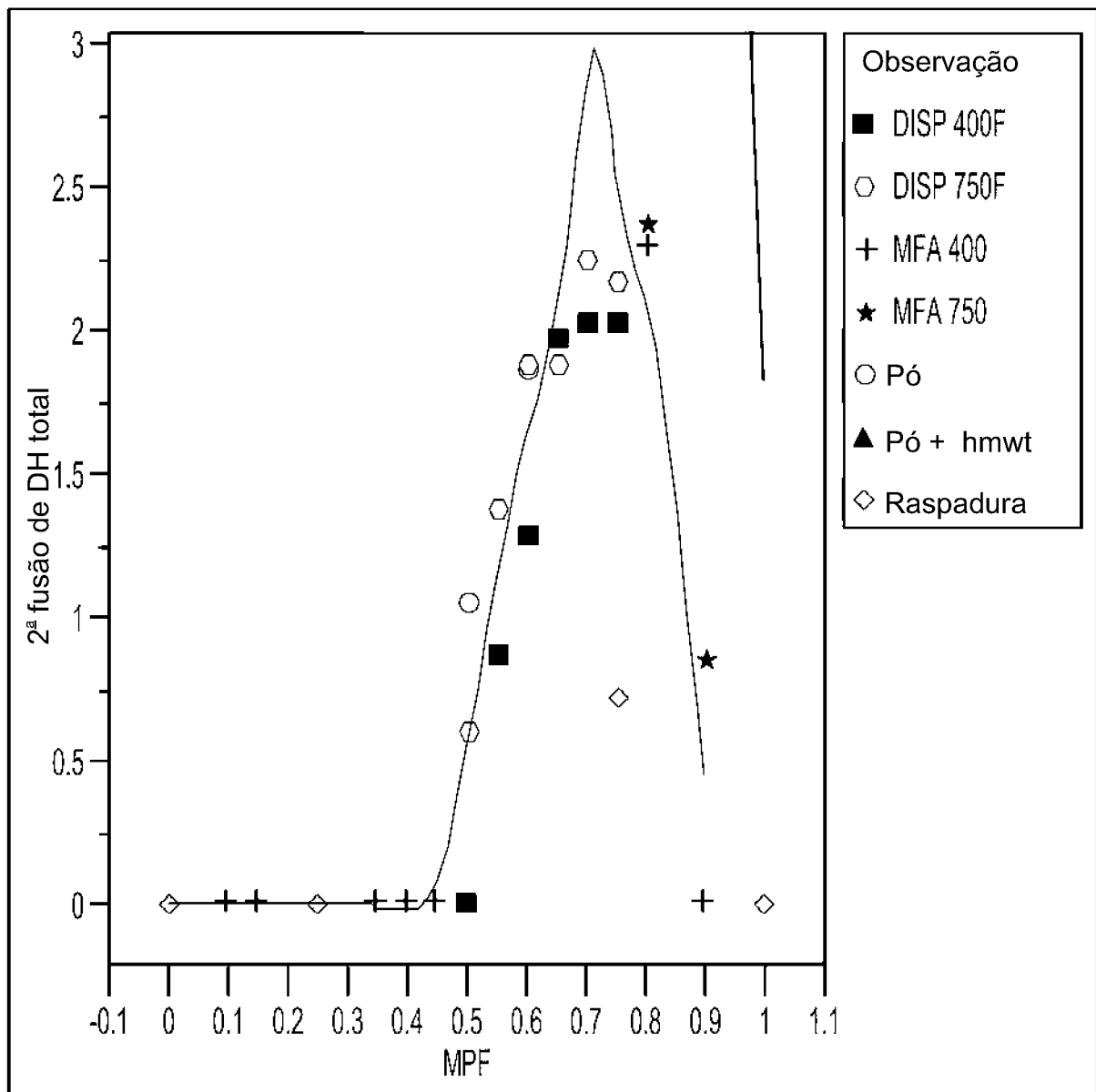
2ª fusão ΔH da fase de MFA vs. [MFA]

FIG. 7

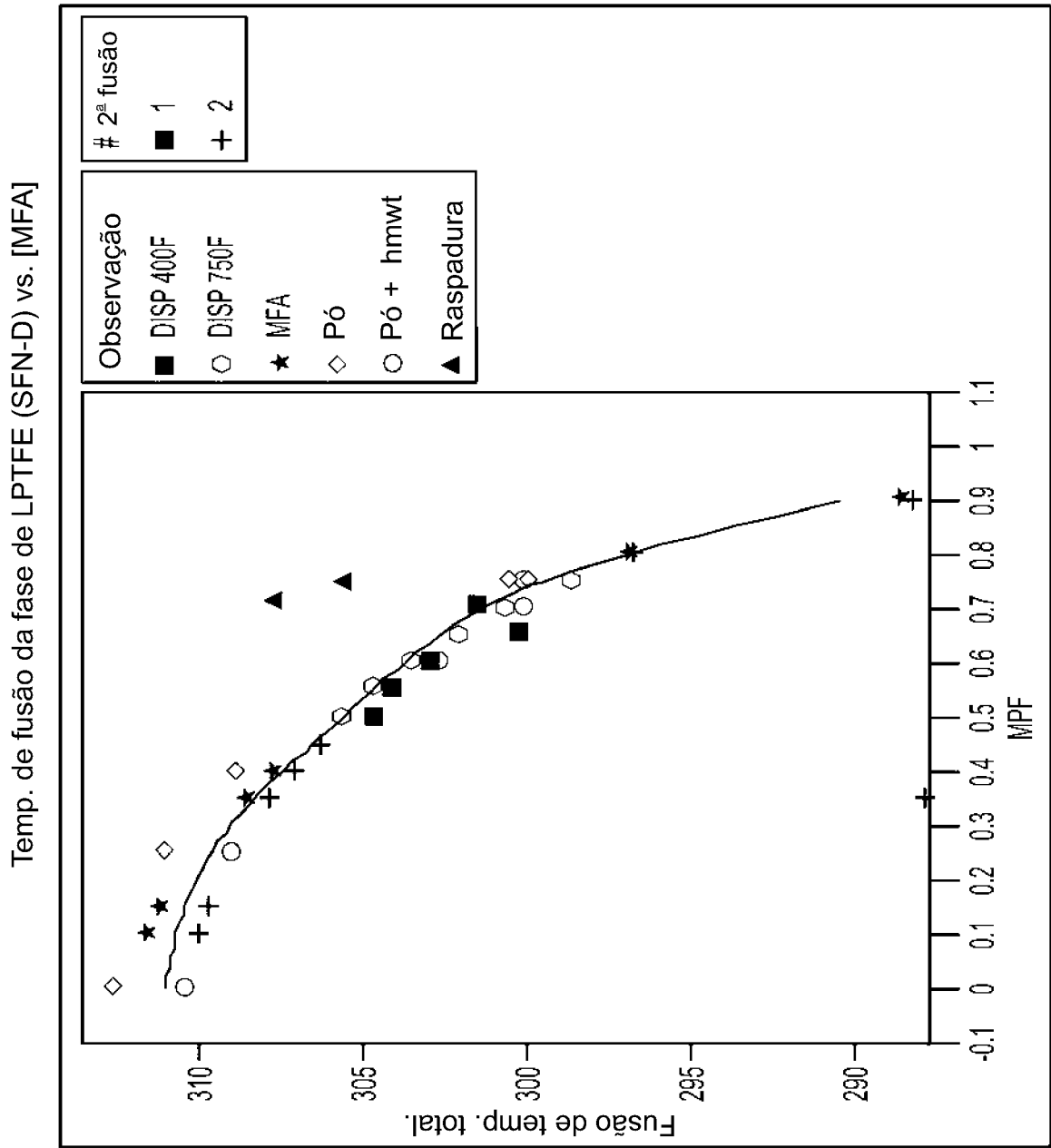


FIG. 8

Fusão ΔH normalizada da fase de LPTFE (SFN-D) vs. [MFA]

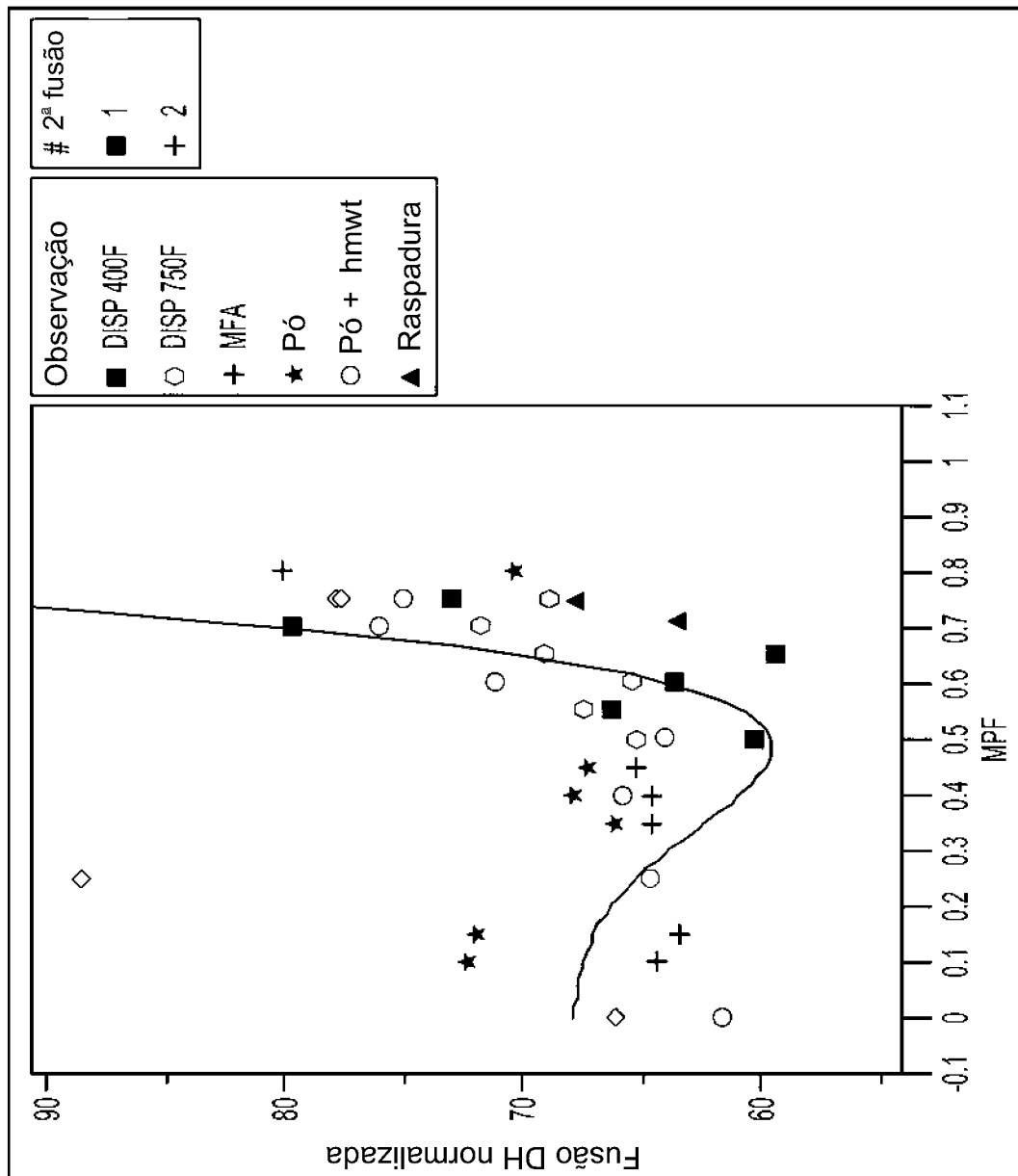


FIG. 10

2ª fusão ΔH normalizada da fase de LPTFE (SFN-D) vs. [MFA]

