República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0611448-2 A2**

BRPI0611448A2

(22) Data de Depósito: 08/05/2006
(43) Data da Publicação: 08/09/2010
(RPI 2070)

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

(54) Título: **CAMADA DE BASE DE REVESTIMENTO EM PÓ**

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2005 EP 05 105761.0, 06/05/2005 US 60/678,908, 06/05/2005 US 60/678,908

(73) Titular(es): AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V

(72) Inventor(es): Jose Cavero, Peter L. Huesmann

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006017556 de 08/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/121940de 16/11/2006

(57) Resumo: CAMADA DE BASE DE REVESTIMENTO EM PÓ.A presente invenção refere-se a um processo para revestir um substrato com um revestimento que compreende etapas seqüenciais de revestir o substrato com misturas de pós de fluoropolímeros, polímeros termoplásticos, perfluoropolímeros e preenchedores inorgânicos de certos tamanhos de partícula.O substrato revestido tem a propriedade de aderir fortemente a um revestimento superior que compreende um perfluoropolímero.

PI0611448-2

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CAMADA DE BASE DE REVESTIMENTO EM PÓ".**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

A prioridade desse pedido é baseada no Pedido Provisório Nº de Série 60/678908, depositado em 6 de maio de 2005, incorporado aqui por referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

Essa invenção refere-se a aplicação de revestimentos não aderentes a um substrato.

Técnica Anterior

A mistura de pós de fluoropolímeros e polímeros termoplásticos, assim como preenchedores inorgânicos de pigmentos, seguida pela aplicação da mistura de pó a um substrato de metal e fusão do pó aplicado para formar um revestimento uniforme sobre o substrato é bem-conhecida a partir de publicações tais como WO 2005/58389.

A aplicação de múltiplas camadas de várias fluororesinas e polímeros termoplásticos também é conhecida a partir de publicações tais como WO 2003/015935.

A presente invenção se baseia na descoberta de um processo que compreende uma combinação única de etapas seqüenciais através da qual múltiplas camadas de misturas de fluoropolímeros e polímeros termoplásticos, preenchedores inorgânicos e perfluoropolímeros são aplicadas a um substrato.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Conseqüentemente, a presente invenção compreende um processo de revestir um substrato com um revestimento que compreende um fluoropolímero. O processo compreende as etapas de:

a. preparar uma mistura sólida que compreende um ou mais fluoropolímeros e um ou mais polímeros termoplásticos termicamente estáveis em temperaturas superiores a 400°C;

b. fundir e extrusar a mistura sólida em uma temperatura de cerca de 250°C

a cerca de 400°C para se obter homogeneidade;

c. submeter o extrusado a meios mecânicos para se obter um pó de até cerca de 100 mícrons de tamanho médio de partícula;

d. misturar o pó resultante com um preenchedor inorgânico com um tamanho médio de partícula entre cerca de 5 e 100 mícrons e um pó de perfluoropolímero com um tamanho médio de partícula entre 5 e 100 mícrons à mistura da etapa c. para se obter um revestimento em pó; o preenchedor inorgânico e o perfluoropolímero sendo misturados com o pó da etapa c. ao mesmo tempo ou o preenchedor inorgânico misturado antes do perfluoropolímero ou o perfluoropolímero misturado antes do preenchedor inorgânico;

e. aplicar o revestimento em pó sobre o substrato; e

f. aquecer o substrato até uma temperatura suficiente para causar a coalescência parcial do pó.

Outras modalidades da invenção estão relacionadas à detalhes que dizem respeito ao processo e materiais empregados.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção se baseia na combinação única de etapas, materiais e condições que resultam em um revestimento de multicamadas não aderente com excelente adesão entre o revestimento da base e da superfície.

A presente invenção fornece vantajosamente um sistema de revestimento livre de VOC. Os primers líquidos que estão atualmente no comércio são à base de solvente e assim têm um conteúdo de VOC indesejavelmente elevado. Mesmo um sistema a base de água contém um nível apreciável de VOC.

A invenção também reduz o processo a um que é um processo completo em pó. Além de reduzir VOC, isso reduz a quantidade e a complexidade de equipamento que o aplicador de revestimento deve manter.