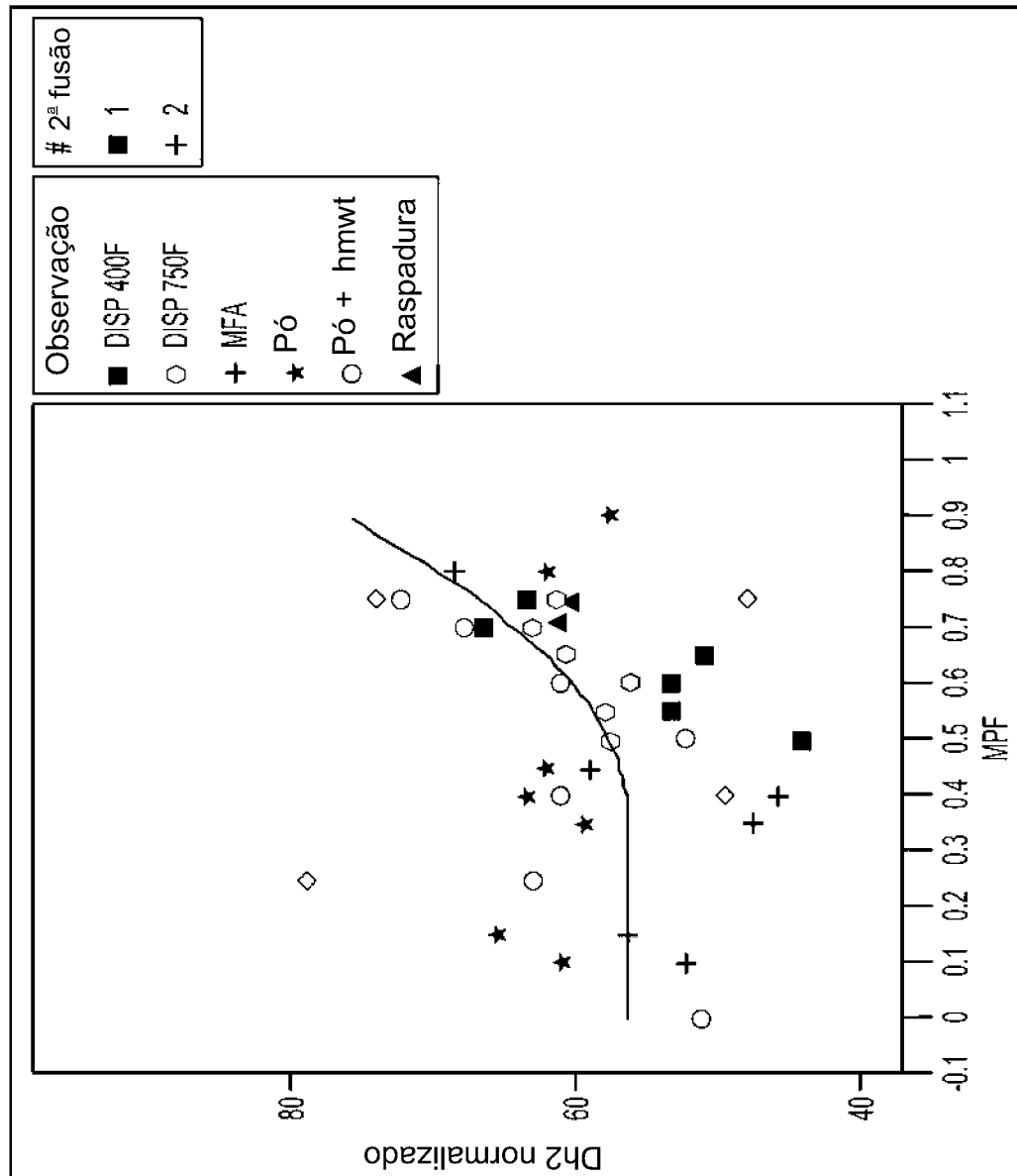


FIG. 11

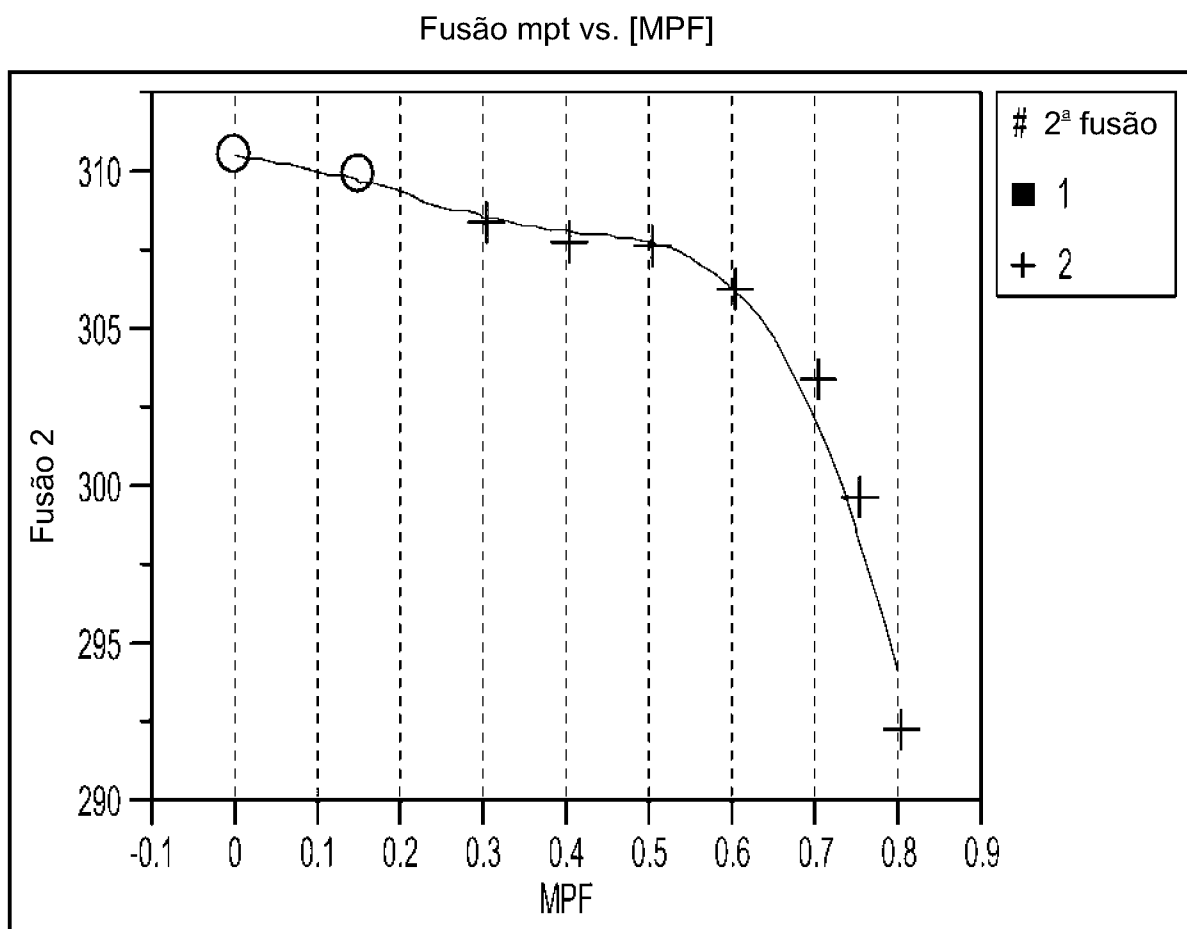


FIG. 12

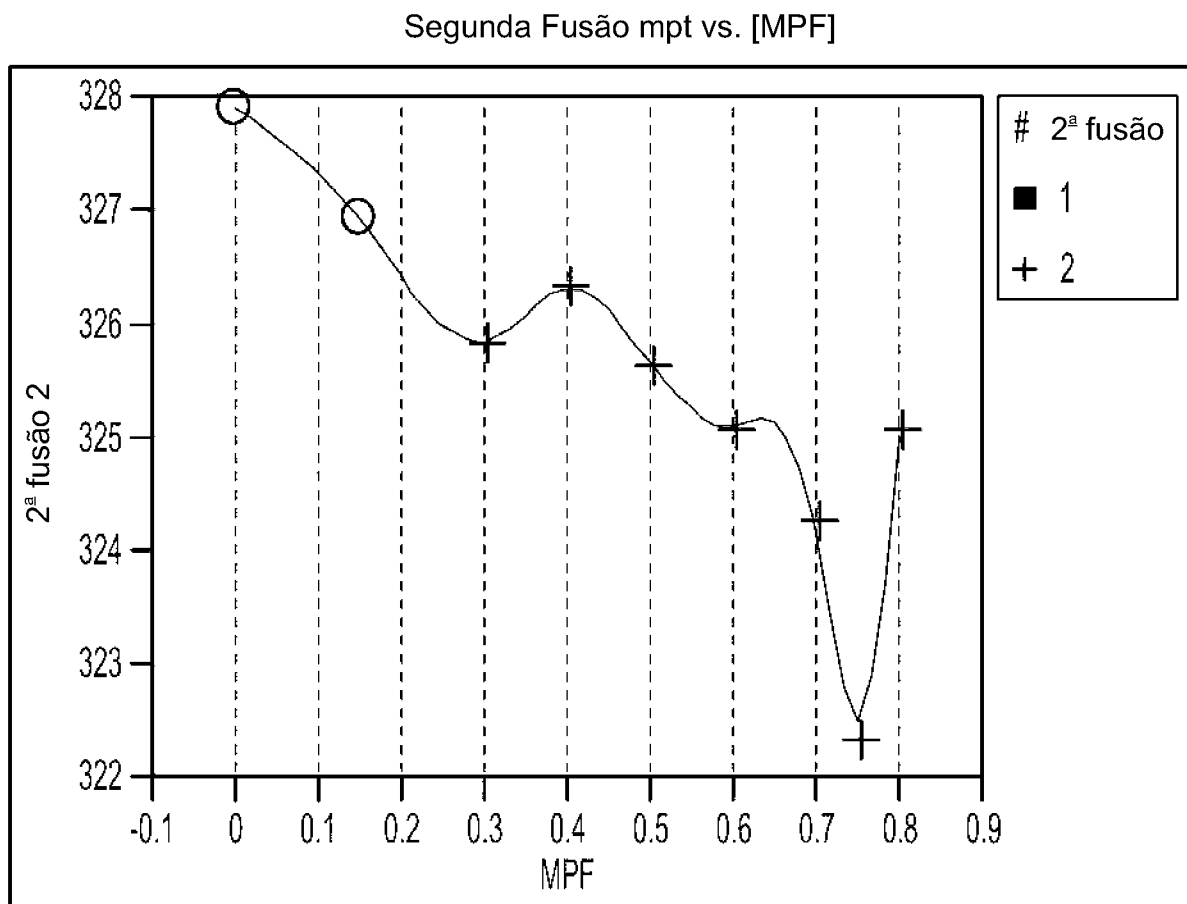


FIG. 13

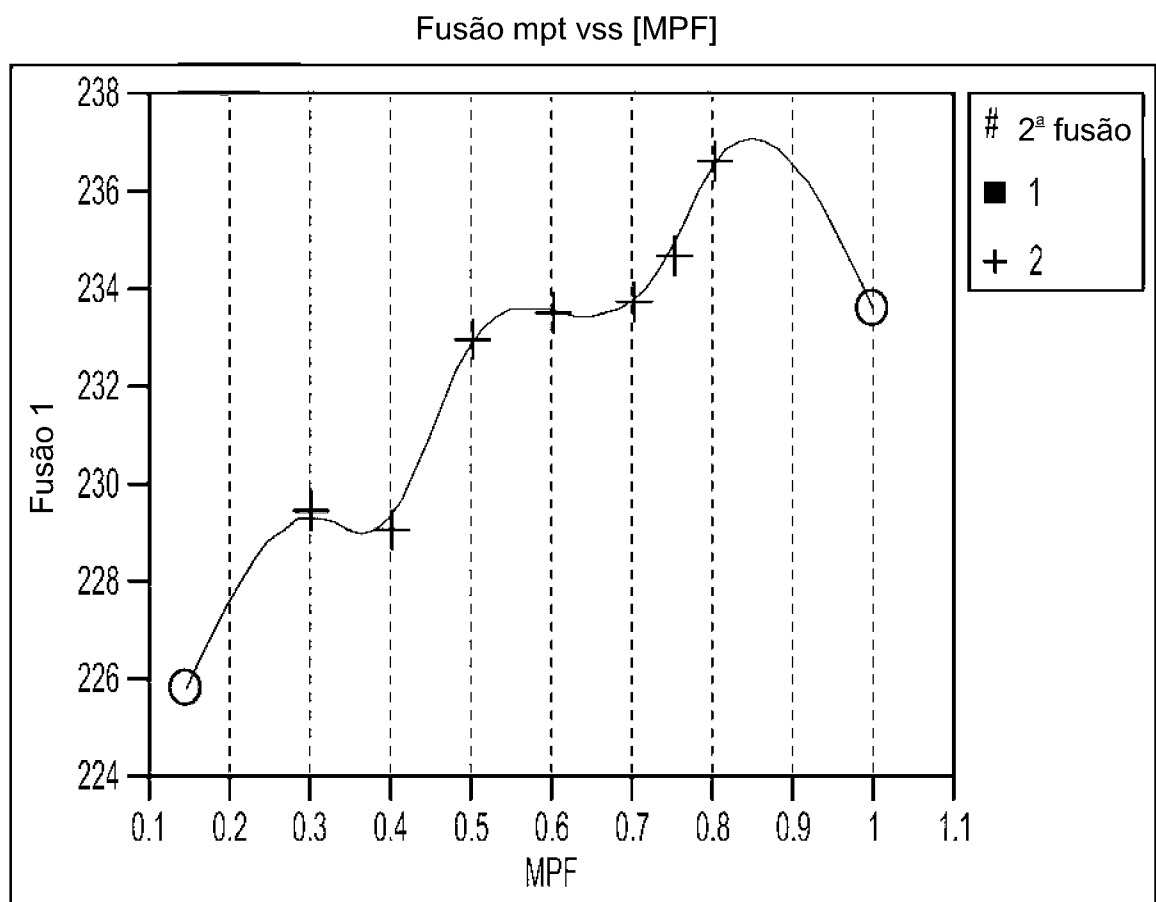


FIG. 14

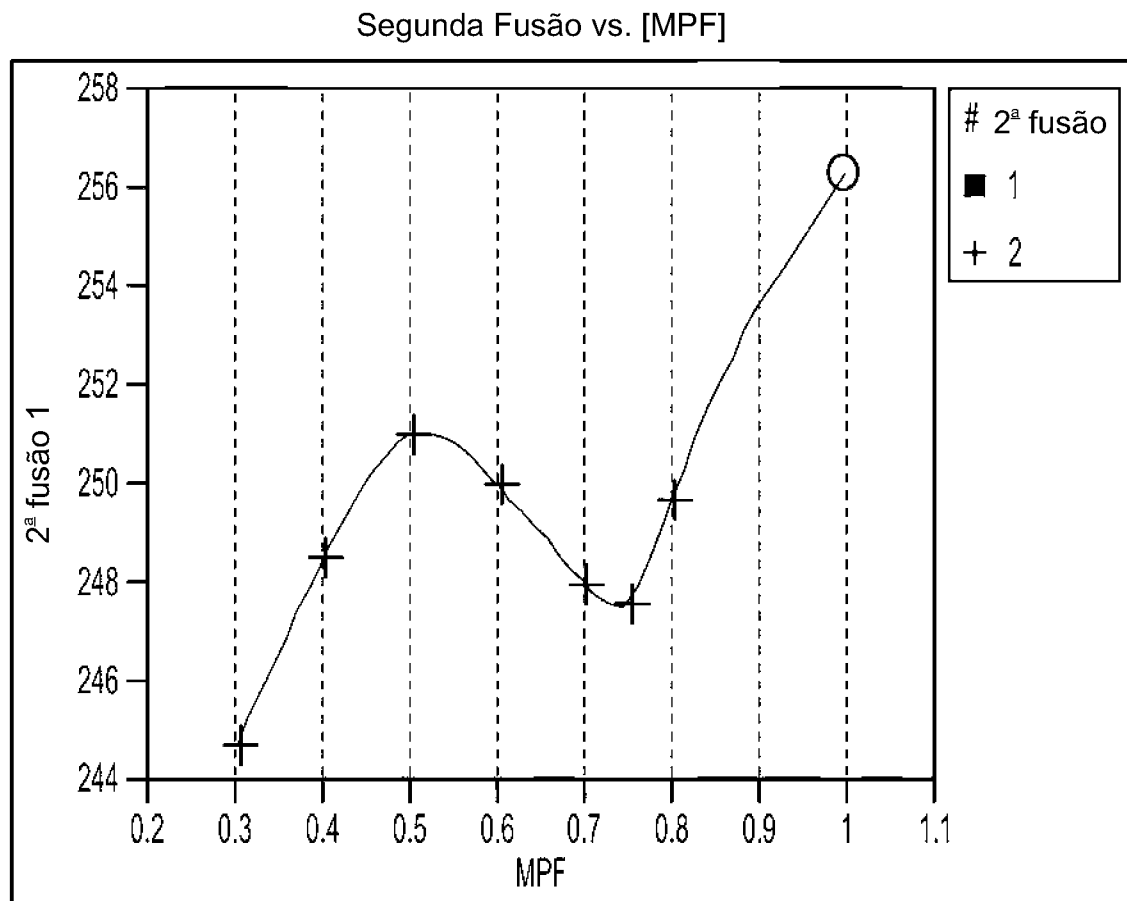


FIG. 15

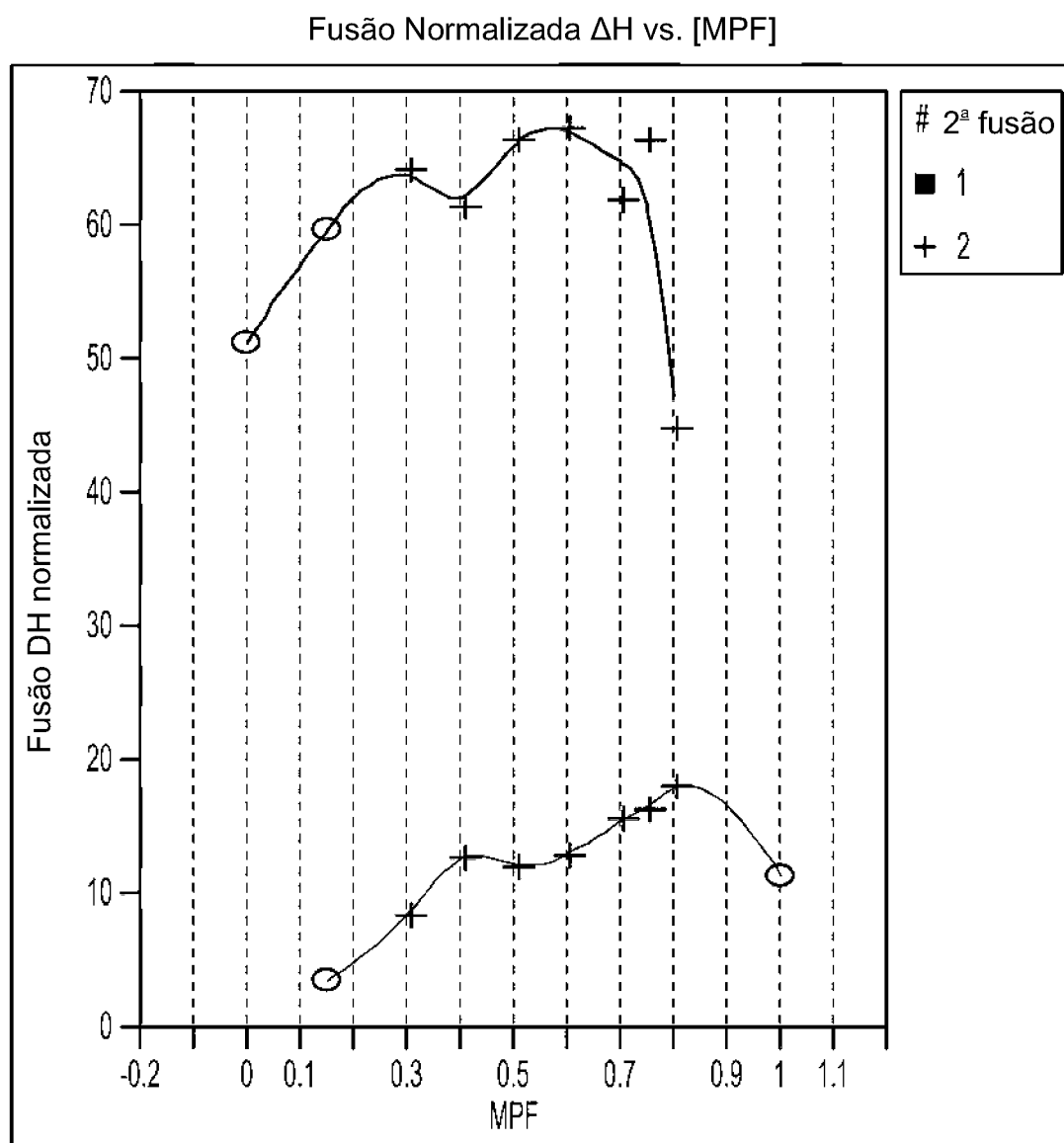


FIG. 16

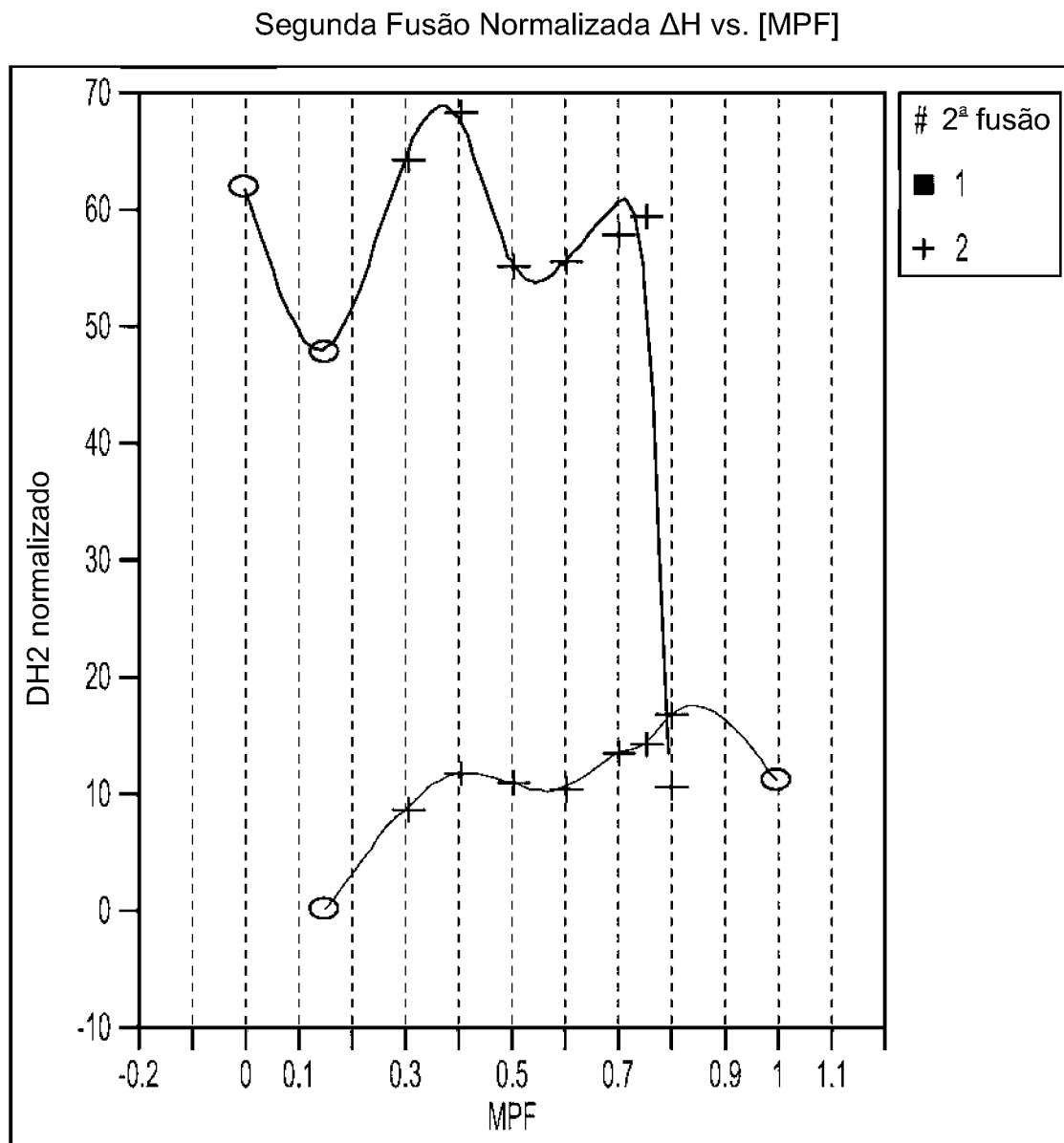


FIG. 17

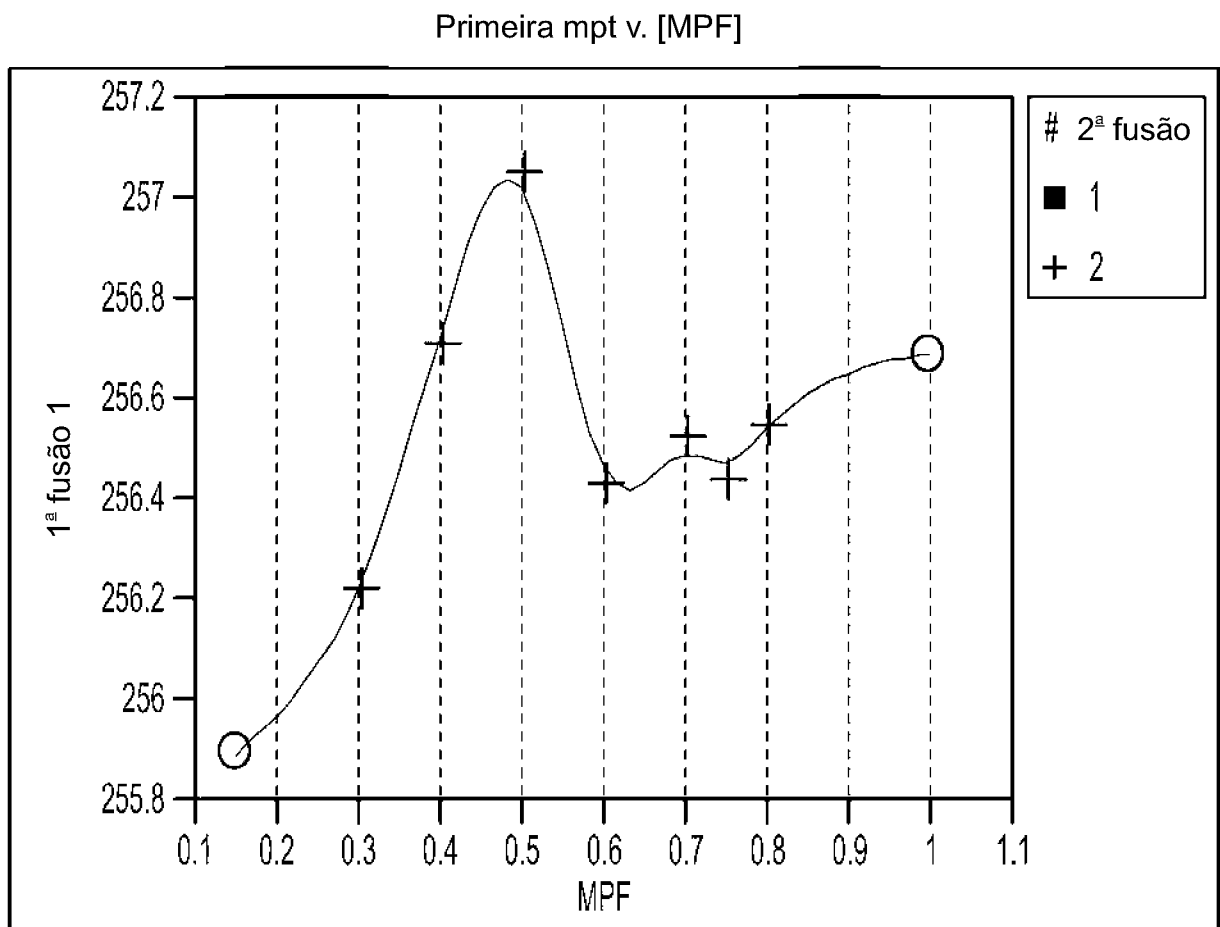


FIG. 18

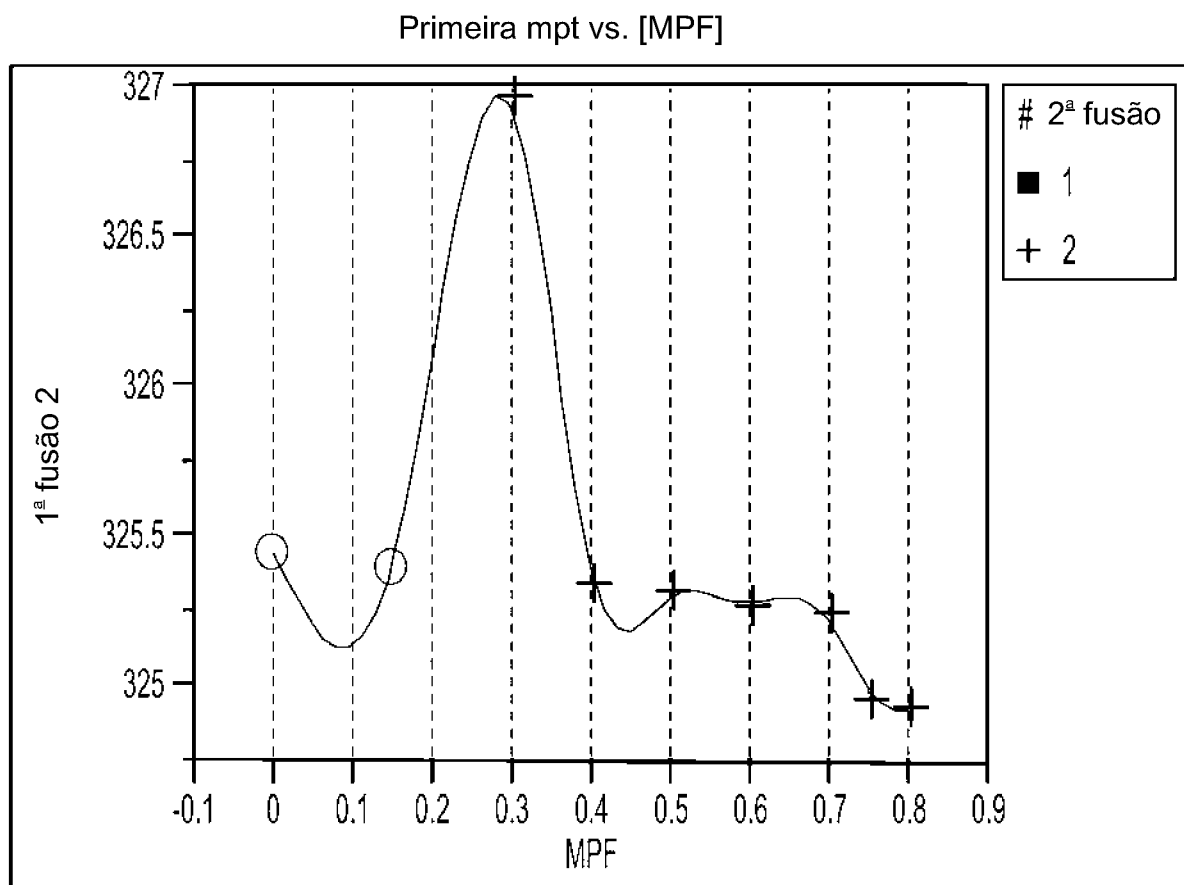


FIG. 19

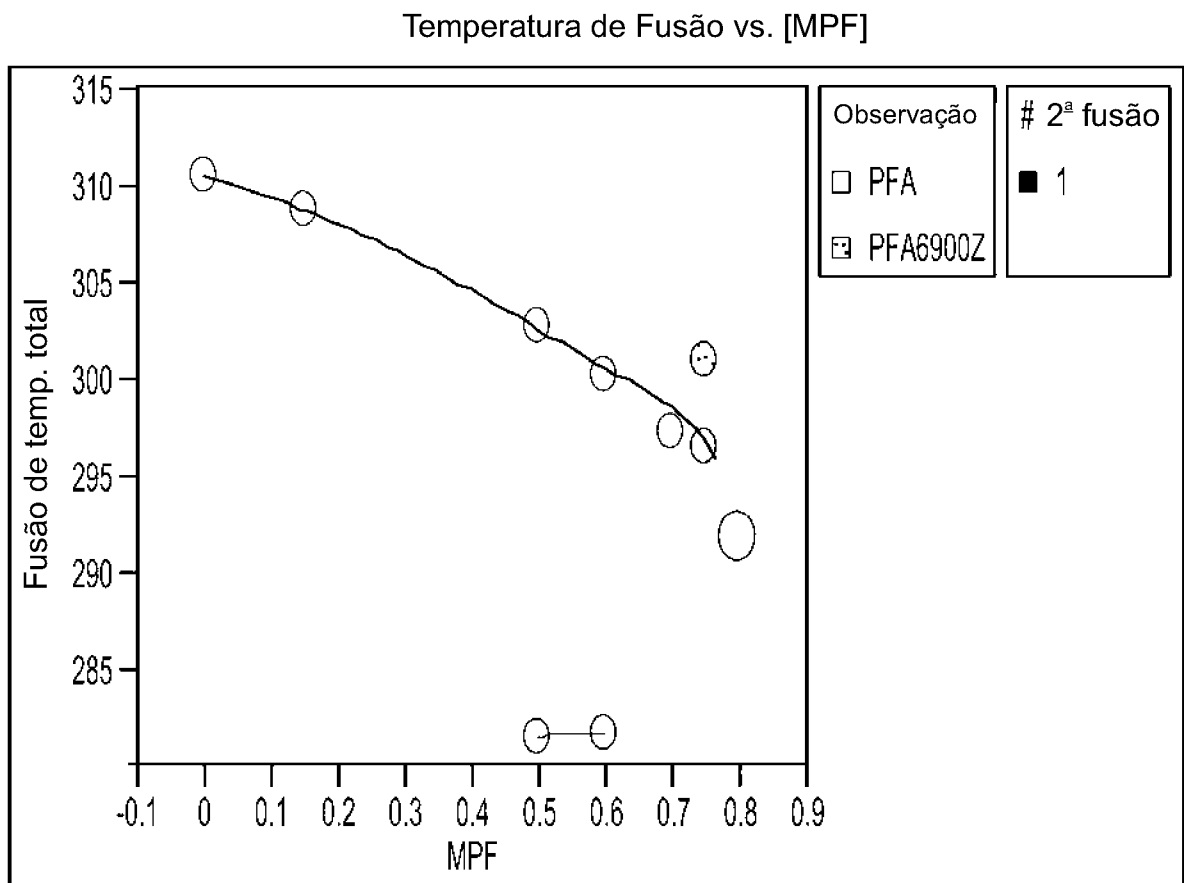


FIG. 20

Segunda Fusão mpt vs. [MPF]

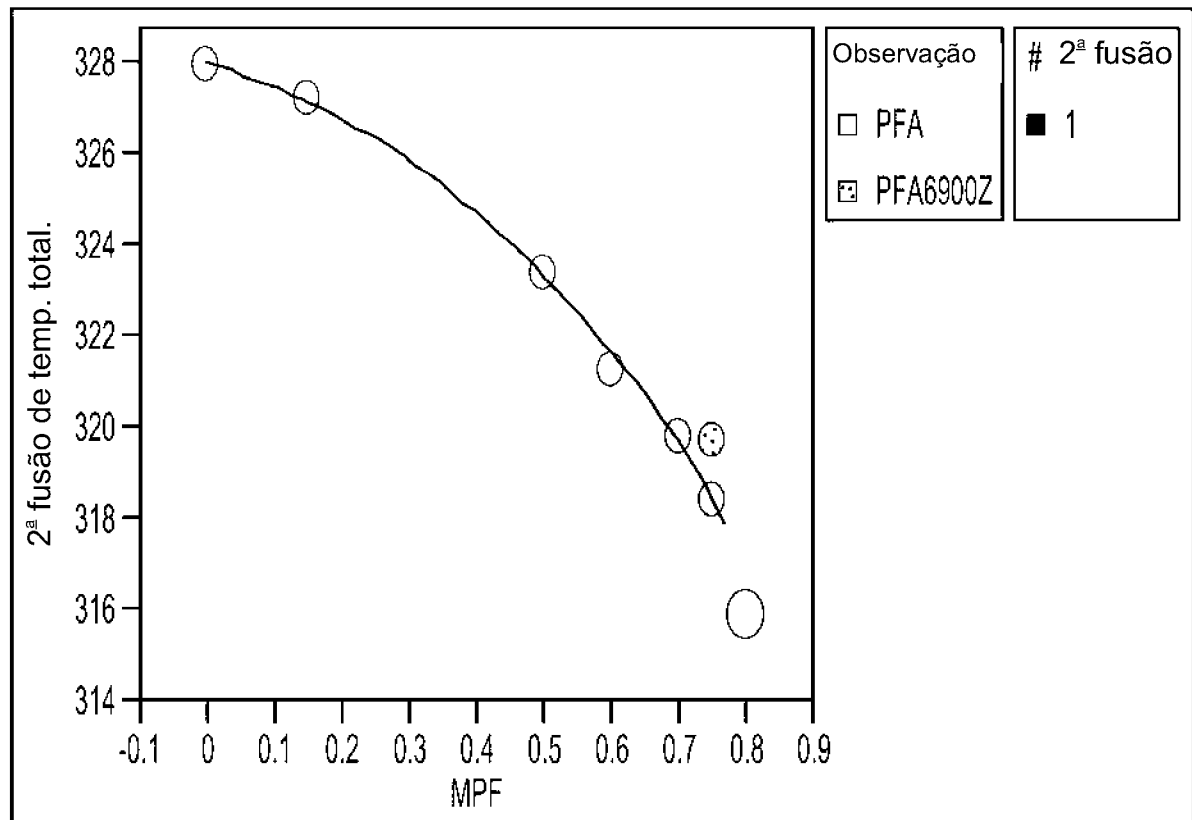


FIG. 21

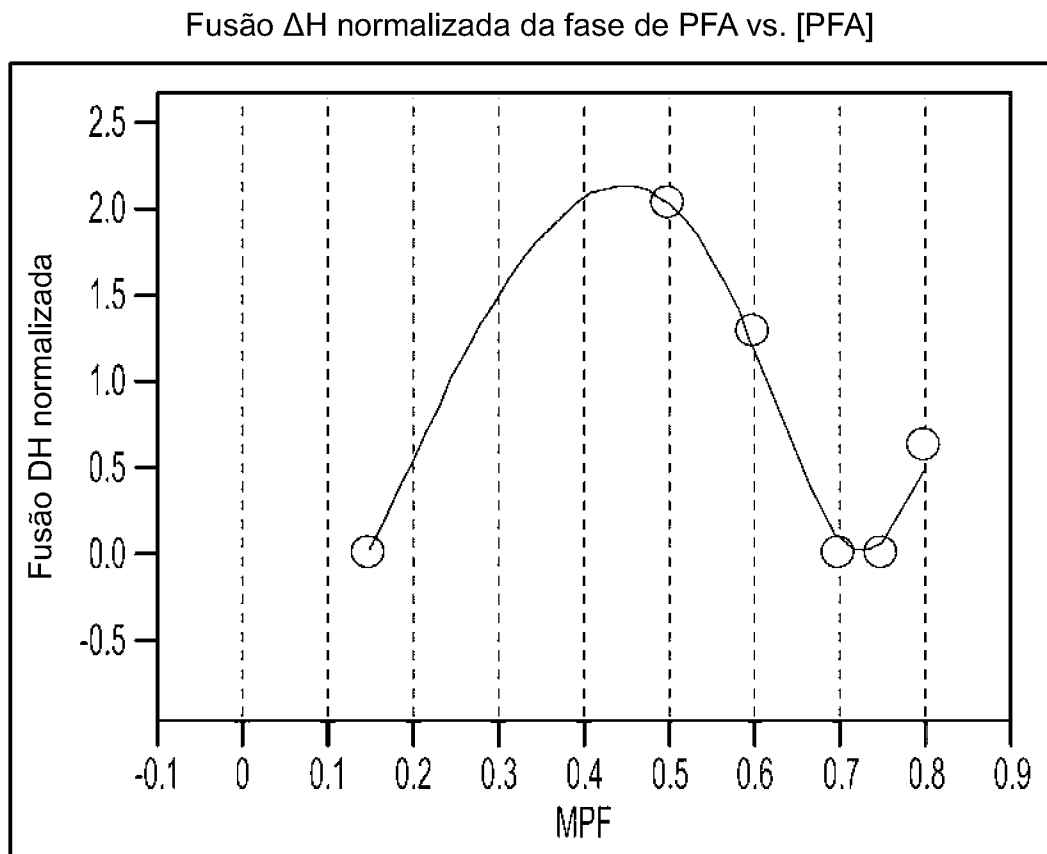


FIG. 22

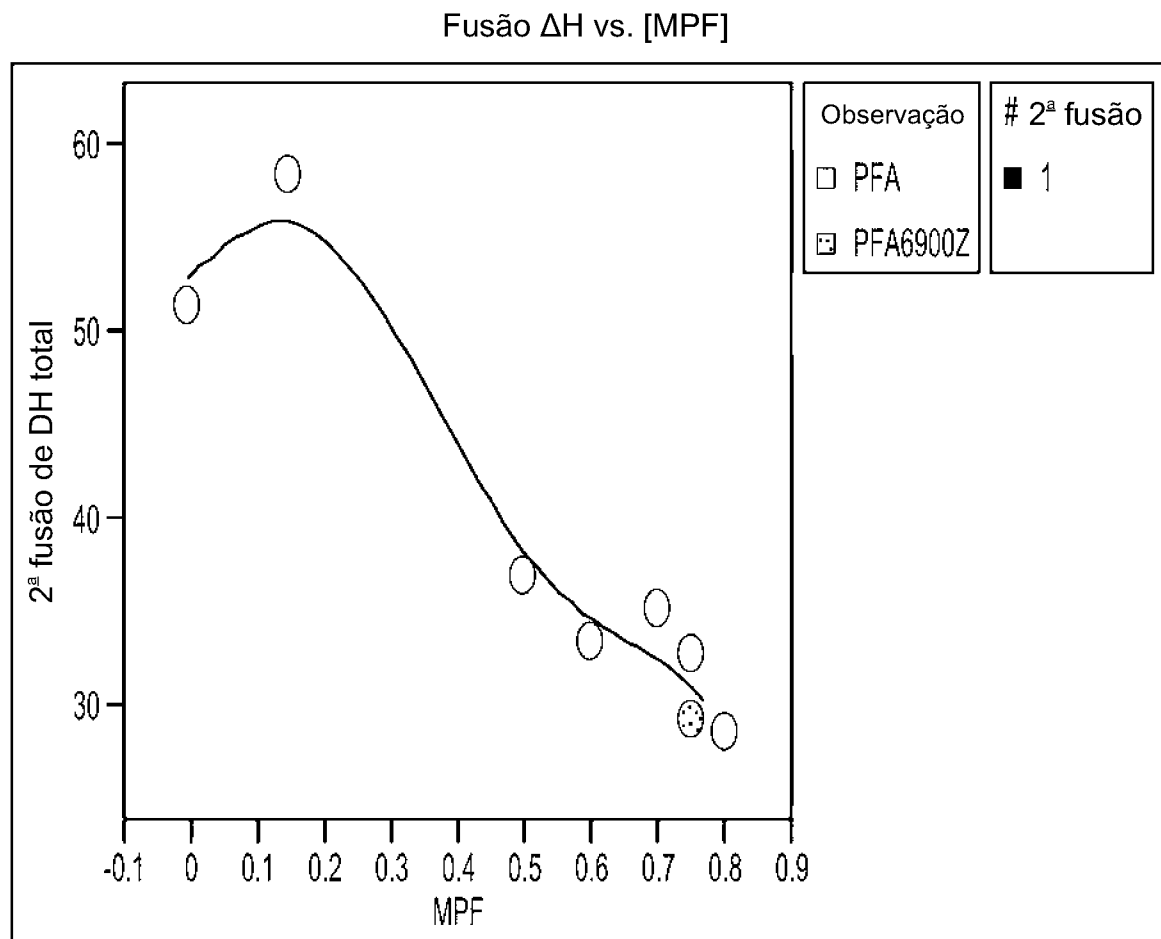


FIG. 23

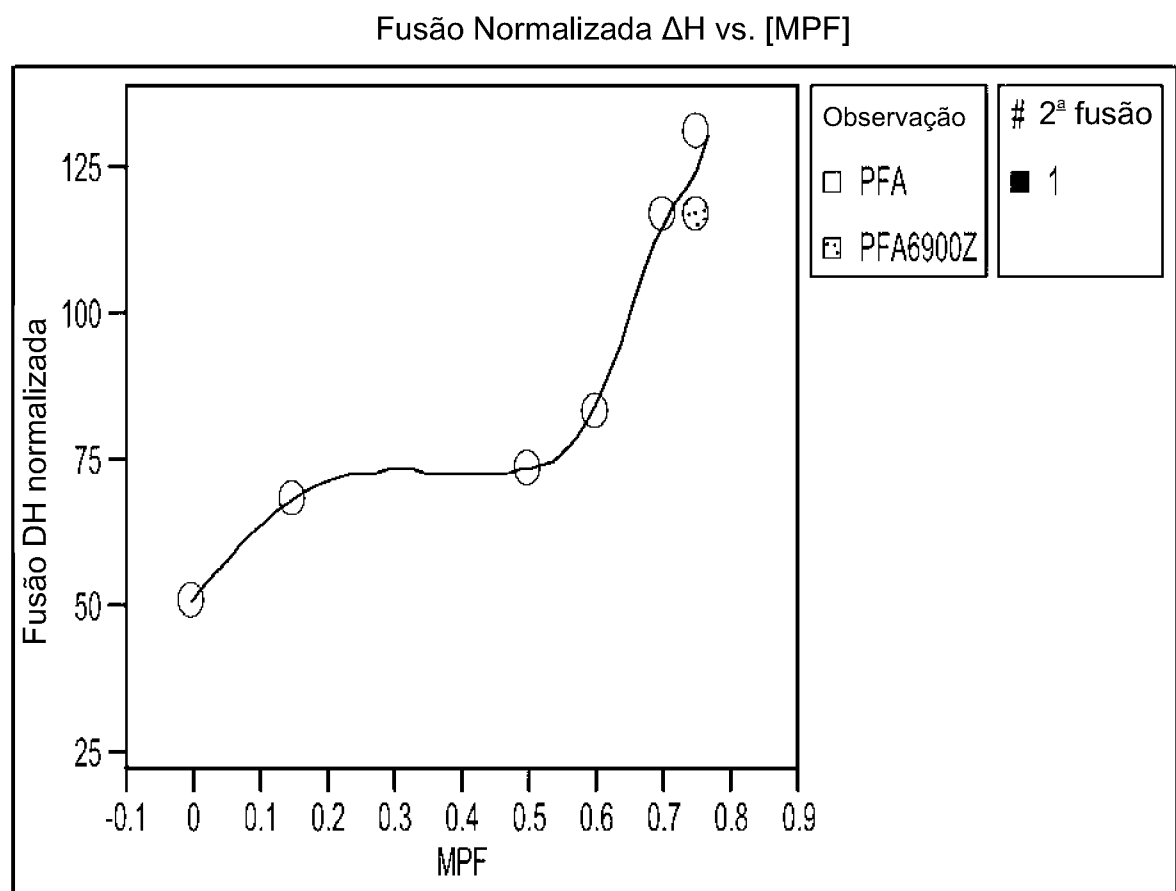


FIG. 24

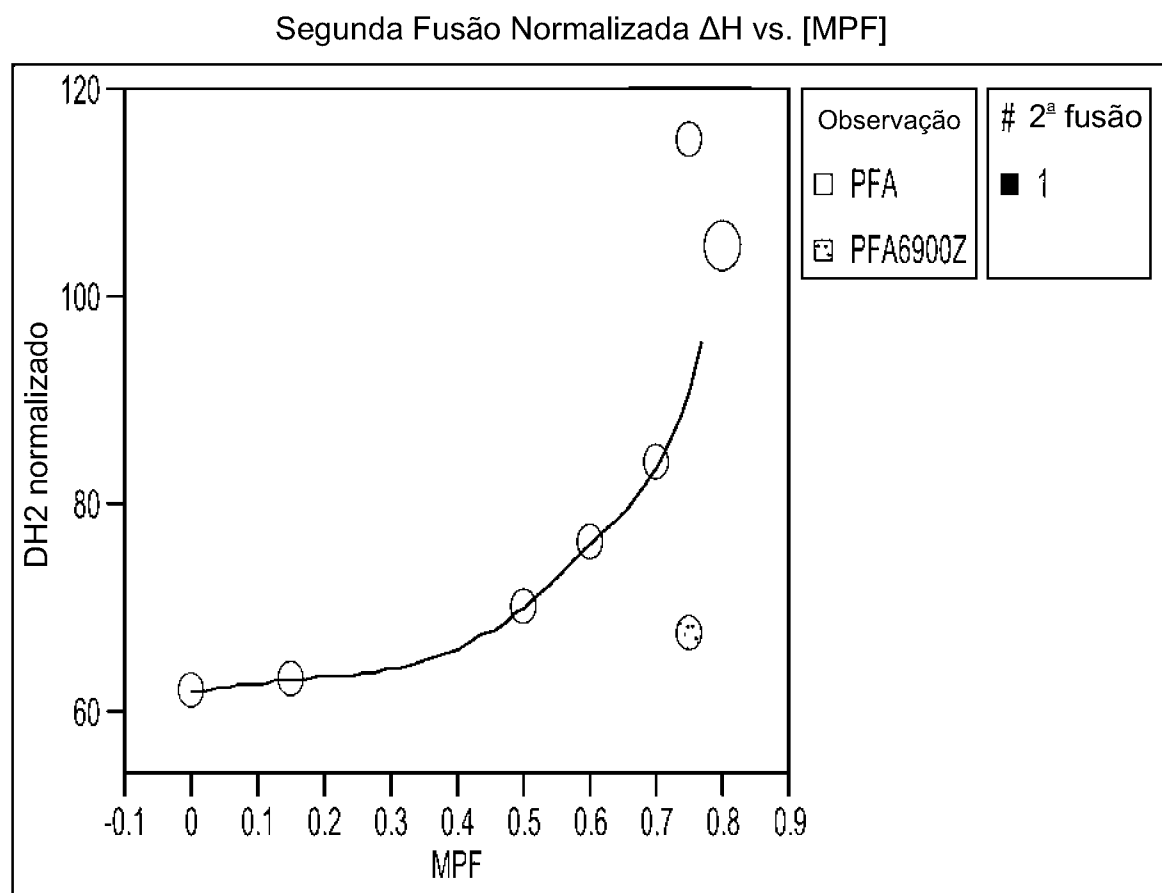


FIG. 25

Teste de gravação com ácido de películas de mistura de PFA/LPTFE.



FIG. 26A

Ângulos de contato para a água nas misturas de PFA/LPTFE

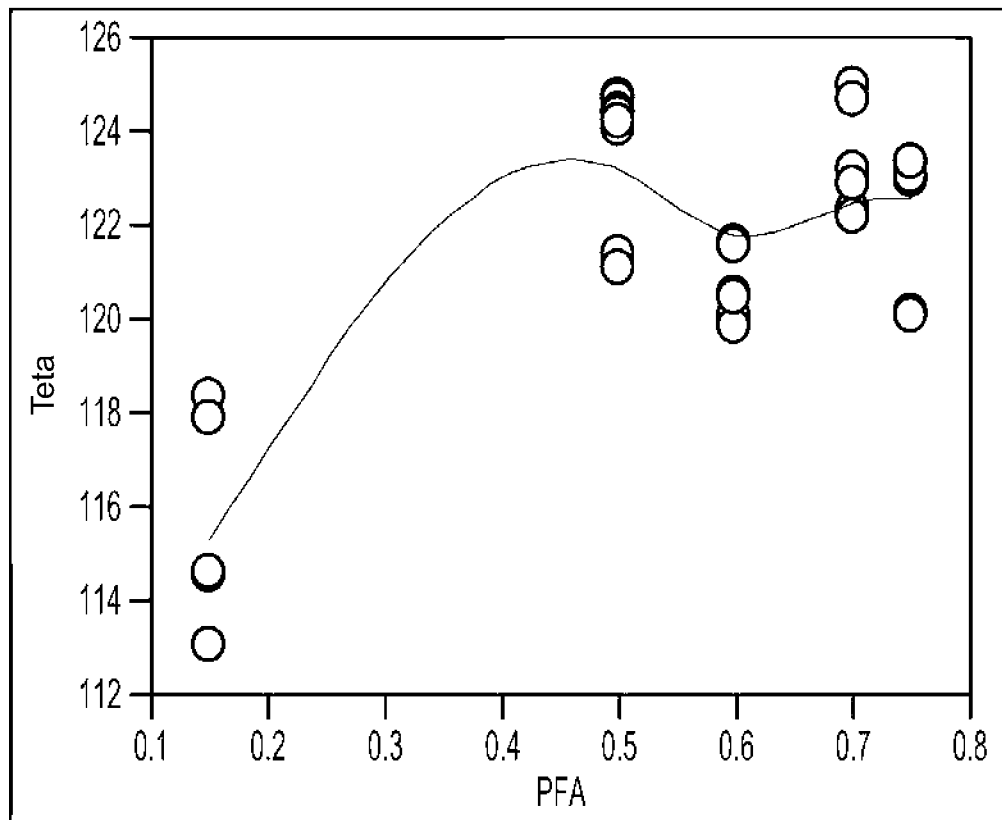


FIG. 26B

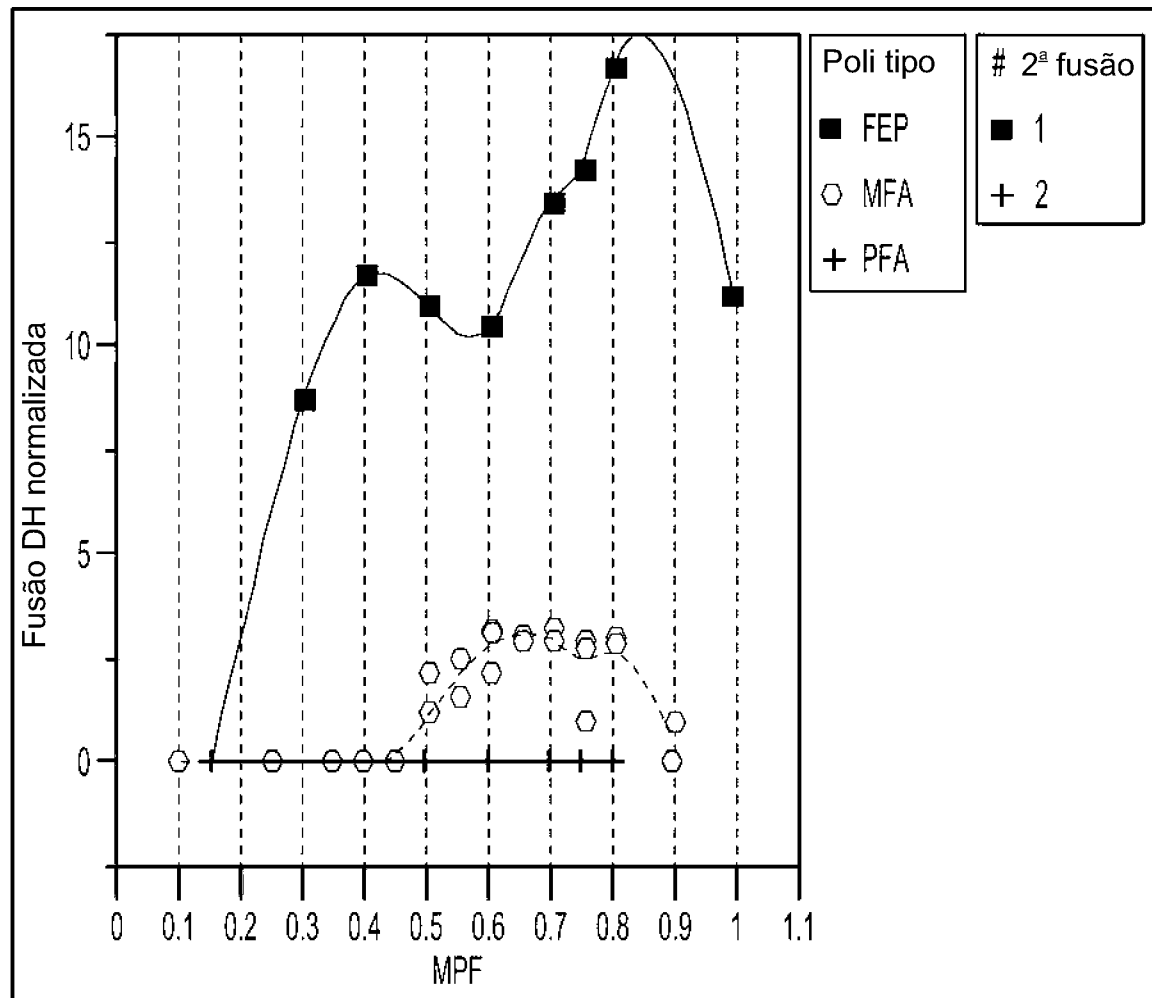
Fusão ΔH normalizada de pico de MPF vs. [MPF]

FIG. 27

2ª fusão ΔH normalizada de pico de MPF vs. [MPF]

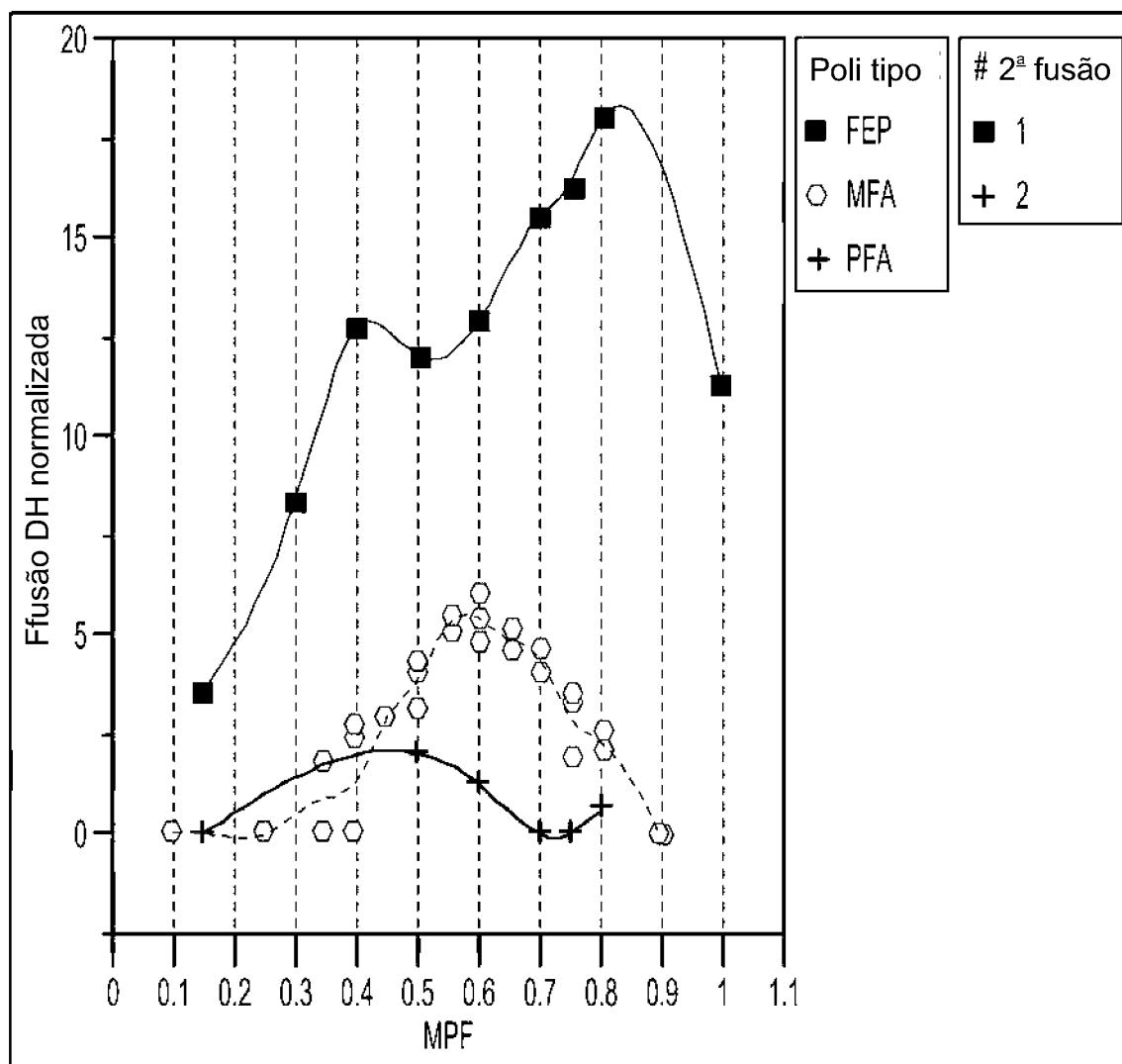


FIG. 28

2ª fusão ΔH normalizada de pico de LPTFE (SFN-D) vs. [MPF]