O primer em pó para revestimentos em pó não aderentes da presente invenção se baseia em pós de fluoropolímeros, polímeros termoplásticos e polímeros perfluorados, assim como um preenchedor inorgânico. Isso difere de revestimentos em pó a base de FEP (copolímero de hexafluo-

ropropileno e tetrafluoroetileno) ou PFA (copolímero de éter perfluoropropil-vinílico e tetrafluoroetileno) usados comercialmente com solventes. O método de conversão desses materiais da invenção em um revestimento em pó é a mistura dos materiais seguida pela co-extrusão e então moagem até o tamanho de partícula desejado.

Com relação ao revestimento da base, e o uso de fluoropolímeros e polímeros termoplásticos, a tecnologia dessa invenção é semelhante mas não é a mesma descrita no pedido de patente US 2004/0253387 A1, incorporada aqui por referência. Entretanto, se a invenção descrita naquele pedido de patente fosse usada como um revestimento de base para revestimentos em pó, haveria uma deficiência na adesão inter-revestimentos entre o revestimento de base e um revestimento de superfície de pó de perfluoropolímero. O revestimento de superfície, tipicamente PFA, FEP e/ou MFA (um copolímero de tetrafluoroetileno e éter perfluorometilvinílico), literalmente delaminaria quando testado por testes de adesão básicos ("*cross-hatch*" e nail adhesion").

O revestimento da presente invenção pode ser usado com um substrato de qualquer dureza desejada. O tipo de substrato ao qual o revestimento é aplicado e o formato no qual ele é moldado não limita o escopo da invenção. Em uma modalidade preferida, o revestimento não aderente da presente invenção é usado para revestir um substrato de metal, tal como aço ou alumínio, que é formado em panela. É altamente preferível que o substrato seja pré-tratado para melhorar a adesão do revestimento da base, tal como por corrosão química ou polimento com areia. Polimento com areia é melhor.

Essa invenção usa duas abordagens para melhorar a adesão entre revestimentos. Uma abordagem para melhorar a adesão entre revestimentos é criar uma superfície áspera sobre o revestimento da base que cria uma ligação mecânica entre o revestimento da base (Primer) e o revestimento superior, quanto menor for o tamanho de partícula, menos áspera será a superfície da camada inferior e mais pobre será a adesão entre os revestimentos. Essa superfície áspera e a adesão mecânica melhorada po-

dem ser obtidas pela mistura de um preenchedor inorgânico, tal como um pigmento, que tem um tamanho de partícula que resultará em uma superfície áspera quando o primer é aplicado e cozido, ao revestimento em pó extrusado e moído. Um exemplo de tal pigmento é um floco de alumínio que foi ligado ao revestimento da base em pó. Dessa maneira quando o primer em pó resultante é aplicado a um substrato de metal e curado seguido pela aplicação do revestimento superior em pó e curado, a ligação entre os revestimentos da base e superior é forte o suficiente para ser submetido aos teste de água fervente, "*cross hatch*" e "*adhesion tape*". Entretanto por si só o revestimento preparado dessa maneira falhará na adesão entre os revestimentos quando testado pelo teste padrão de adesão de unha após água fervente.

A segunda abordagem para melhorar a adesão entre os revestimentos é misturar um pó que deve compreender o revestimento da base, que pode compreender FEP, PFA e MFA de um tamanho de partícula similar àquele do revestimento superior que deve ser aplicado ao revestimento da base. Isso promove uma ligação muito mais estreita entre as camadas inferior e superior, por meio de ligações químicas e mecânicas. A adesão do revestimento da base e superior é melhorada até o ponto em que o revestimento resultante passa no teste da água fervente, no teste *cross hatch* e no teste de fita, assim como o teste da unha, que é muito importante para a maioria das aplicações industriais tais como em revestimentos para instrumentos de cozedura comerciais.

Uma ou ambas as abordagens acima podem ser empregadas, mas a melhor adesão é obtida pelo uso de ambas as abordagens.