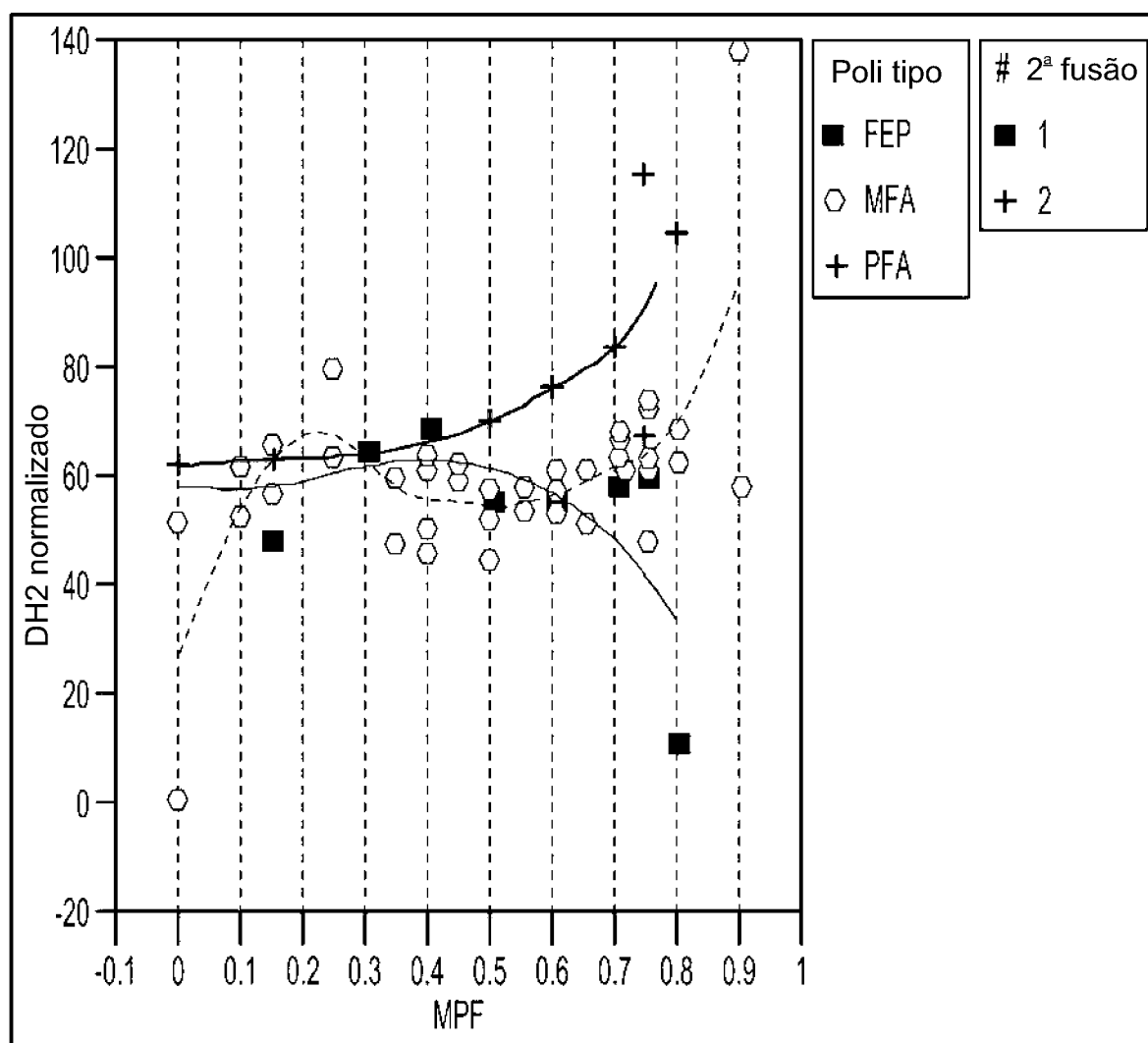


FIG. 29

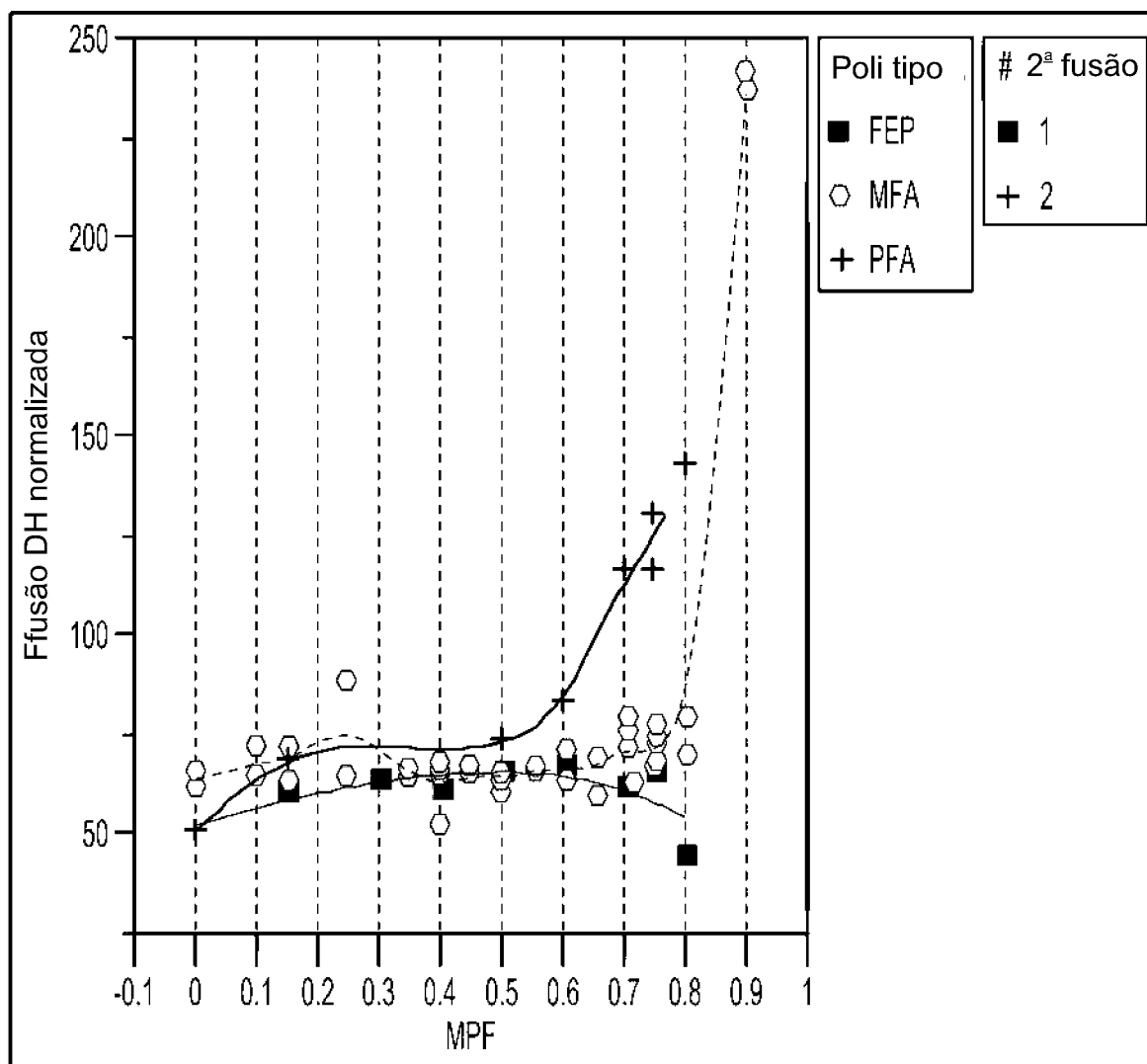
Fusão ΔH normalizada de pico de LPTFE (SFN-D) vs. [MPF]

FIG. 30

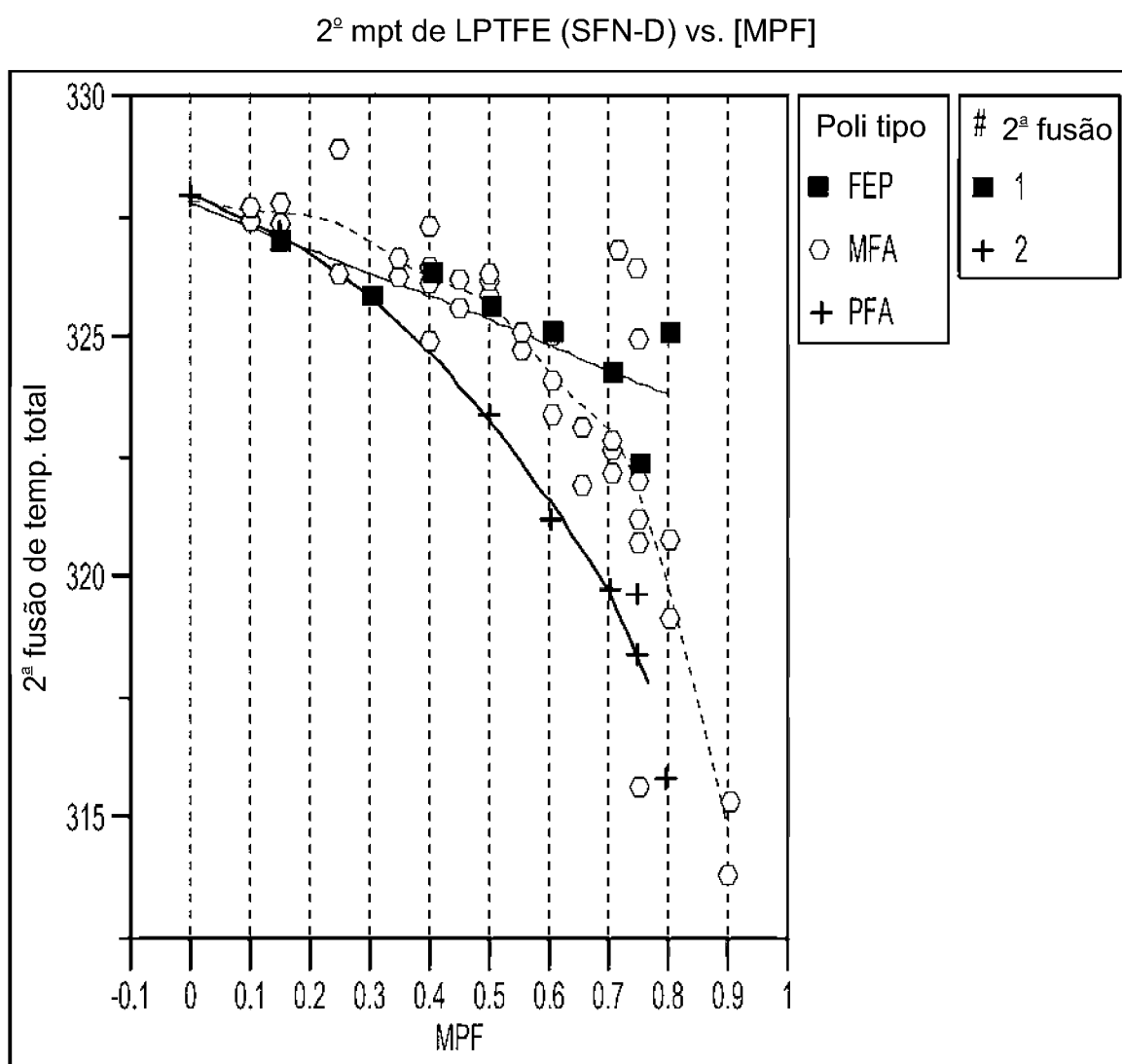


FIG. 31

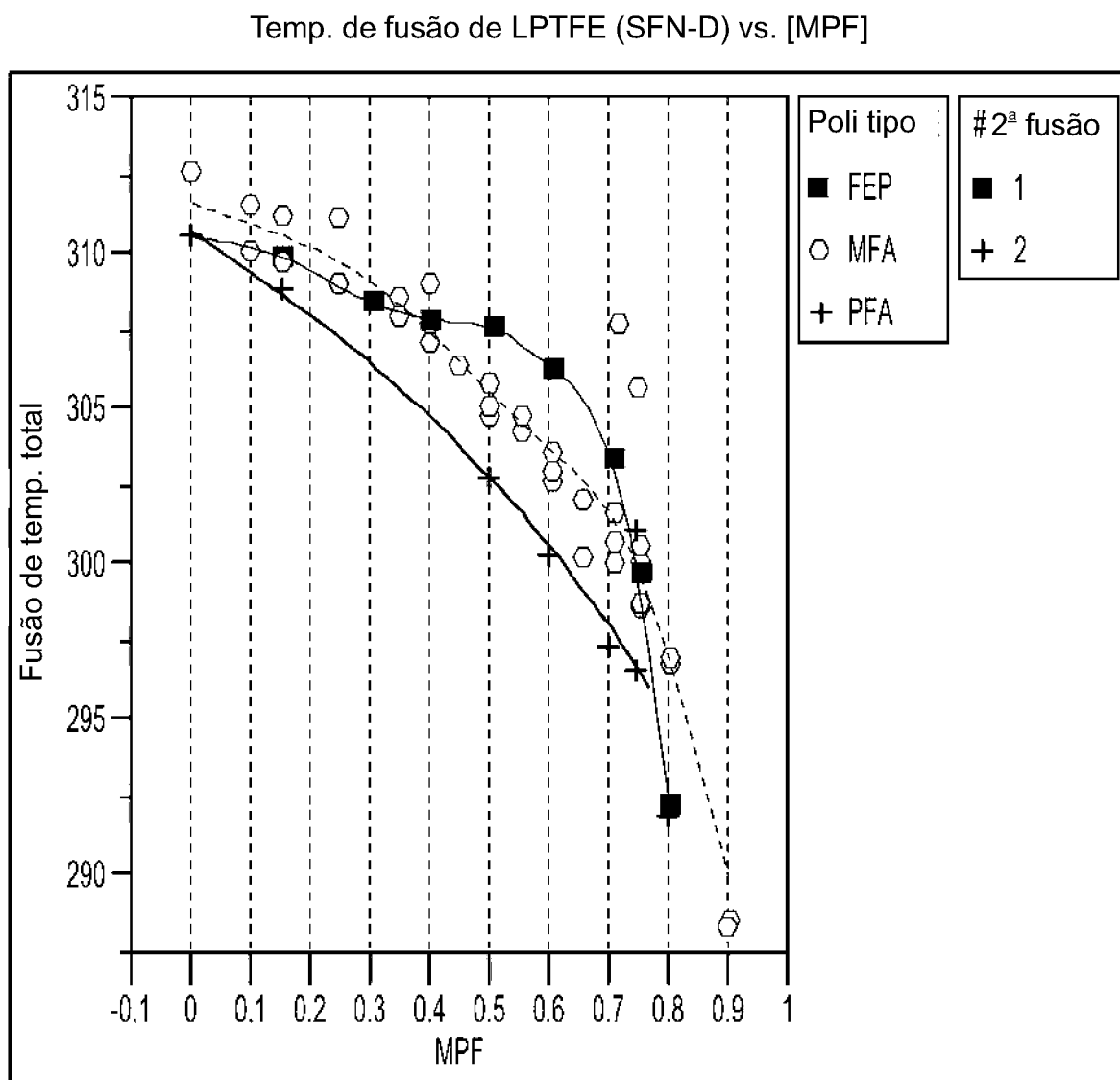


FIG. 32

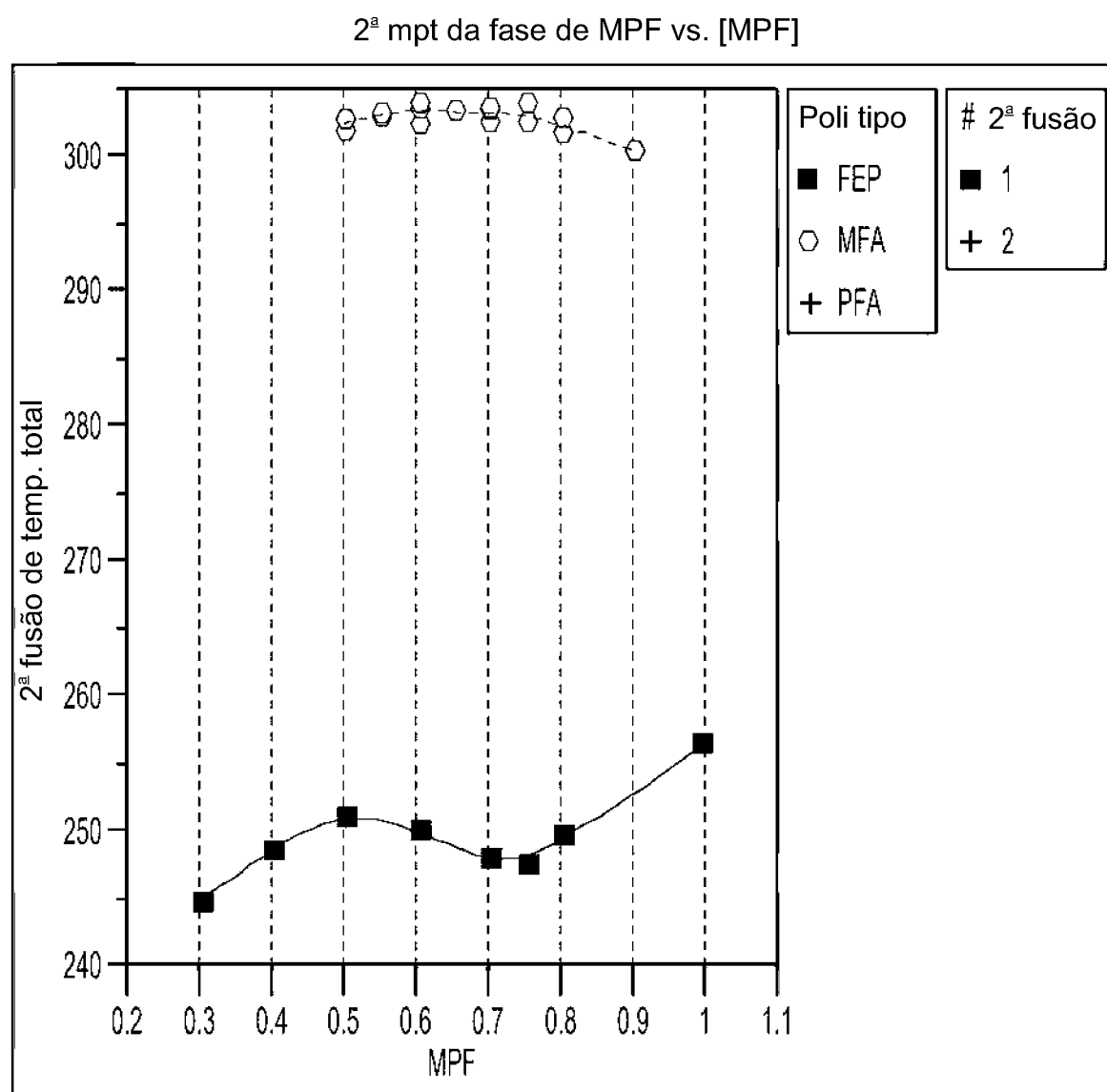


FIG. 33

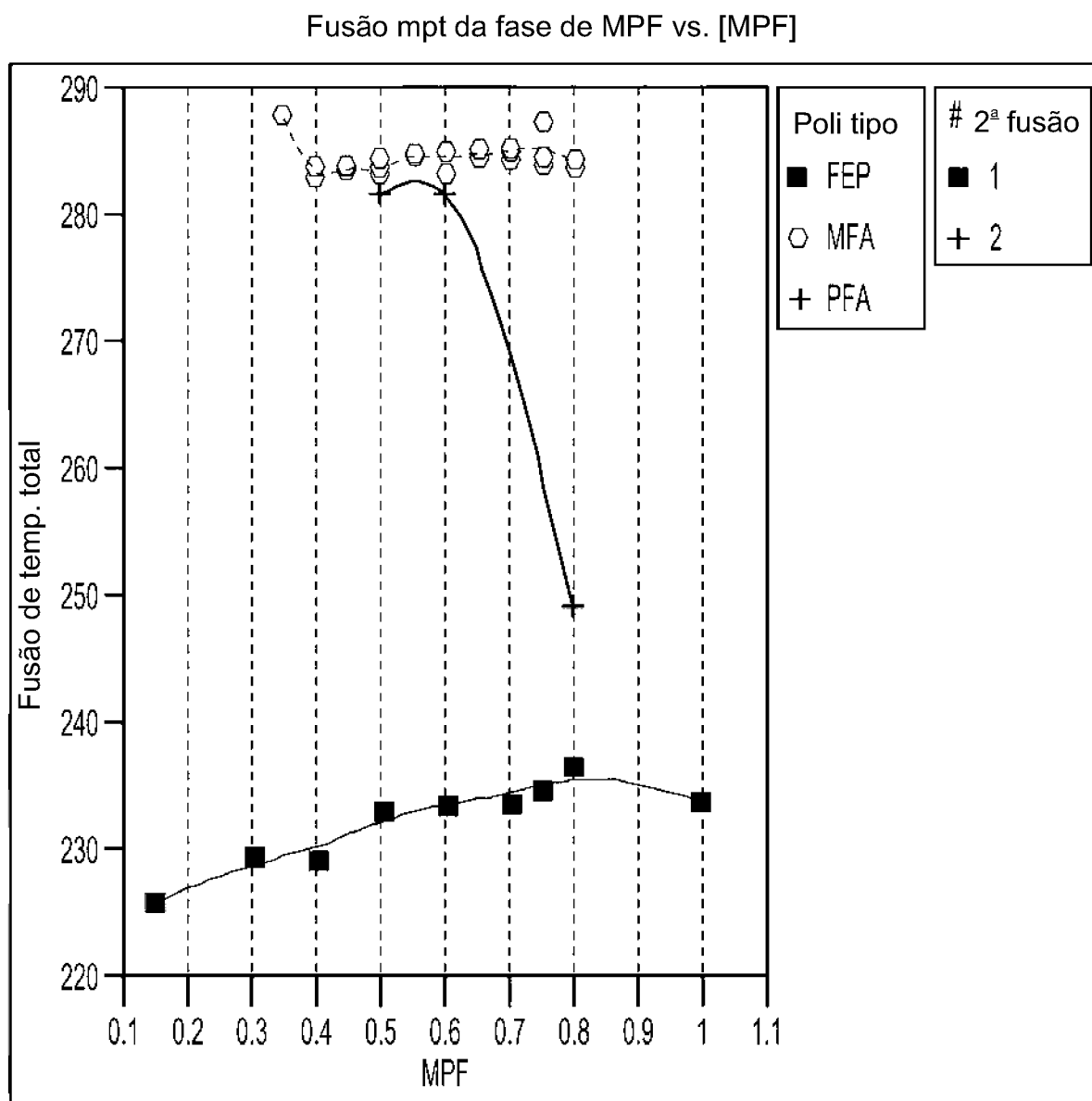


FIG. 34

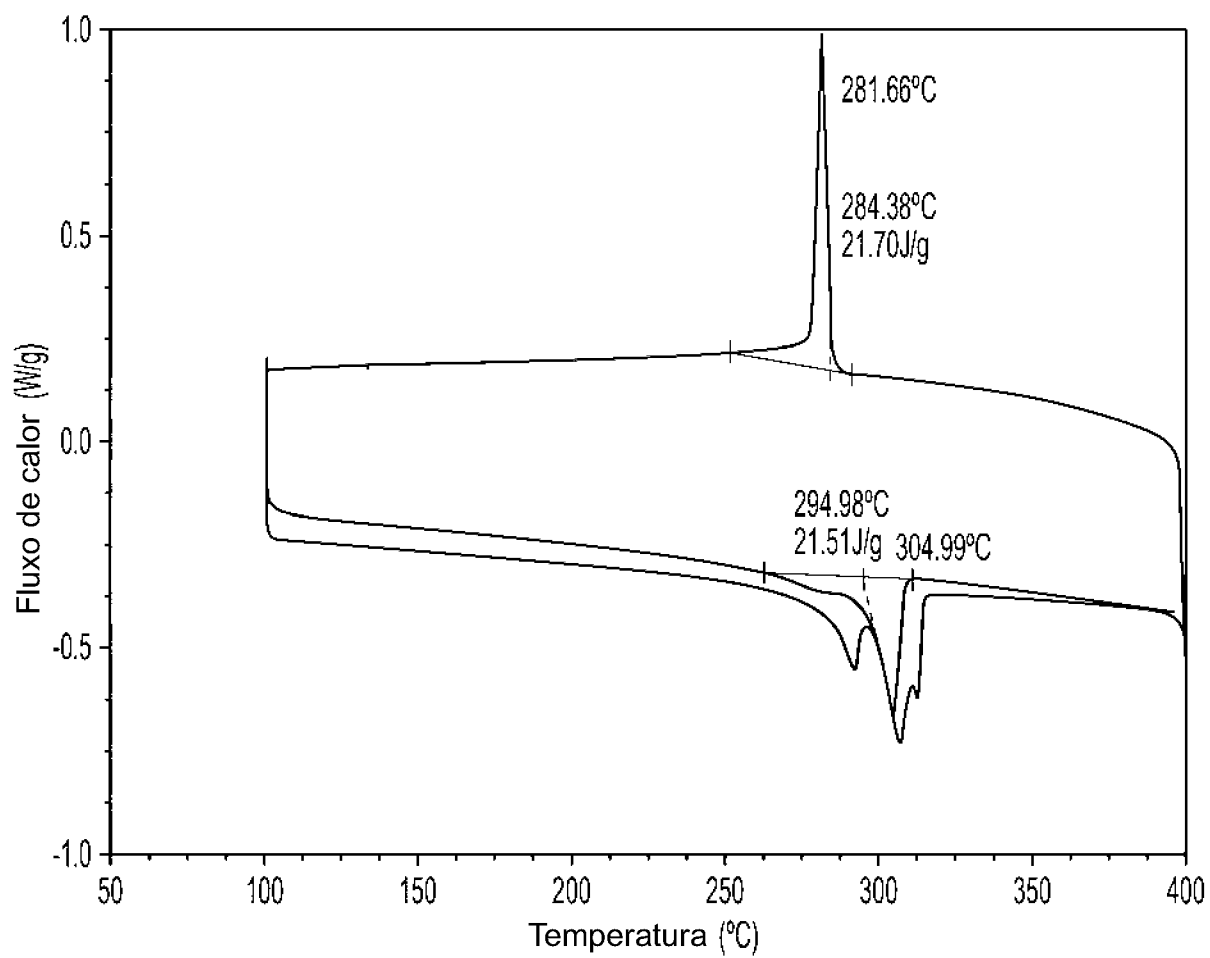


FIG. 35

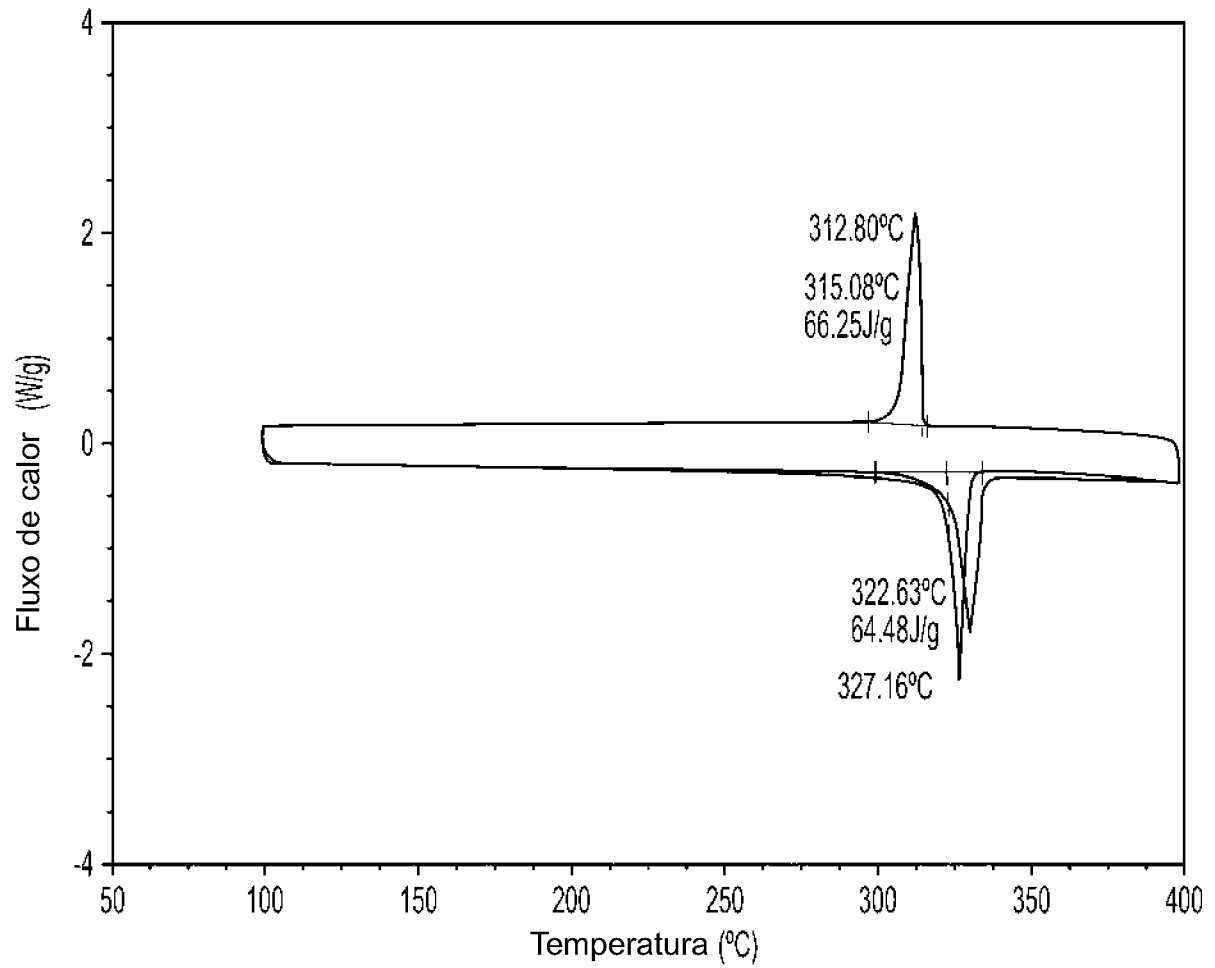


FIG. 36

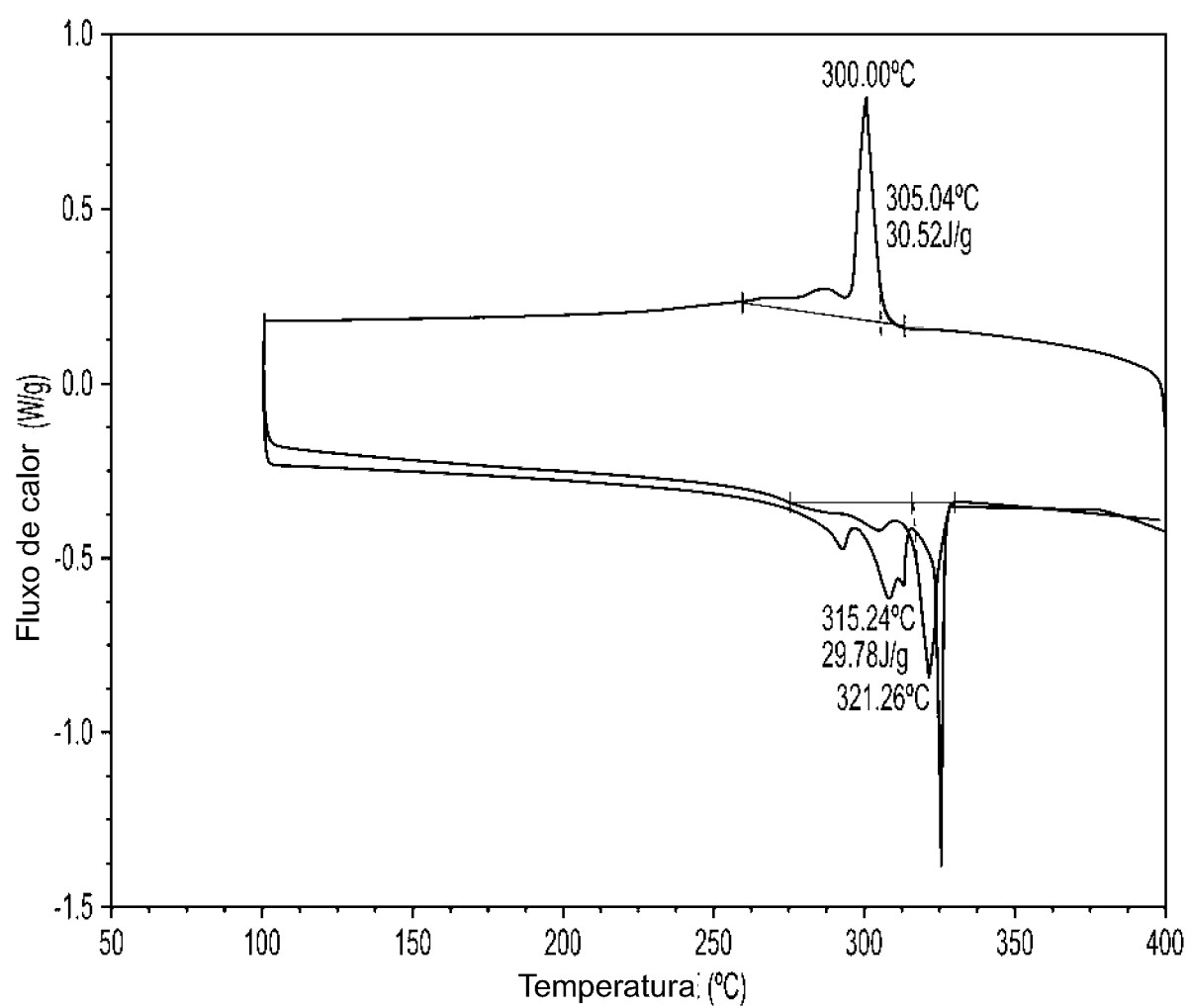


FIG. 37

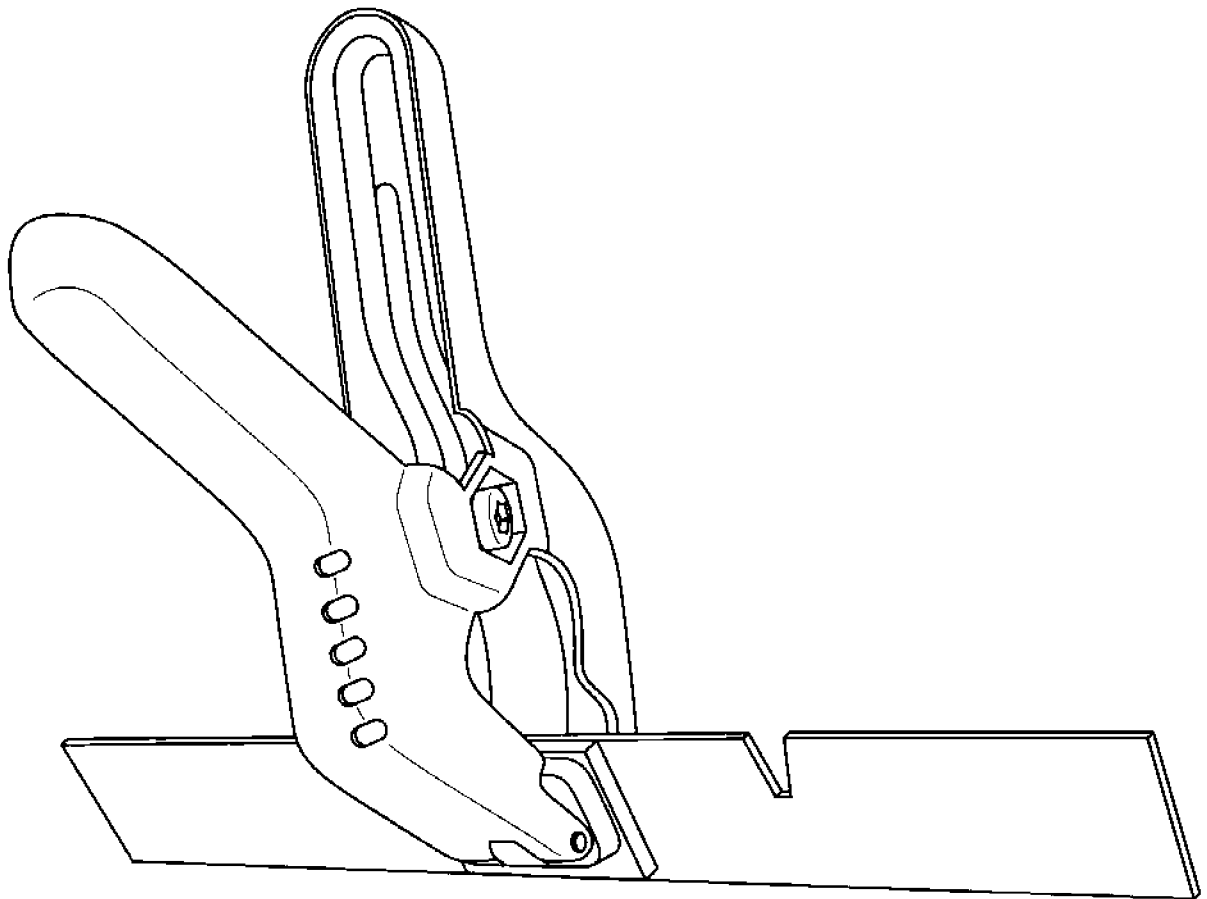


FIG. 38

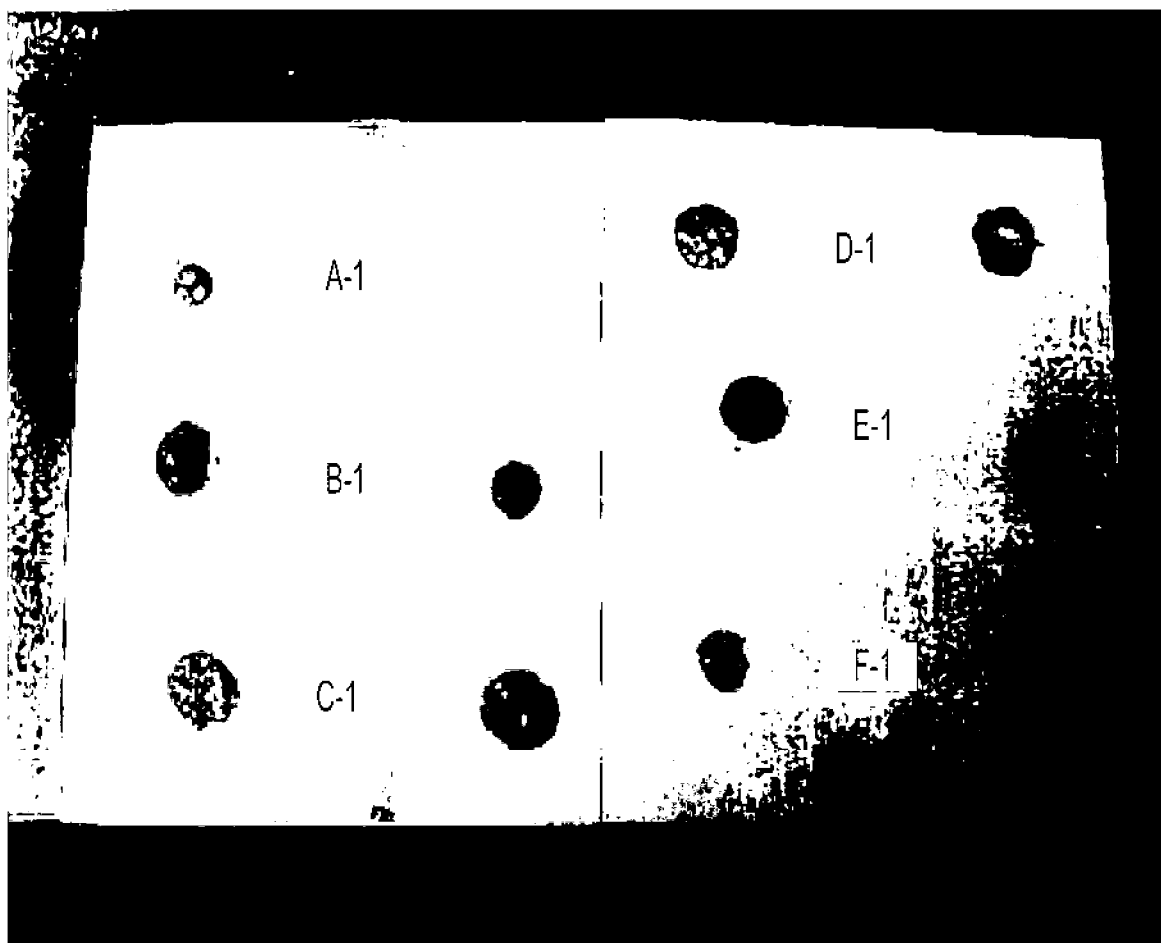


FIG. 39

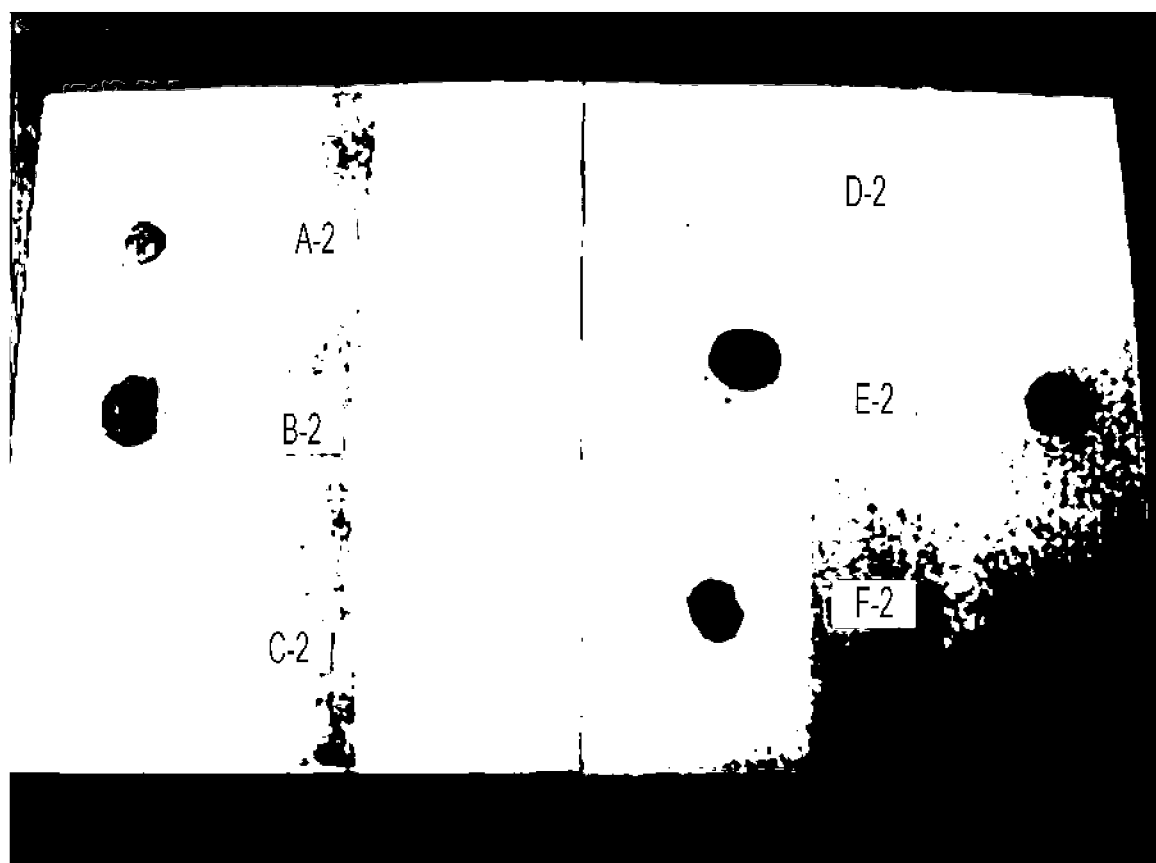


FIG. 40

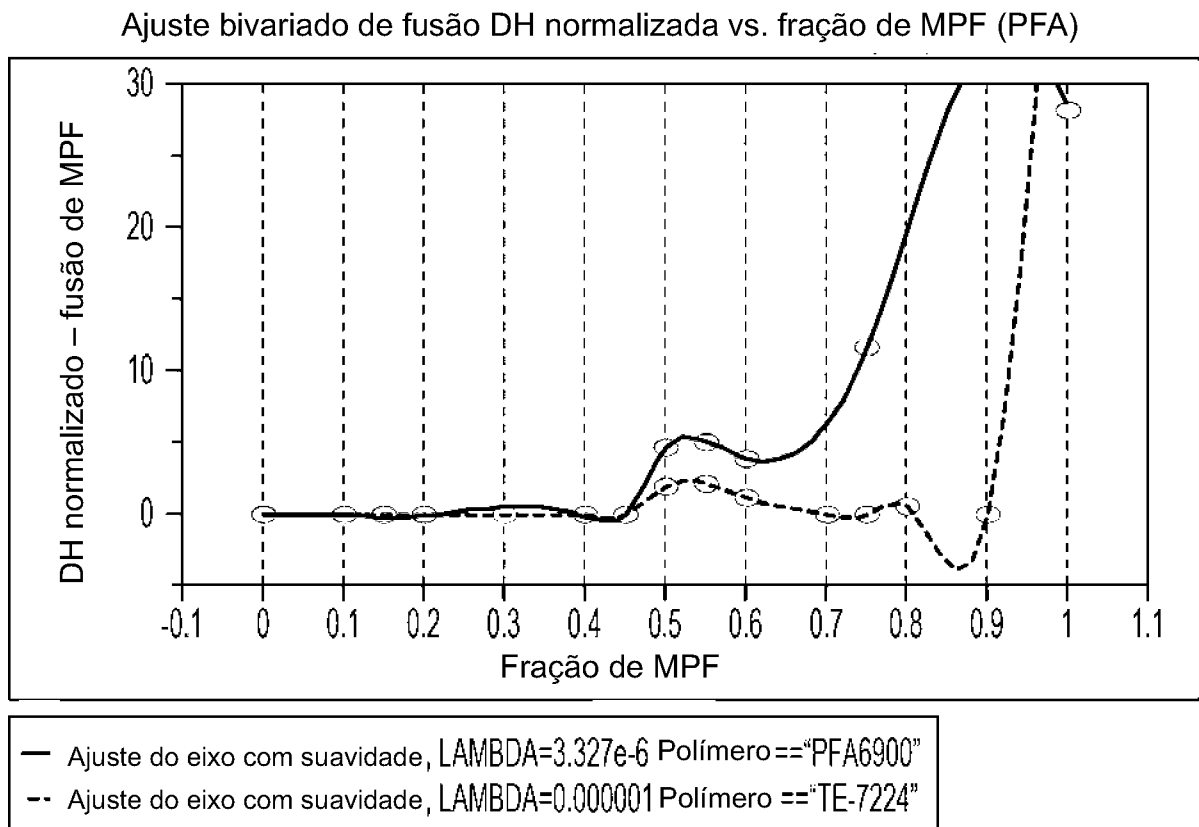


FIG. 41

Ajuste bivariado do ângulo de contato vs. fração de MPF (PFA)