Como usado aqui, o termo "similar" com relação ao tamanho da partícula significa que o diâmetro médio das partículas em questão não é mais do que 50%, maior ou menor, do que o diâmetro médio das partículas com as quais elas estão sendo comparadas.

Para formar o revestimento da base, a presente invenção efetua uma mistura de fusão de um fluoropolímero e um polímero termoplástico em uma temperatura de cerca de 250°C a cerca de 400°C para obter a homo-

geneidade. É preferível que a quantidade de fluoropolímero na mistura sólida resultante esteja entre cerca de 5% em peso a cerca de 50% em peso, e a quantidade de polímero termoplástico na mistura sólida esteja entre cerca de 50% em peso a cerca de 95% em peso, a mistura sólida misturada e extrusada com um extrusor de rosca dupla em uma temperatura preferida entre cerca de 250-400°C. O extrusado pode ser moído para um pó de até cerca de 100 mícrons de tamanho médio de partícula, em ar em uma temperatura de cerca de – 10-20°C.

O pó é então combinado com um preenchedor inorgânico, tal como um pigmento, com um tamanho médio de partícula entre cerca de 5 e 100 mícrons, e um pó de perfluoropolímero com um tamanho médio de partícula entre cerca de 5 e cerca de 100 mícrons para se obter um revestimento em pó. O preenchedor inorgânico e o perfluoropolímero podem ser misturados com o pó do extrusado moído ao mesmo tempo, ou o preenchedor inorgânico misturado antes do perfluoropolímero ou o perfluoropolímero combinado antes do preenchedor inorgânico. É preferido que o tamanho da partícula do pó de preenchedor inorgânico seja similar aos tamanhos de partícula dos polímeros em pó.

A blenda de preenchedor inorgânico/polímero pode ser ligada antes da etapa e., dessa maneira a blenda é aquecida até que as partículas de polímero se tornem suficientemente pegajosas para aderir as partículas de preenchedor inorgânico.

Os fluoropolímeros preferidos para uso na invenção podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em PTFE (Politetrafluoroetileno), copolímeros de TFE (Tetrafluoroetileno) copm tais comonômeros como PMVE (perfluorometilvinileter), PPVE (éter perfluoropropilvinílico), HFP (hexafluoropropileno), Etileno, CTFE (Clorotrifluoroetileno) e combinações dos comonômeros acima.

Os polímeros termoplásticos preferidos para uso na invenção podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em Poliéter Sulfonas (PES), Poliarilsulfonas (PAS), Sulfeto de Polifenila (PPS), Polieteretercetonas (PEEK), Polimidas (PI) e Poliamidaimidas (PAI). PPS é o mais preferido.

Preenchedores inorgânicos que podem ser usados na invenção incluem metassilicato de mica ou volastonita, talco e flocos de alumínio. Flocos de alumínio são mais preferidos. Um exemplo é o floco de alumínio produzido por Alcon-Toya, conhecido como PCF 7130. É vantajoso revestir os flocos de alumínio com uma resina de acrílico.

É preferido que o tamanho médio da partícula do preenchedor inorgânico seja igual ou maior do que a espessura do revestimento sobre o substrato que segue a etapa f.

A mistura em pó é então aplicada ao substrato, preferivelmente eletrostaticamente em uma camada de cerca de 20-60 mícrons de espessura, mas pode ter até 100 mícrons de espessura, dependendo da aplicação e o substrato aquecido a uma temperatura suficiente para causar a coalescência parcial do pó (fusão apenas para as partículas aderirem umas às outras), geralmente entre cerca de 370°C a cerca de 415°C.

Para formar o revestimento superior, o pó de perfluoropolímero é então aplicado ao substrato revestido, e o substrato é aquecido novamente, também geralmente a uma temperatura de cerca de 370°C a cerca de 415°C, para fazer com que o pó de perfluoropolímero se torne suficientemente fluido e se ligue à primeira camada. Como mencionado previamente, o pó que forma a o revestimento superior é preferivelmente de um tamanho de partícula similar ao dos pós que formam o revestimento de base.

Perfluoropolímeros preferidos para uso na invenção, tanto no revestimento da base inferior quanto no revestimento superior são PFA, FEP e MFA, PFA é o mais preferido por causa de suas propriedades físicas (resistência, propriedades de liberação, etc.).

Uma vez que o revestimento da base é aplicado, ele pode ser vaporizado por 2-3 minutos em uma temperatura de cerca de 370-400°C. O revestimento superior pode então ser aplicado seguido por uma cura final a 400ºC por cerca de 10 minutos. Se uma vaporização não for empregada, a cura final pode ser feita por 10 minutos em uma temperatura de cerca de 400-425°C, preferivelmente cerca de 415°C.

Nos seguintes exemplos não limitantes, um substrato foi revesti-

do com vários revestimentos de base, apenas uma das quais foi preparado de acordo com a presente invenção, e submetido a três testes para determinar quanto uma camada superior de perfluoropolímero poderia aderir aos revestimentos de base. O primeiro teste foi um teste do lápis no qual grafites de lápis de vários graus de dureza foram riscados sobre a superfície de revestimento e observou-se se a camada superior, quando cortada, poderia se delaminar da camada da base. No segundo teste, uma caneta esferográfica foi pressionada no revestimento com várias pressões para fazer a mesma determinação. O terceiro teste foi o teste da unha para determinar se a camada superior poderia ser descascada usando as unhas do examinador, primeiro facilmente descascada com uma unha e, segundo, descascada com uma unha após painéis revestidos terem sido imersos por 30 minutos em água fervente.

Exemplo 1

Nesse exemplo, todos os requisitos da invenção foram satisfeitos, exceto que nenhum preenchedor foi usado e nenhum perfluoropolímero foi misturado com o extrusado em pó.

Exemplo 2

Nesse exemplo, todos os requisitos da invenção foram satisfeitos, exceto que nenhum perfluoropolímero foi combinado com o extrusado em pó.

Exemplo 3

Esse exemplo ilustra a invenção em todos os aspectos.

A seguinte tabela resume os materiais empregados nos Exemplos acima.

	Materiais brutos (partes por cem, por peso)	Ex 1	Ex 2	Ex 3
a. Combinar os materiais acima e extrusar				
	Ryton V1	75,99	72,3	68,76
	PTFE TL-1	19,93	18,96	18,03
	Negro de fumo de canal	2,39	2,27	2,16
	Neocryl BT-44	1,56	1,43	1,36
b. Combinar os seguintes materiais com o fragmento extrusado e moer.				

	Silica de fumo	0,19	0,19	0,18
c. Ligar o moído com o seguinte floco de alumínio pelo Processo Benda-Lutz				
	PCF 7130 Flocos de Alumínio *Non Leafing*		4,85	4,76
d. Misturar com o seguinte pó				
	Hyflon® PFA 7010			4,76
	TOTAL	100	100	100

Descrição do Material BRUTO:

Ryton V1 é um Sulfeto de Polifenileno de baixa viscosidade produzido por Chevron- Phillips de Bartlesville, Oklahoma.

PTFE TL 10 é um fluoropolímero, mais conhecido como Politetrafluoroetileno. Ele é produzido por AGC Chemicals Americas, Inc de Downningtown, Pensilvânia.

Negro de fumo de canal é um negro de carbono de canal micropulverizado comercializado por Keystone Aniline Corp. de Chicago, Illinois, usado apenas para conferir cor.

Neocryl BT-44 é um látex acrílico a base de água produzido com 45% de sólidos, por NeoResins Inc., que é uma unidade comercial de DSM.

Sílica de fumo, produzida por Cabot Corp. ou Degussa, é um aditivo usado para melhorar a aplicação em spray de revestimentos em pó.

PCF 7130 é um pigmento de floco de alumínio *non leafing* produzido por Toyal America Inc. Esse pigmento tem um tamanho de partícula com D50 de 23 mícrons.

Hyflon® PFA 7010 é um copolímero de tetrafluoroetileno e éter perfluoropropilvinílico que tem um tamanho de partícula com um D50 de 38 mícrons.