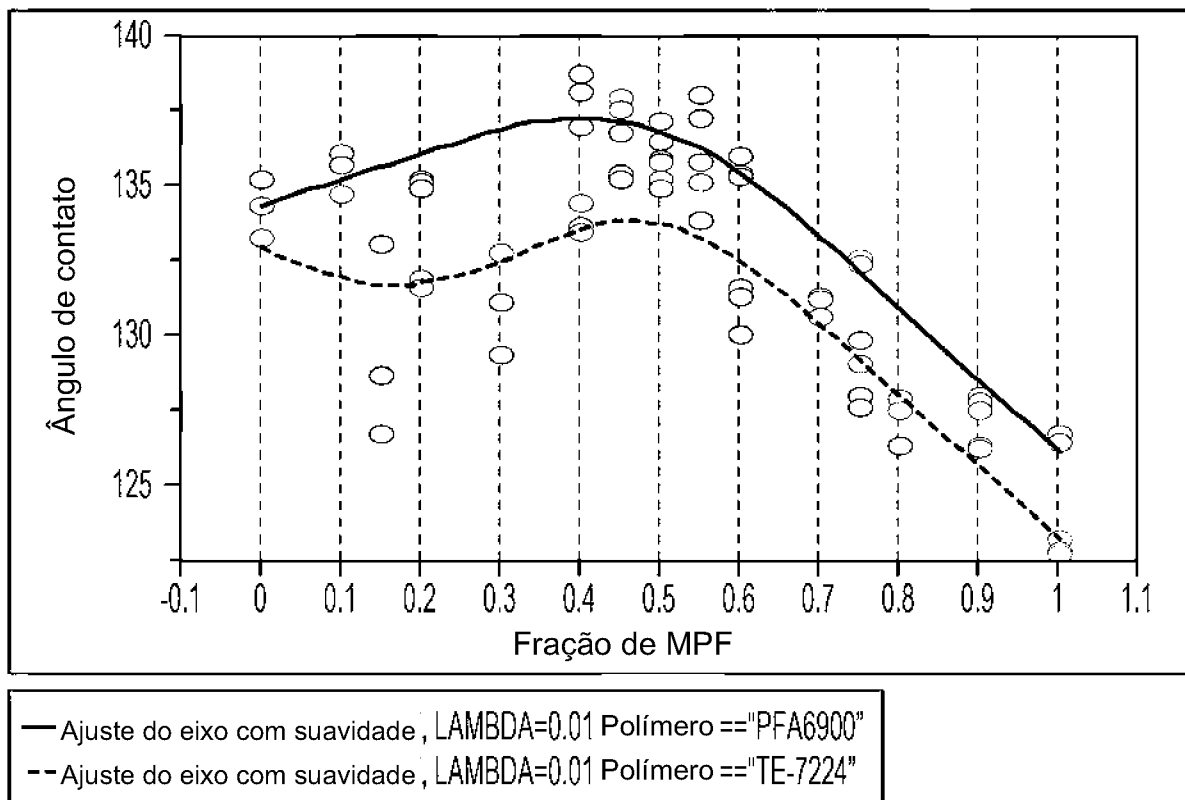


FIG. 42

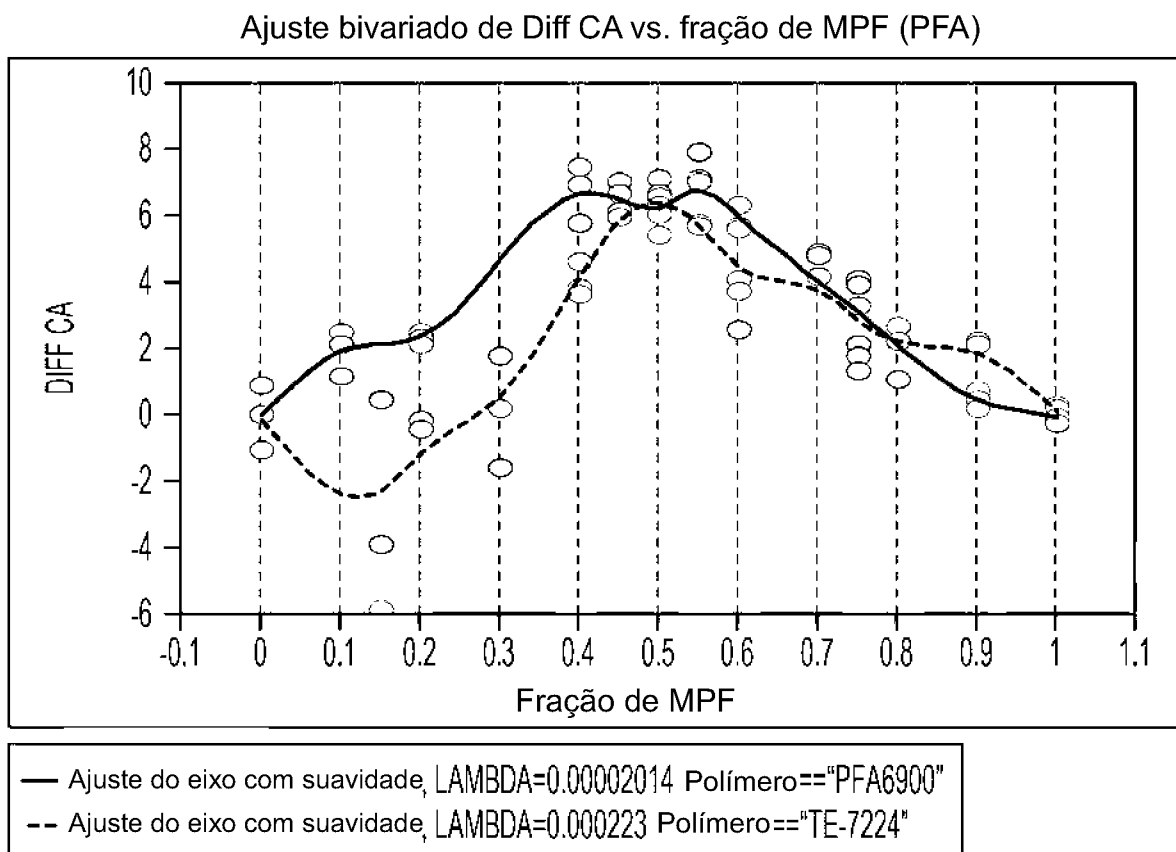


FIG. 43

Ajuste bivariado de ácido em escala 0-1 vs. fração de MPF (PFA)

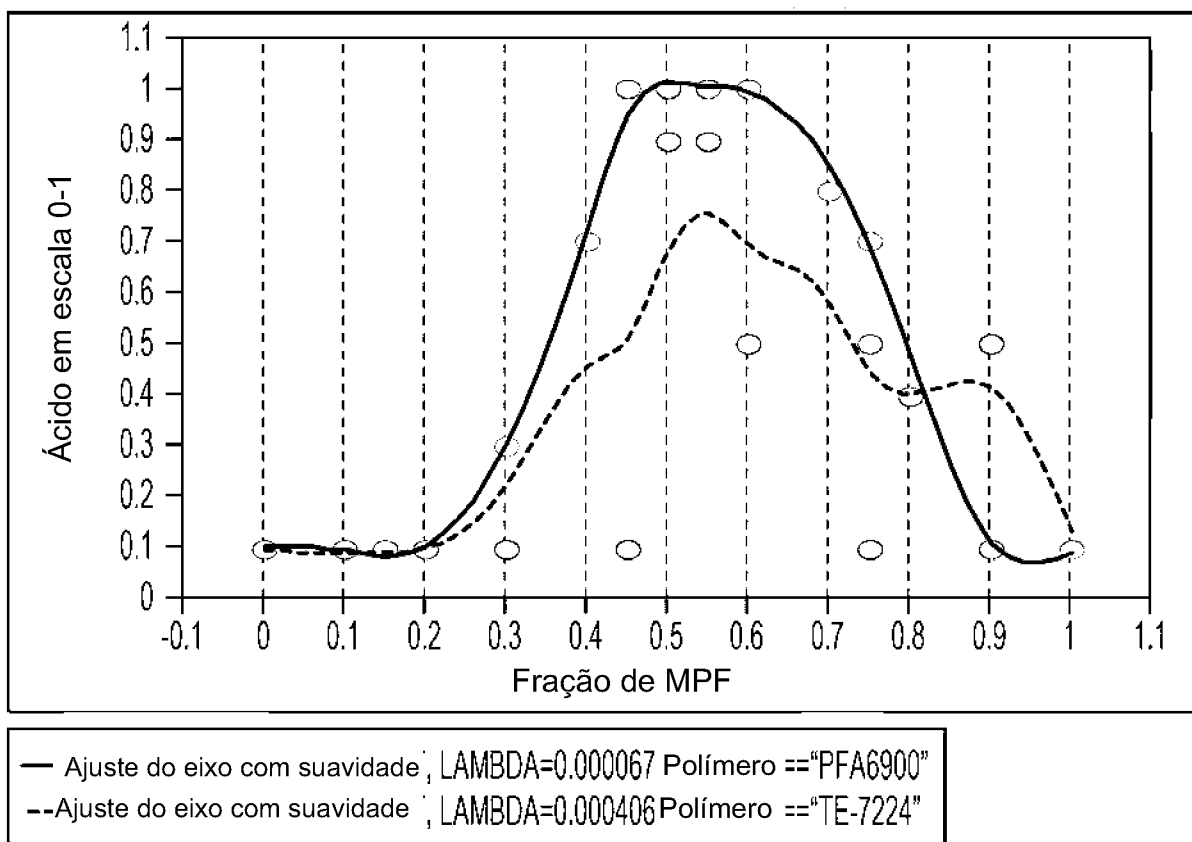


FIG. 44

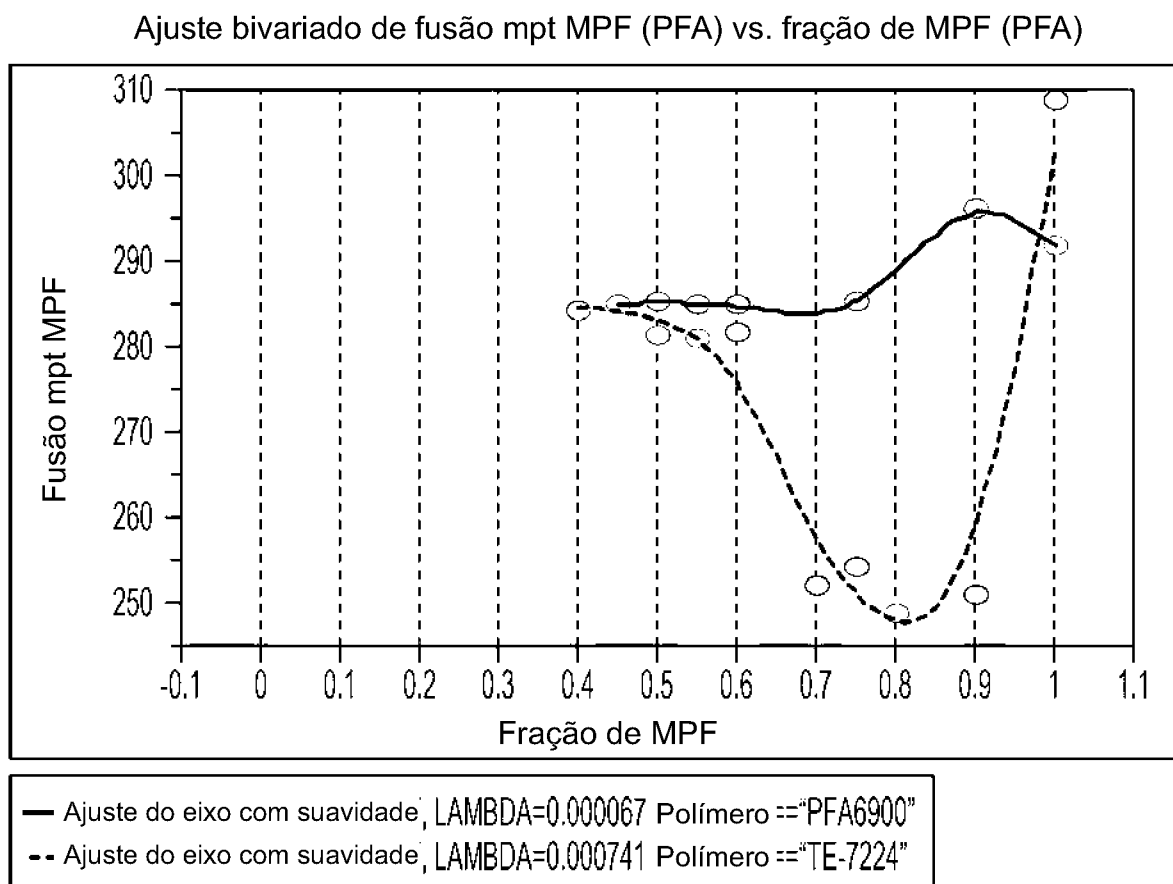


FIG. 45

Ajuste bivariado de 2ª fusão mpt MPF (PFA) vs. fração de MPF (PFA)

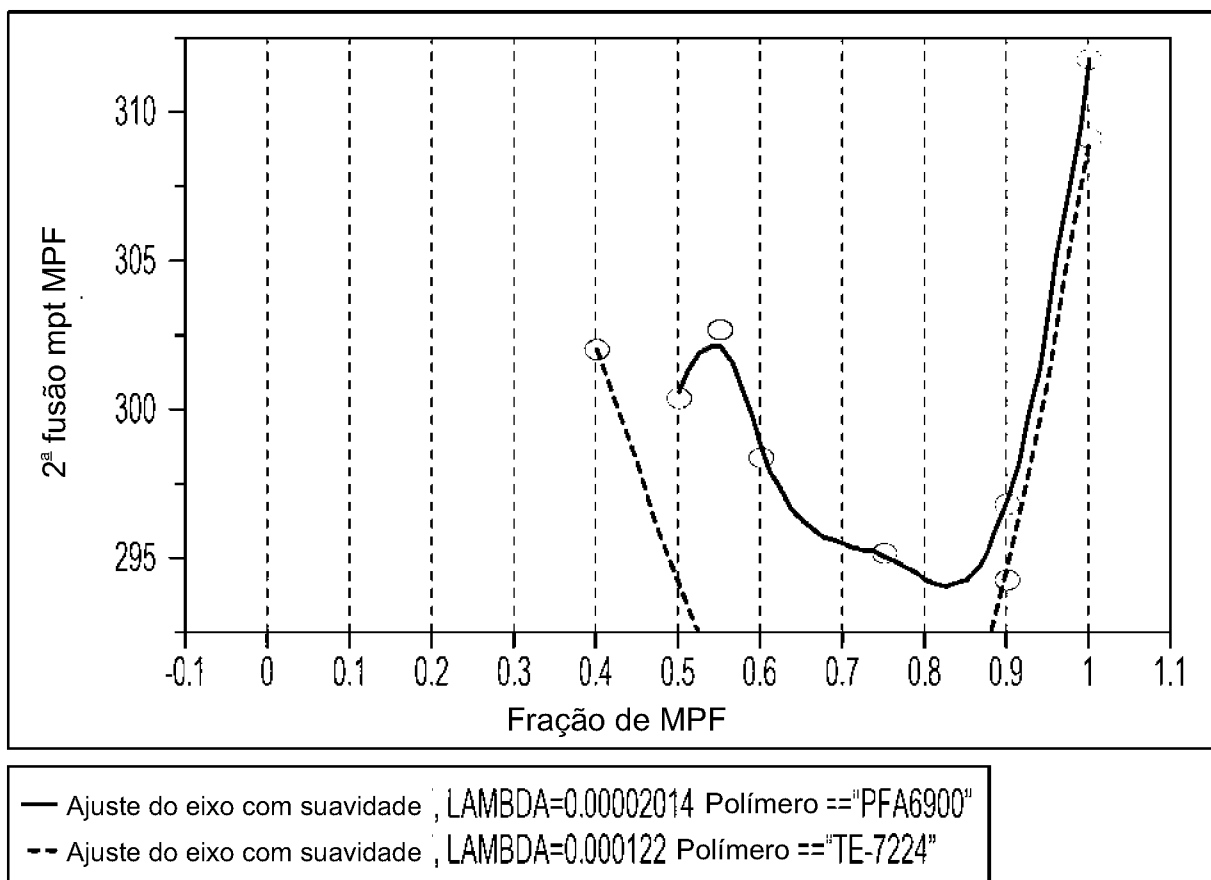


FIG. 46

Diagrama de contorno para o ácido em escala 0-1 para o MPF (PFA)

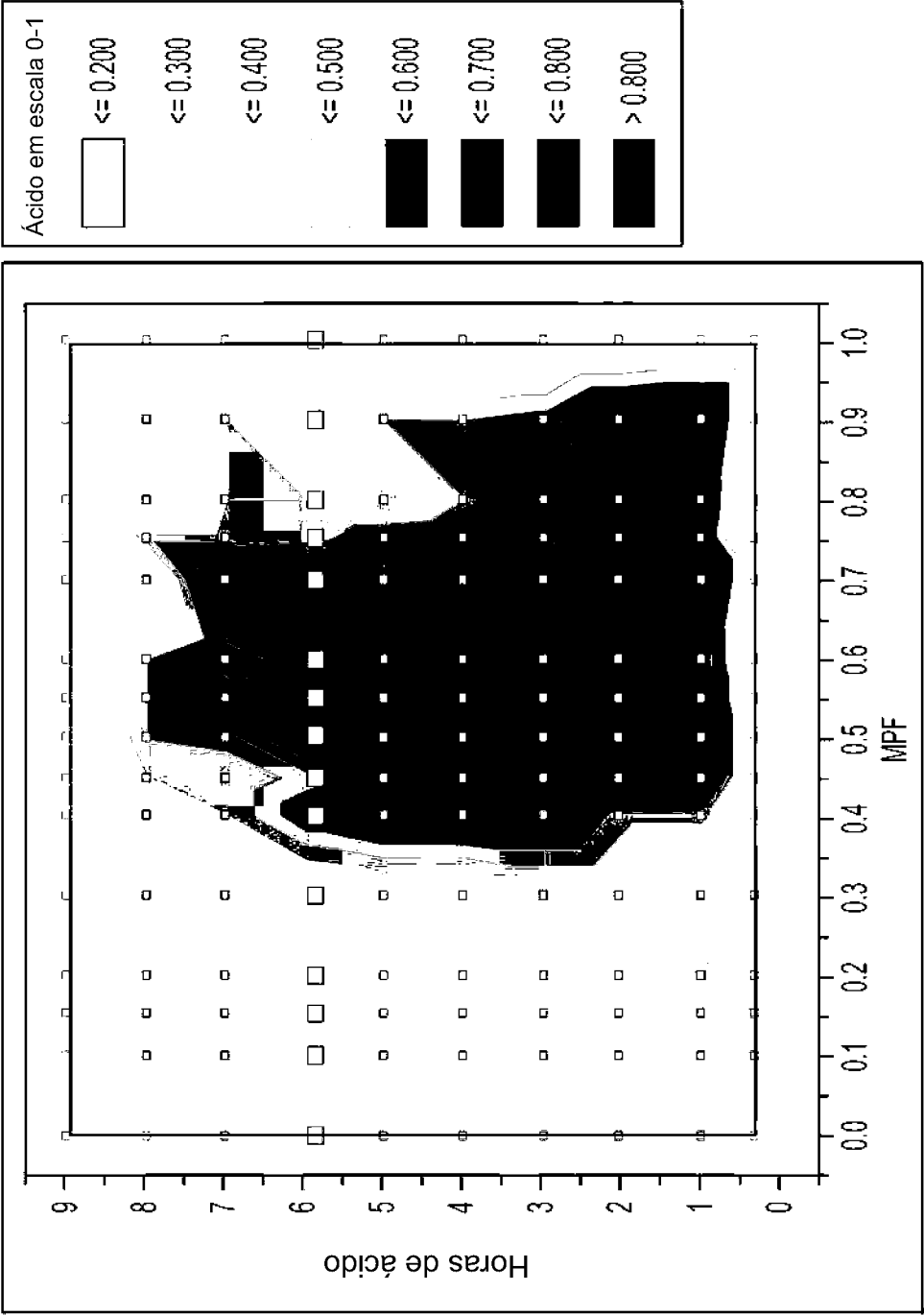


FIG.47

Ajuste bivariado de fusão DH normalizada MPF (FEP) vs. fração de MPF (FEP)

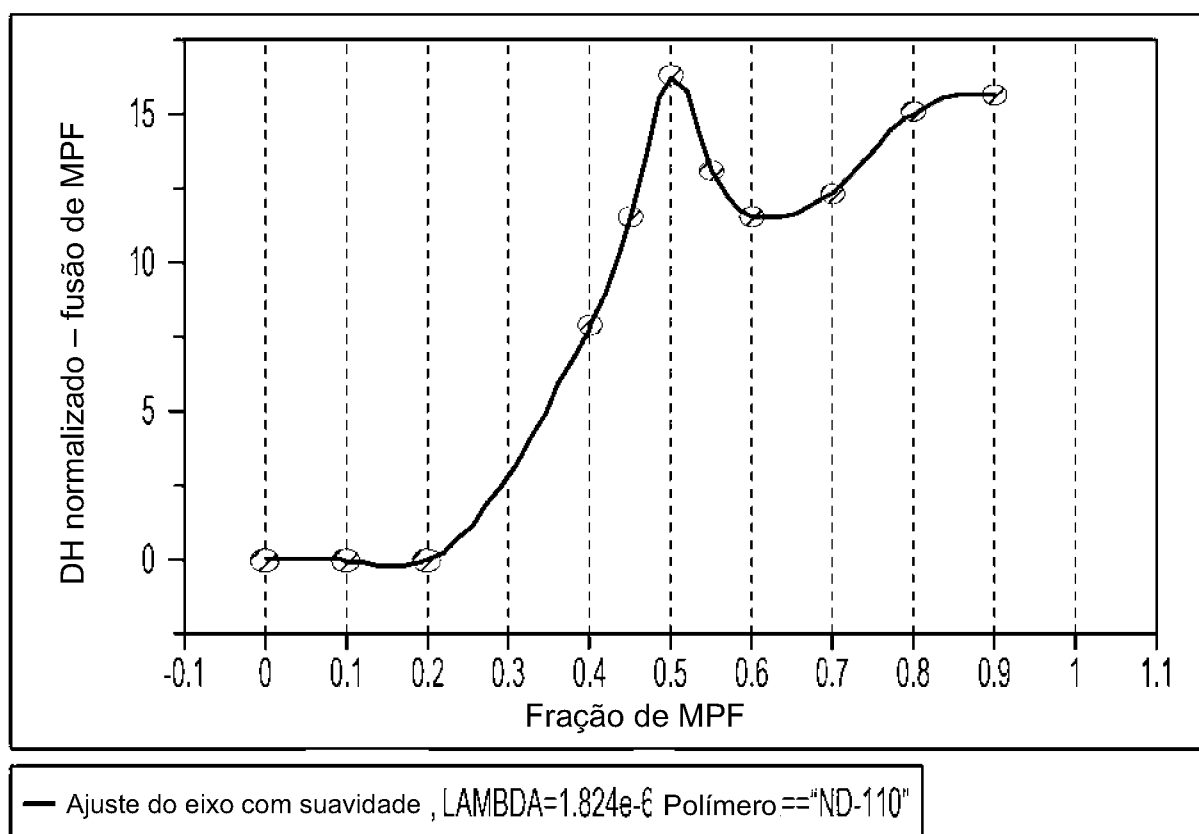


FIG. 48

Ajuste bivariado do ângulo de contato vs. fração de MPF (FEP)

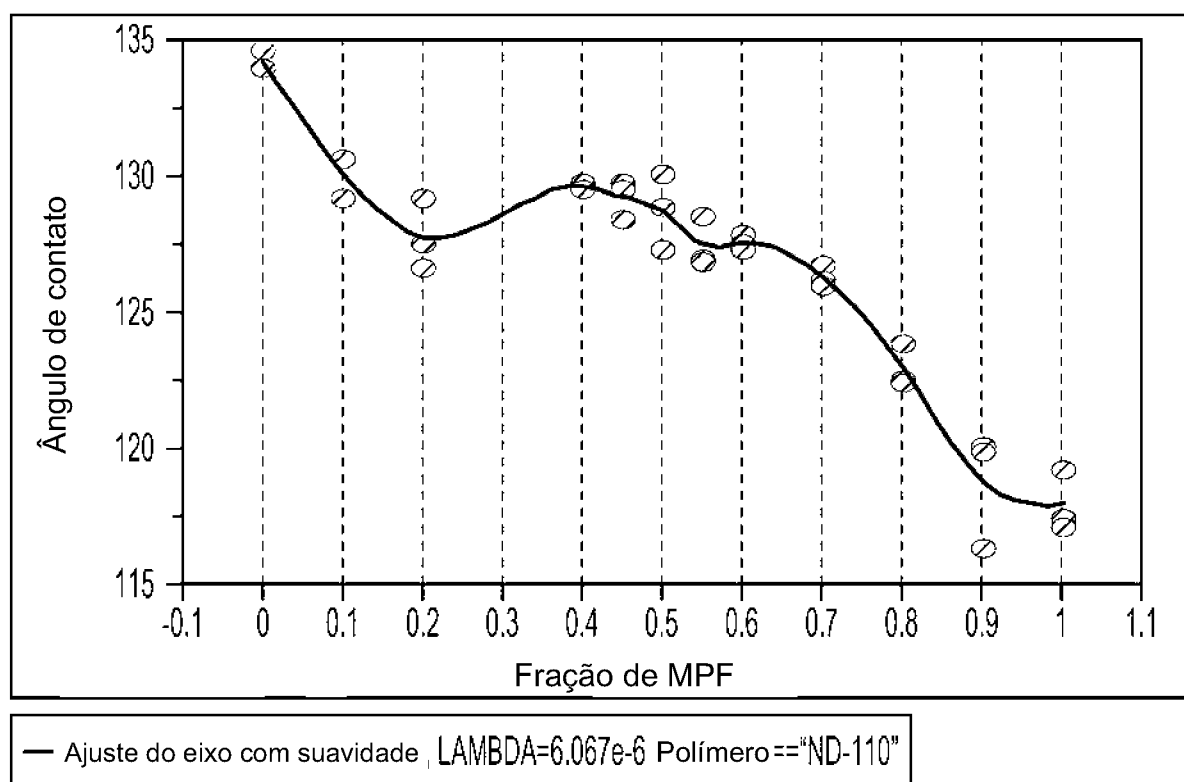


FIG. 49

Ajuste bivariado de Diff CA vs. fração de MPF (FEP)