Nos Exemplos de 1 a 3, o material moído produzido após a etapa c. tinha um tamanho de partícula com D50 (cerca de 50% das partículas são do diâmetro especificado) de 22 mícrons, a temperatura de extrusão foi de 300^{o} C, com uma temperatura do ar de -1^{o} C. O tamanho da partícula do

perfluoropolímero que compreende a camada superior era de cerca de 20-25 mícrons.

Com relação ao teste do lápis, a dureza dos grafites foi B, HB e F, em ordem ascendente de dureza.

Com relação ao teste da caneta esferográfica, as pressões empregadas foram de 137,896; 344,74 e 482,636 KPa (20, 50 e 70 psi).

A seguinte tabela resume os resultados:

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Teste do lápis	Aprovado apenas com a dureza B	Aprovado apenas com a dureza B e HB	Aprovado com B, HB e F
Teste da caneta esferográfica	Aprovado apenas até 137,896 Kpa (20 psi)	Aprovado apenas com até 344,74 KPa (50 psi)	Aprovado com 482,636 Kpa (70 psi)
Teste da unha	Reprovado	Aprovado	Aprovado
Teste da unha seguido por teste da água fervente	Reprovado	Reprovado	Aprovado

Apenas o revestimento do Exemplo 3 passou em todos os testes, através dos quais a camada superior não delaminou ou descascou.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para revestir um substrato com um revestimento que compreende um fluoropolímero, o dito processo compreendendo as etapas seqüenciais de:

a. preparar uma mistura sólida que compreende um ou mais fluoropolímeros e um ou mais polímeros termoplásticos termicamente estáveis em temperaturas superiores a 400°C;

b. fundir a mistura e extrusar a dita mistura sólida em uma temperatura de cerca de 250°C a cerca de 400°C para se obter homogeneidade;

c. submeter o extrusado a meios mecânicos para se obter um pó de até cerca de 100 mícrons de tamanho médio de partícula;

d. misturar o pó resultante com um preenchedor inorgânico com um tamanho médio de partícula entre cerca de 5 e 100 mícrons e um pó de perfluoropolímero com um tamanho médio de partícula entre 5 e 100 mícrons à mistura da etapa c. para se obter um revestimento em pó; o preenchedor inorgânico e o perfluoropolímero sendo misturados com o pó da etapa c. ao mesmo tempo ou o preenchedor inorgânico misturado antes do perfluoropolímero ou o perfluoropolímero misturado antes do preenchedor inorgânico;

e. aplicar o dito revestimento em pó sobre o dito substrato; e

f. aquecer o dito substrato para uma temperatura suficiente para causar a coalescência parcial do dito pó.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a blenda de pó de preenchedor inorgânico e pós de polímeros da etapa d. é ligada.

3. Processo de acordo com a reivindicão 1, em que um revestimento de pó de perfluoropolímero é aplicado ao substrato revestido da etapa f.; e o dito substrato é aquecido novamente para tornar o pó suficientemente fluido e ligado como uma segunda camada à primeira camada.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o dito revestimento em pó da etapa e é aplicado eletrostaticamente em uma camada de cerca de 20-100 mícrons de espessura.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que o tama-

nho médio da partícula do dito preenchedor inorgânico é igual ou maior do que a espessura do revestimento sobre o substrato após a etapa f.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o dito preenchedor inorgânico compreende um pigmento.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que o dito pigmento compreende flocos de alumínio.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o tamanho da partícula do pó da etapa c. é similar ao tamanho da partícula do preenchedor inorgânico da etapa d.

9. Processo de cordo com a reivindicação 3, em que o tamanho da partícula do pó que forma a segunda camada é similar ao tamanho da partícula dos pós que formam a primeira camada.

RESUMO

Patente de Invenção: **"CAMADA DE BASE DE REVESTIMENTO EM PÓ".**

A presente invenção refere-se a um processo para revestir um substrato com um revestimento que compreende etapas seqüenciais de revestir o substrato com misturas de pós de fluoropolímeros, polímeros termoplásticos, perfluoropolímeros e preenchedores inorgânicos de certos tamanhos de partícula. O substrato revestido tem a propriedade de aderir fortemente a um revestimento superior que compreende um perfluoropolímero.