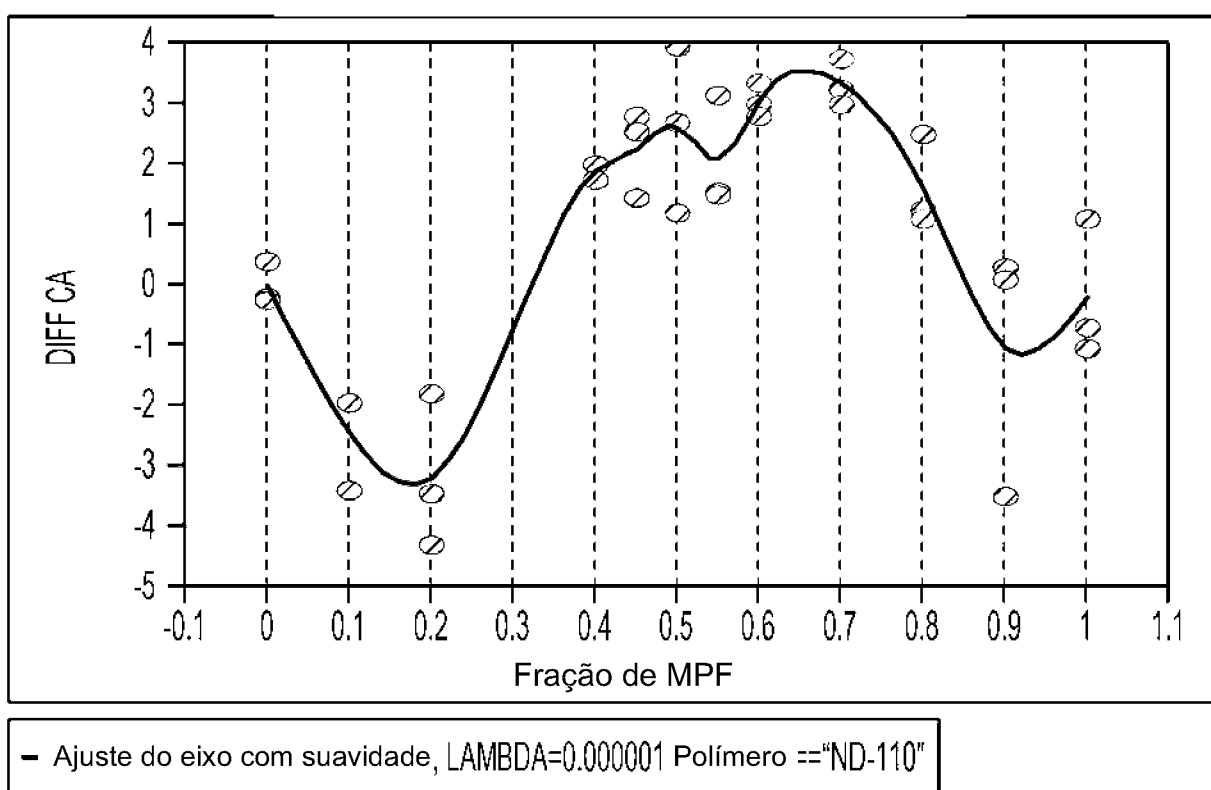


FIG. 50

Ajuste bivariado de ácido em escala 0-1 vs. fração de MPF (FEP)

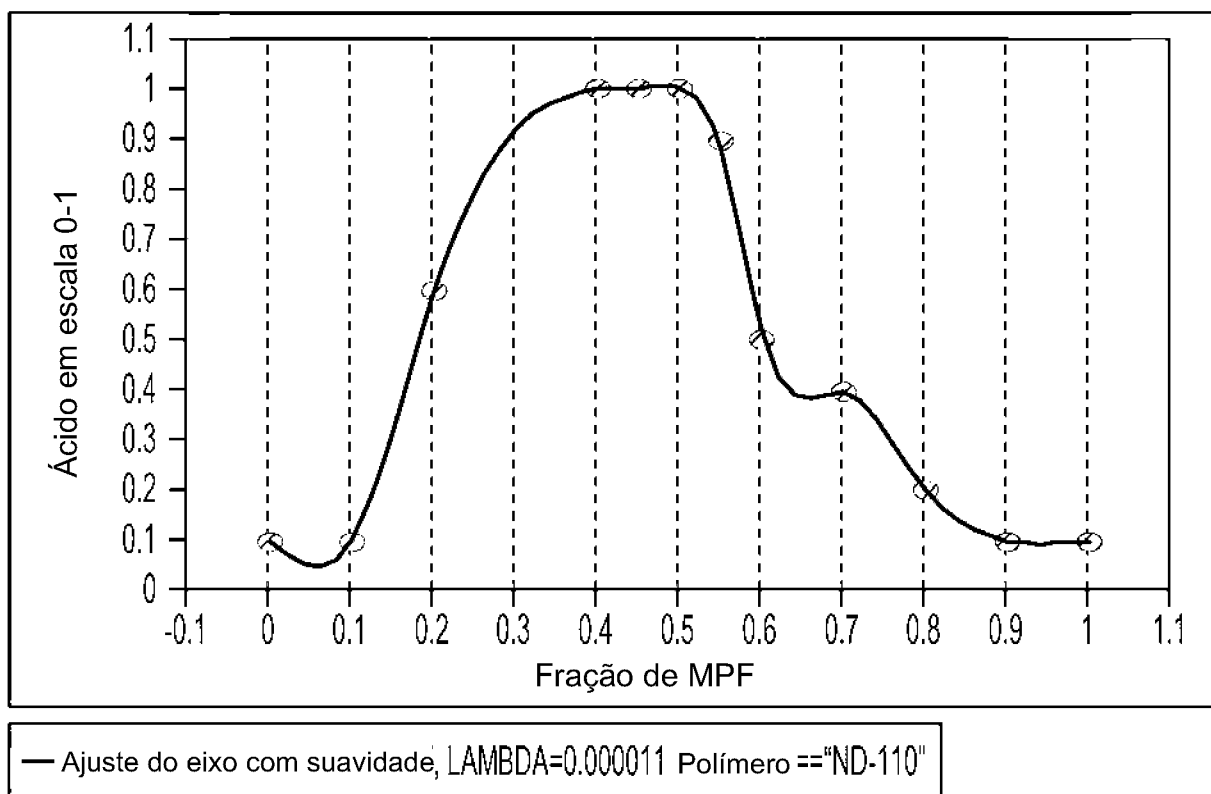


FIG. 51

Ajuste bivariado de fusão mpt MPF (FEP) vs. fração de MPF (FEP)

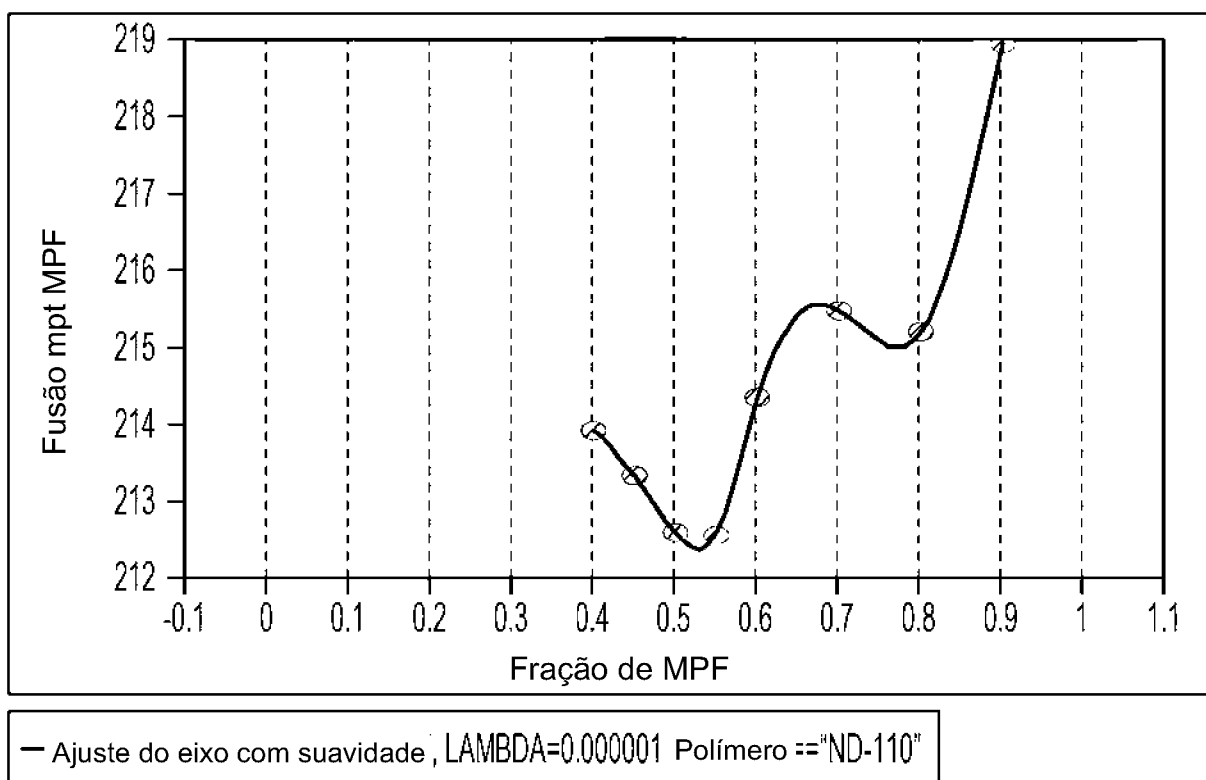


FIG. 52

Ajuste bivariado de 2ª fusão mpt MPF (FEP) vs. fração de MPF (FEP)

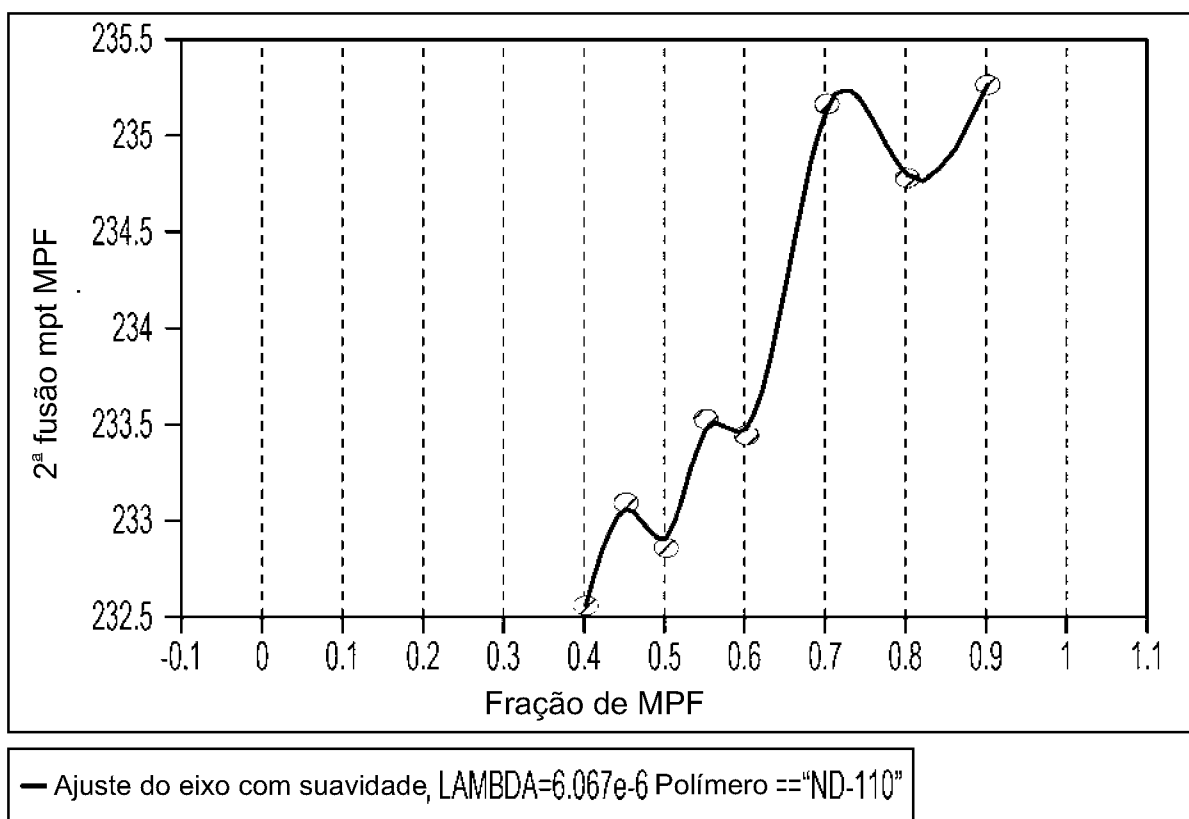


FIG. 53

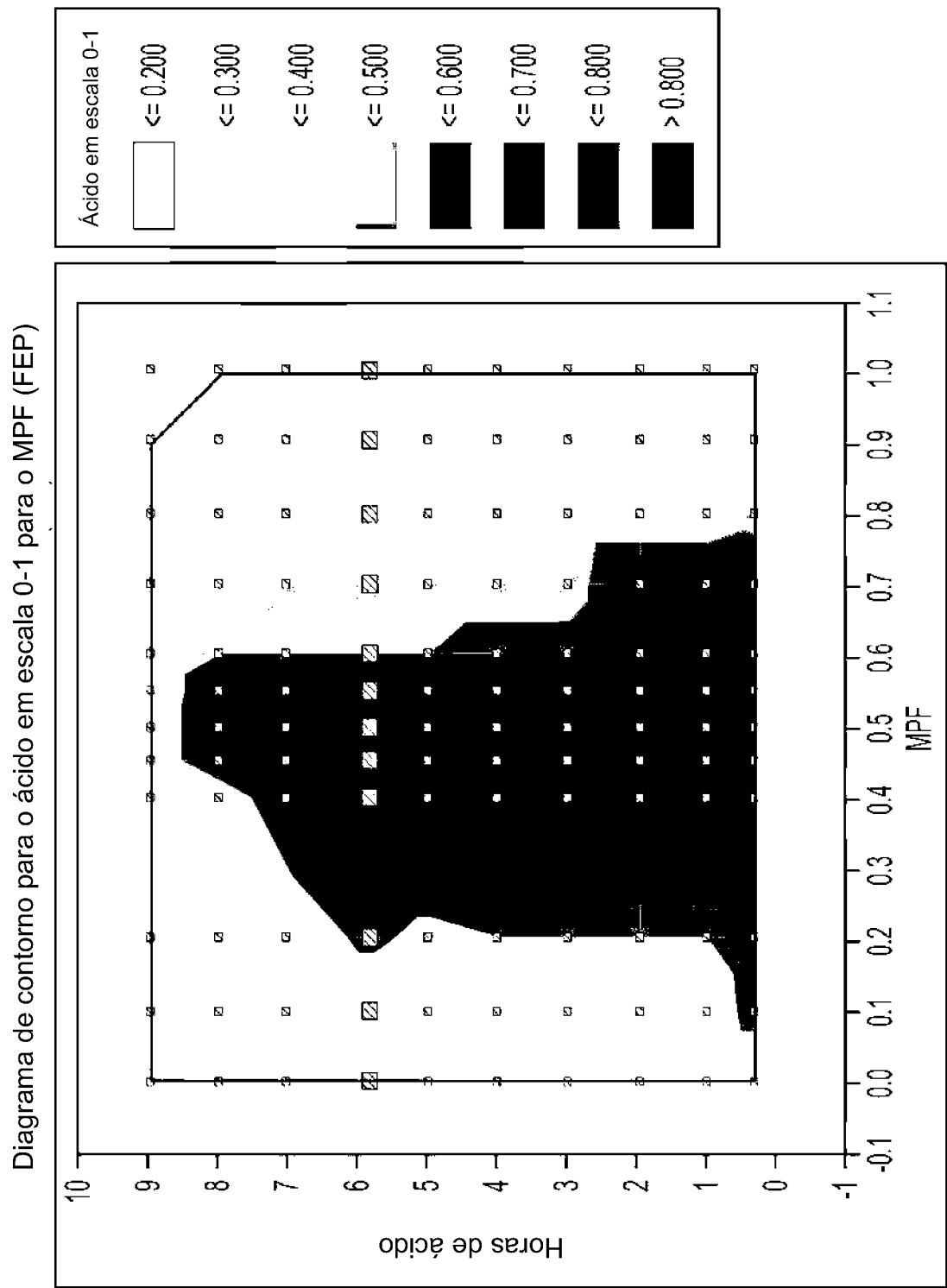


FIG. 54

Ajuste bivariado de fusão DH normalizada MPF (MFA) vs. fração de MPF (MFA)

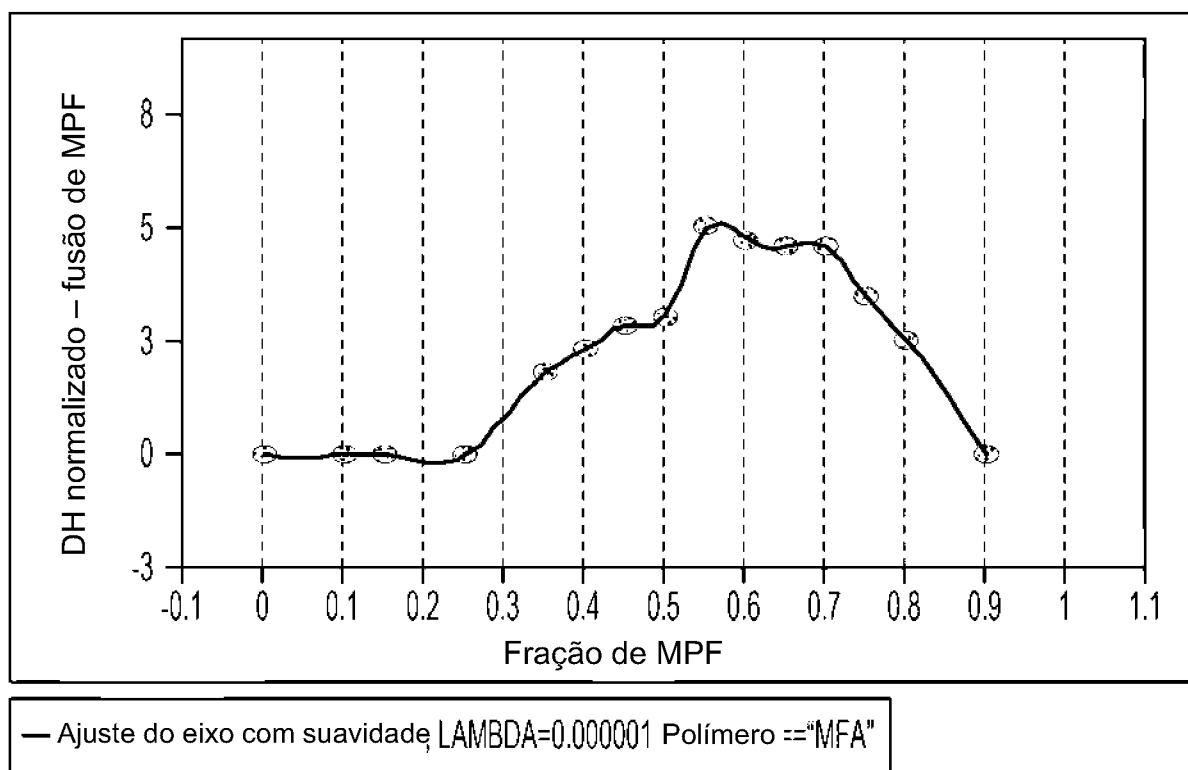


FIG. 55

Ajuste bivariado do ângulo de contato vs. fração de MPF (MFA)

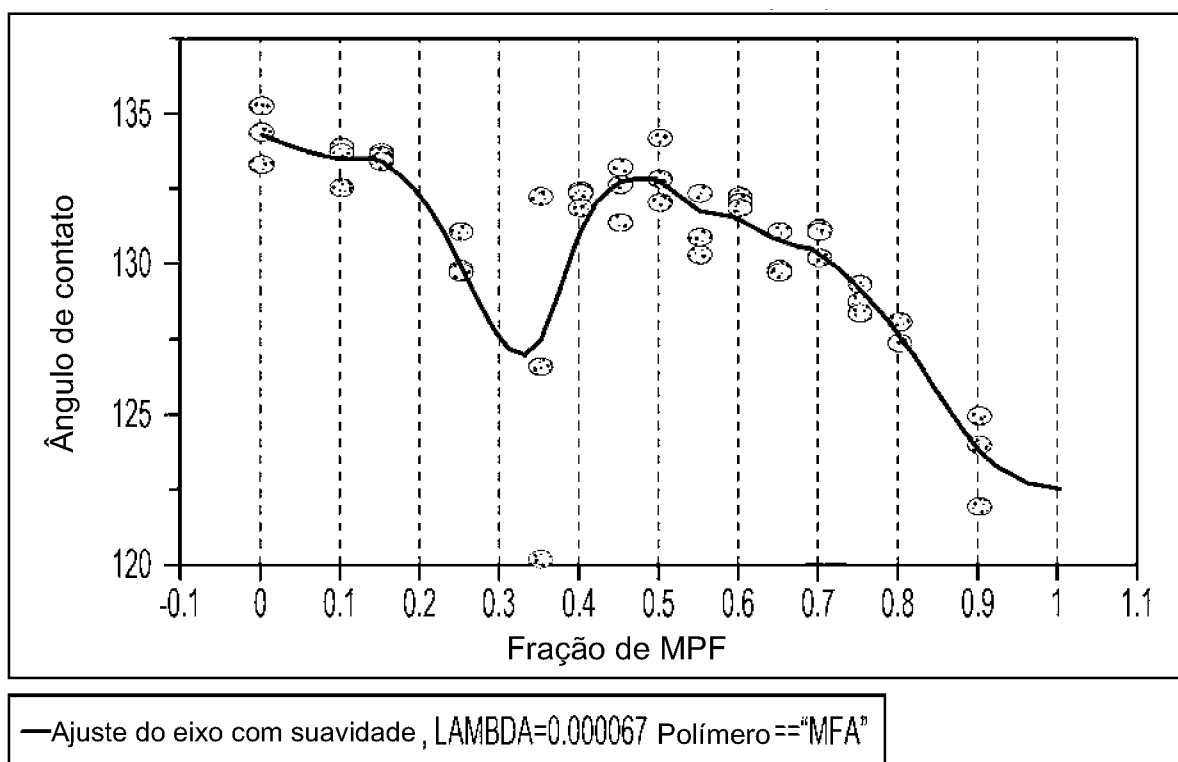


FIG. 56

Ajuste bivariado de Diff CA vs. fração de MPF (MFA)

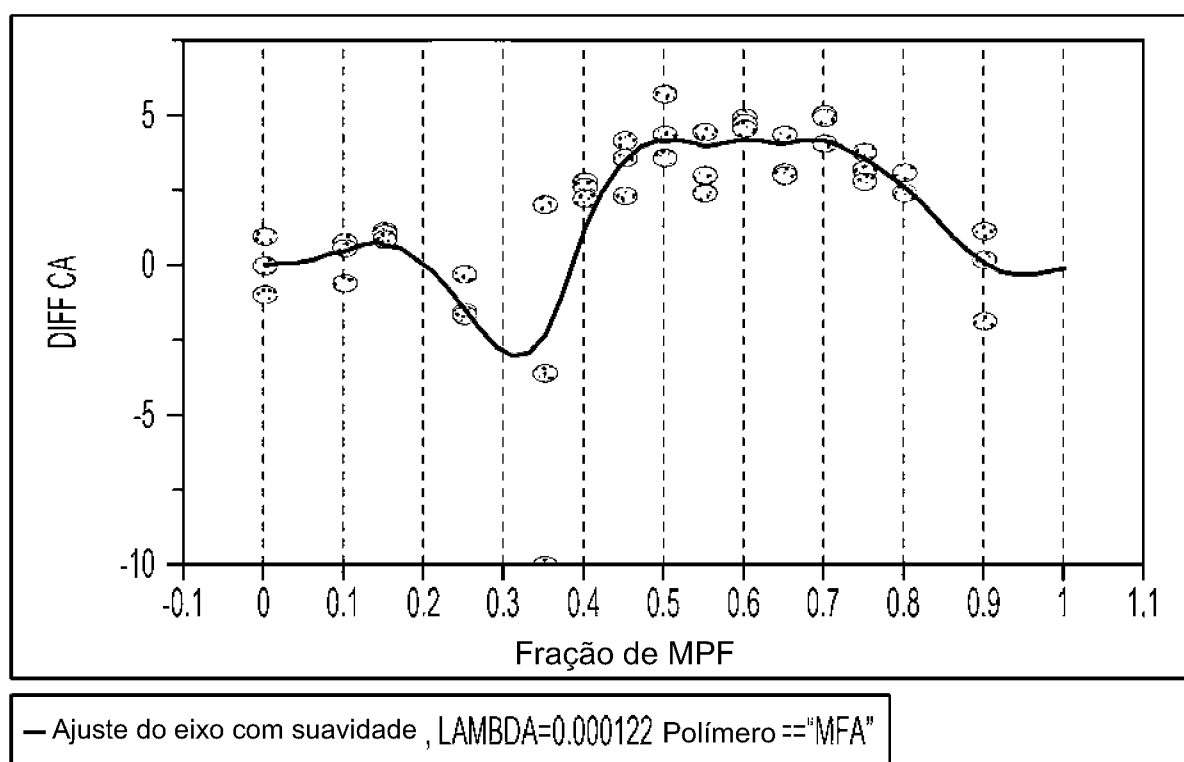


FIG. 57

Ajuste bivariado de ácido em escala 0-1 vs. fração de MPF (MFA)

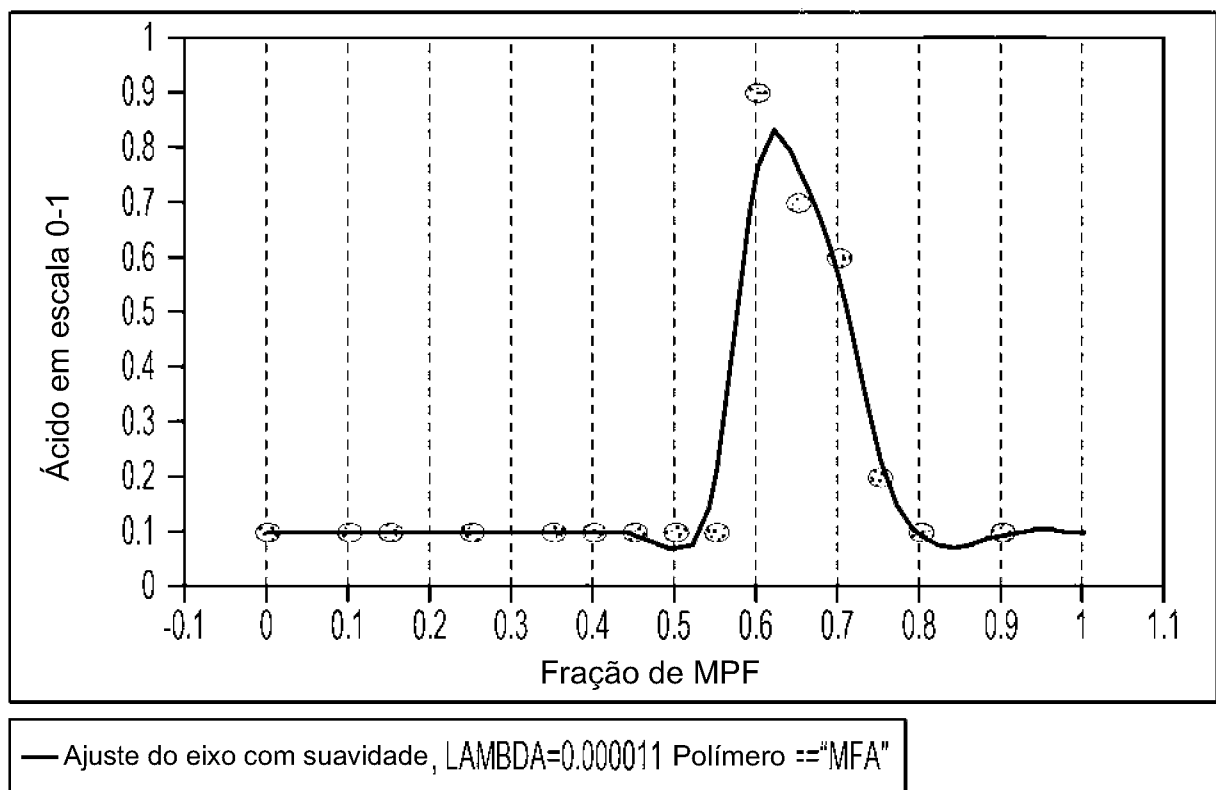


FIG. 58

Ajuste bivariado de fusão mpt MPF (MFA) vs. fração de MPF (MFA)

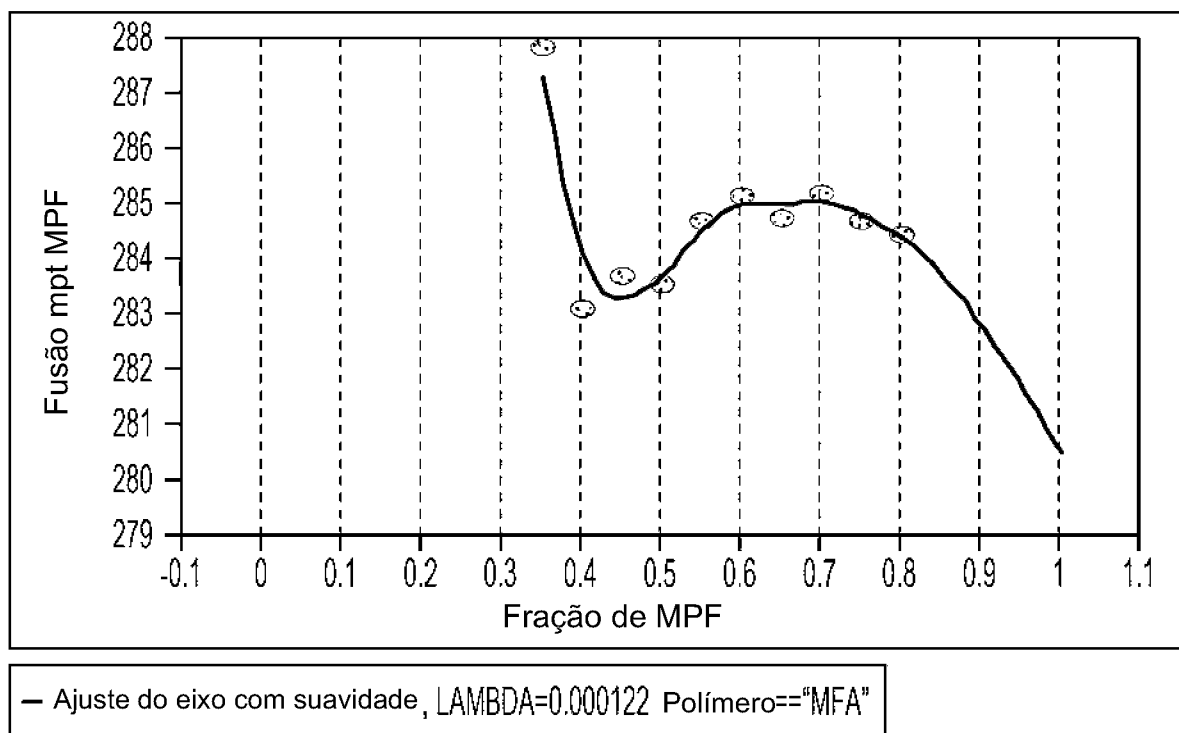


FIG. 59

Ajuste bivariado de 2ª fusão mpt MPF (MFA) vs. fração de MPF (MFA)

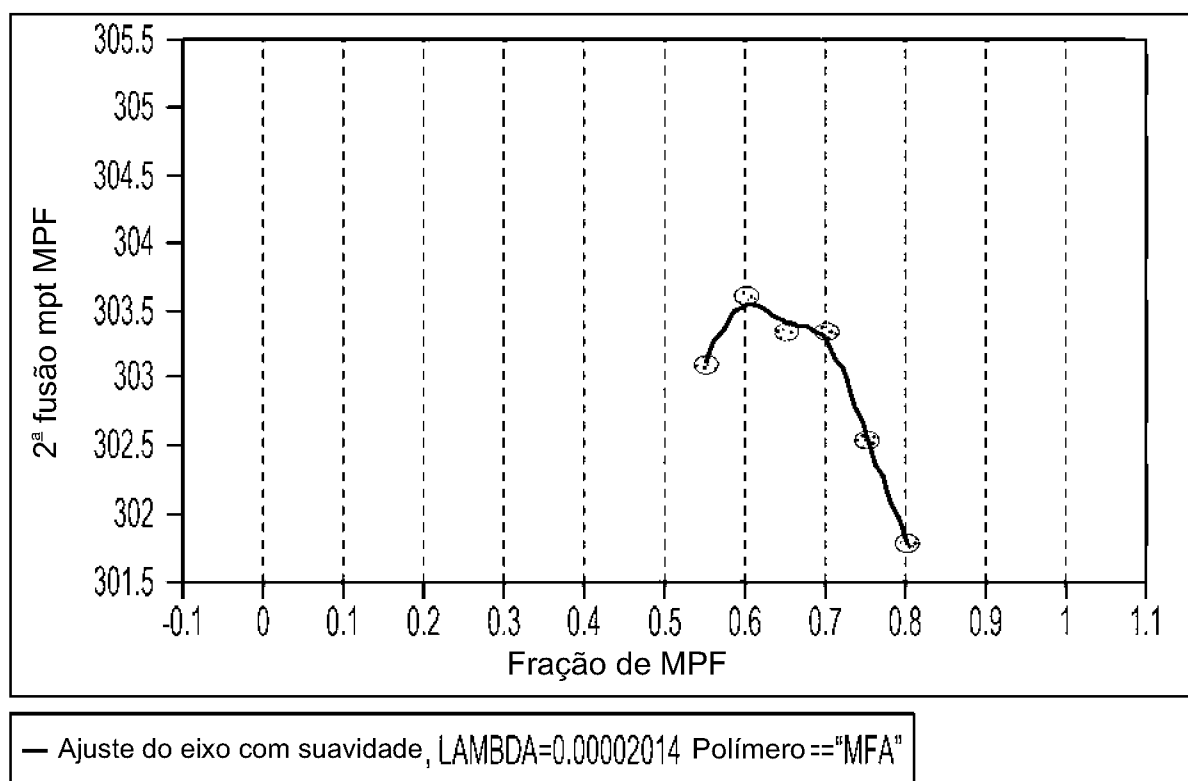


FIG. 60

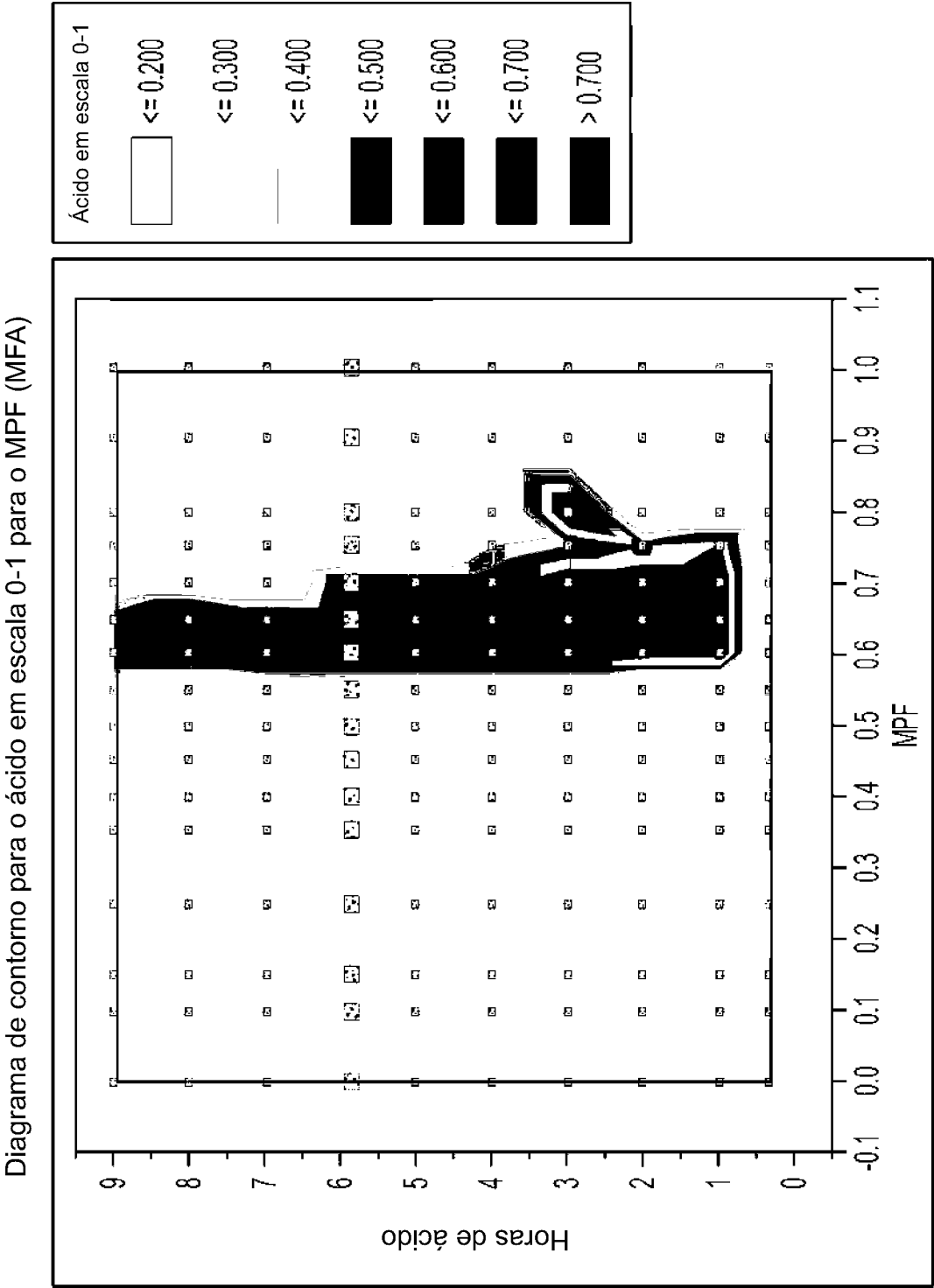


FIG. 61

Ajuste bivariado de fusão de DH 1 vs. fração de MPF (PFA; TE-7224)
com LPTFE (TE 3887N)

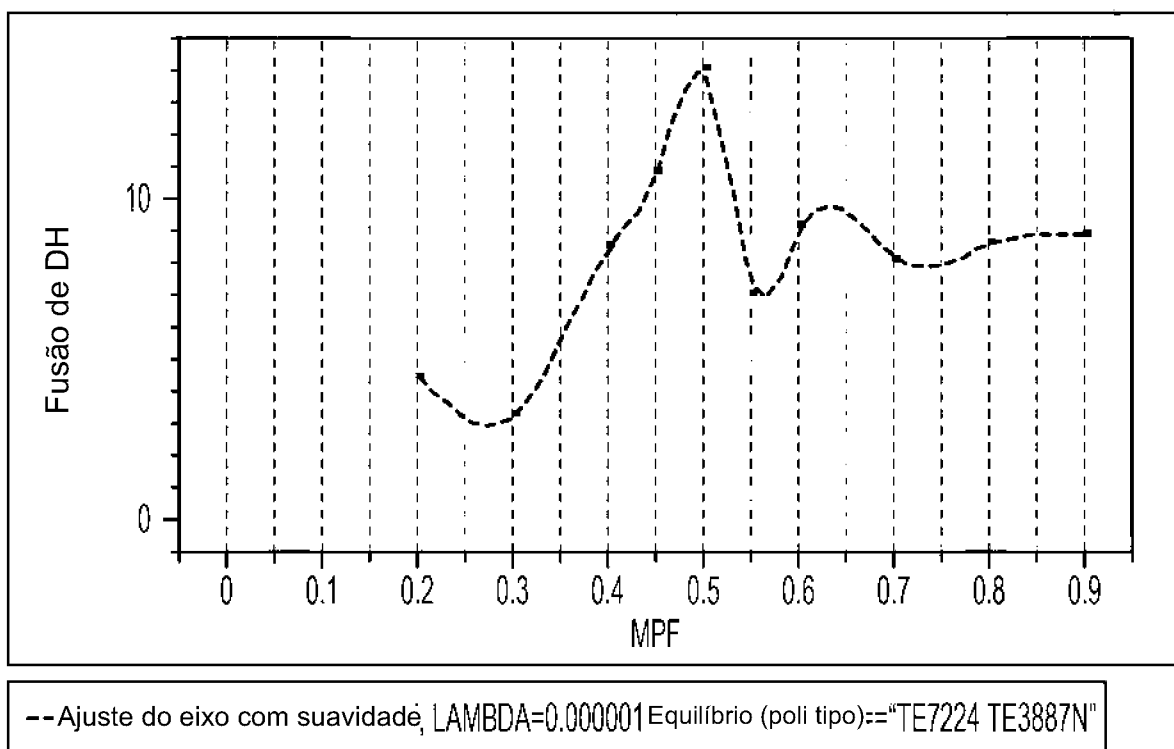


FIG. 62

Ajuste bivariado do ângulo de contato vs. fração de MPF (PFA; TE-7224)
com LPTFE (TE3887N)

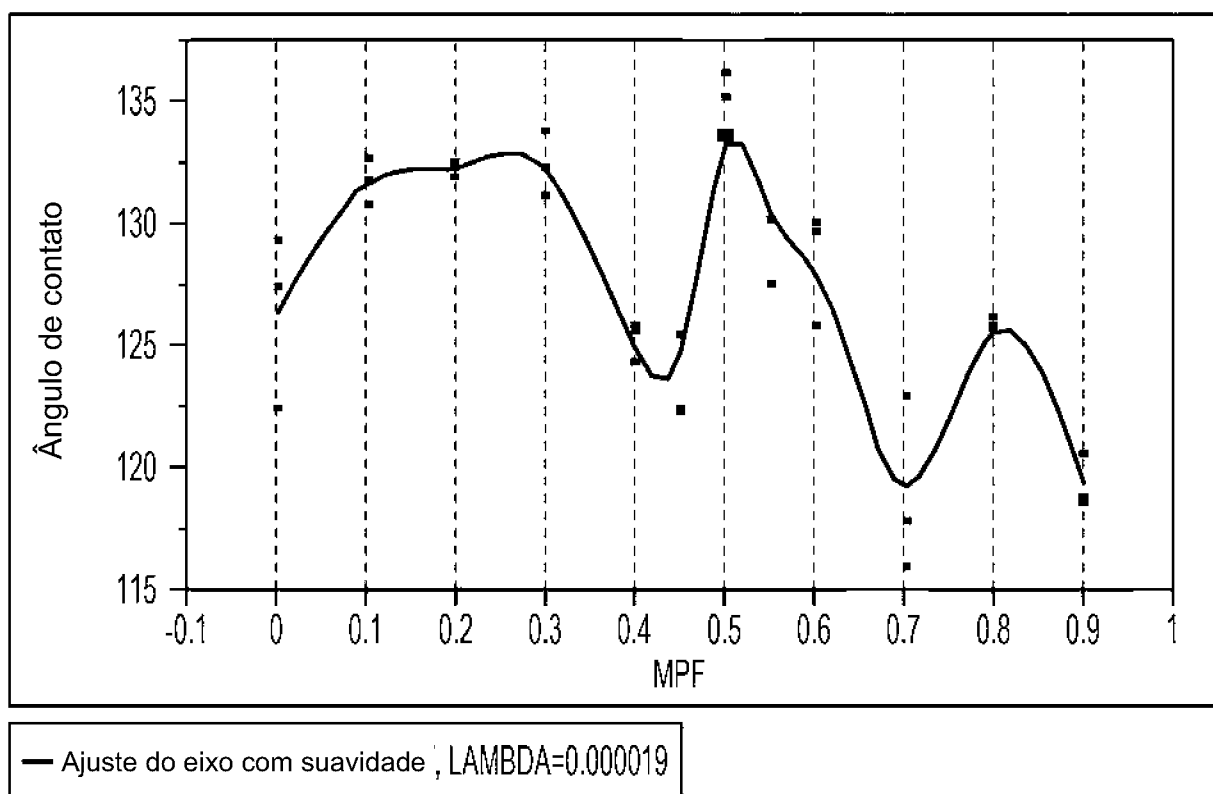


FIG. 63

Ajuste bivariado de Diff CA vs. fração de MPF (PFA; TE-7224) com LPTFE (TE3887N)

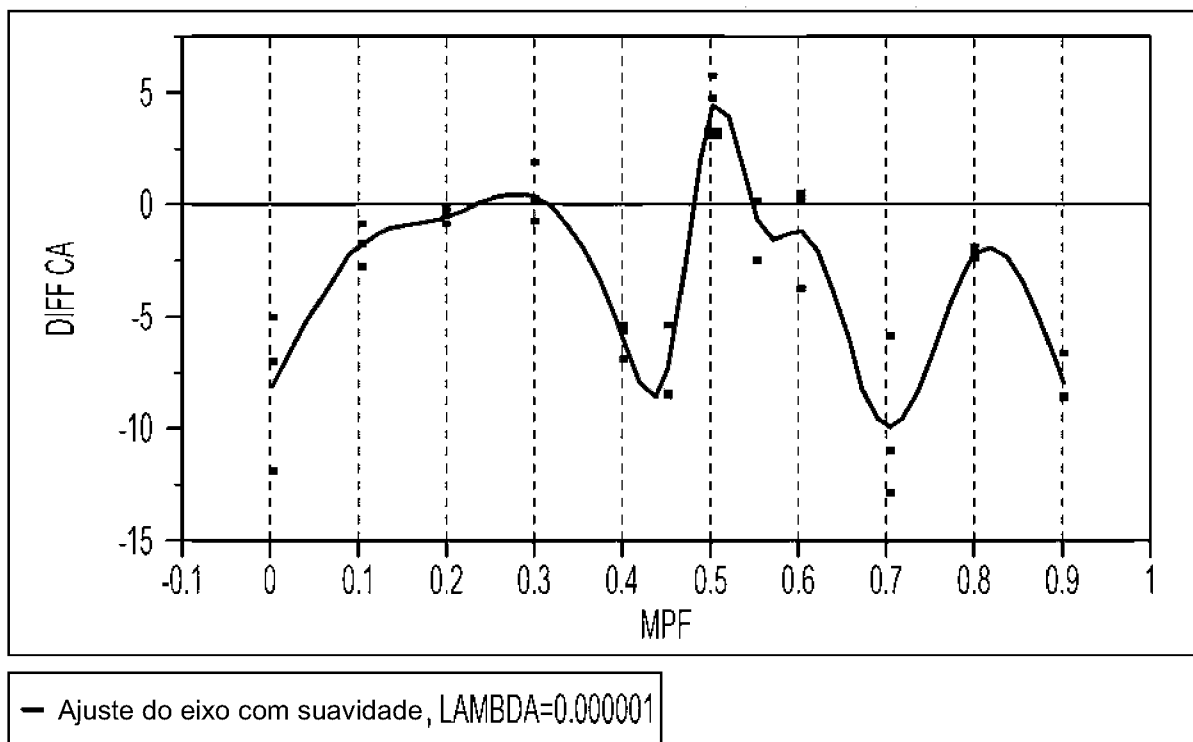


FIG. 64