



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

(11) PI 0812702-6 B1



(22) Data do Depósito: 15/07/2008

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE FLUOROPOLÍMERO MODIFICADO EM FORMA DE PÓ

(51) Int.Cl.: C08J 3/12; F26B 5/06.

(30) Prioridade Unionista: 17/07/2007 GB 07138910.

(73) Titular(es): WHITFORD PLASTICS LIMITED.

(72) Inventor(es): ANDREW J. MELVILLE; LEONARD W. HARVEY; JOEL GINES; MICHAEL COATES; JULIE K. WRIGHT.

(86) Pedido PCT: PCT GB2008002415 de 15/07/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/010740 de 22/01/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/01/2010

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE FLUOROPOLÍMERO MODIFICADO EM FORMA DE PÓ. É apresentado um método para a preparação de um material em pó de fluoropolímero modificado. Uma suspensão de partículas sólidas de fluoropolímero juntamente com partículas de PTFE em um carreador aquoso é congelada e o carreador congelado é então removido por sublimação à pressão subatmosférica para produzir um pó seco de partículas de fluoropolímero modificadas.

MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE FLUOROPOLÍMERO MODIFICADO EM FORMA DE PÓ

A presente invenção refere-se a um método para a preparação de materiais de fluoropolímero em pó.

5 Os fluoropolímeros são polímeros de cadeia longa que compreendem principalmente unidades de repetição lineares etilênicas em que alguns ou todos os átomos de hidrogênio são substituídos por flúor. Os exemplos incluem o poli(tetrafluoroetileno), o éter perfluorometil vinílico (MFA), o fluoroetileno-propileno (FEP), o perfluoroalcóxi (PFA), o poli(clorotrifluoroetileno) e o fluoreto de poli(vinila). Eles estão entre os mais quimicamente inertes dentre todos os polímeros e são caracterizados por uma resistência incomum a ácidos, bases e solventes. Eles têm 15 propriedades de atrito surpreendentemente baixas e têm capacidade de suportar extremos de temperatura. Por conseguinte, os fluoropolímeros são utilizados em uma ampla variedade de aplicações em que a resistência a ambientes extremos se faz necessária. As presentes aplicações incluem a 20 formação de materiais de tubulação e de acondicionamento dentro de usinas químicas, equipamento semicondutor, peças automotivas e capeamento estrutural.

Há diversas aplicações que requerem a forma em pó do fluoropolímero. O fluoropolímero pode ser aplicado a uma 25 superfície pela aspersão eletrostática do pó. Os usos incluem o revestimento de utensílios de cozinha para aumentar as propriedades anti-aderentes e de resistência à abrasão e o revestimento de peças automotivas para aumentar a resistência ao descoramento causado por agentes atmosféricos.

30 Na atualidade, dois métodos são geralmente utilizados para produzir a forma em pó de um fluoropolímero. Os métodos de secagem por aspersão compreendem o bombeamento de uma dispersão aquosa da carga de fluoropolímero em um

sistema de atomização, geralmente situado no topo de uma câmara de secagem. O líquido é atomizado em uma corrente de gás aquecido para a evaporação da água e produção de um pó seco. Este método tem várias limitações. O requisito de que a dispersão aquosa seja bombeada no sistema de atomização limita o uso desse processo a materiais que possam ser bombeados, e os aglomerados secos por aspersão são firmemente ligados uns aos outros e resistem a uma desaglomeração subsequente. Além disso, somente os materiais não fibriláveis podem ser processados, enquanto que a atomização pode resultar em uma fibrilação do fluoropolímero, tendo por resultado um material intratável do tipo "marshmallow" que é difícil de manipular.

Um método alternativo envolve a coagulação das partículas dentro de uma dispersão aquosa. A coagulação é facilitada pelo uso de elevado cisalhamento mecânico, pela adição de ácido ou adição de agentes gelificantes e tratamento subsequente com um líquido orgânico imiscível em água. As partículas coaguladas podem ser separadas do líquido residual por filtração e secadas subsequentemente, normalmente utilizando secadores de bandeja, de esteira ou de vaporização. Os grânulos coagulados são geralmente de cobertura endurecida para facilidade de manipulação. No entanto, a formação de aglomerados resulta em um tamanho de partícula que é muito grande para uso nas técnicas de aplicação por aspersão de pó convencionais. A trituração, normalmente utilizada para ajustar a distribuição do tamanho de partícula, pode causar a fibrilação das partículas e produzir um material não-tratável que é difícil de manipular. O material de cobertura endurecida também produz um aglomerado compacto que resiste à desaglomeração subsequente.

Em ambos os métodos é difícil incorporar qualquer quantidade significativa de um modificador para melhorar as

propriedades de barreira do fluoropolímero.

Portanto, um objetivo da presente invenção consiste na apresentação de um método para a preparação de um material em pó de fluoropolímero modificado com propriedades de barreira melhoradas.

De acordo com a presente invenção, é apresentado um método para a preparação de um material de fluoropolímero modificado na forma de pó, o qual compreende as etapas de: formação de uma suspensão de partículas sólidas de fluoropolímero juntamente com partículas de politetrafluoroetileno (PTFE) como um modificador em um carreador líquido aquoso; congelamento da suspensão aquosa; e subsequentemente envio da suspensão aquosa congelada para a sublimação, produzindo desse modo partículas secas de fluoropolímero, modificadas pela presença do modificador de PTFE na forma de pó.

O método da invenção permite que mais modificador seja adicionado ao polímero, e graças a isso é possível utilizar as técnicas convencionais.

As partículas do modificador se dispersam de modo eficiente entre as partículas de fluoropolímero no carreador aquoso, conferindo desse modo propriedades superiores de barreira ao material em pó final. A liga de PTFE/fluoropolímero produzida tem uma natureza mais cristalina do que o fluoropolímero não modificado. A trituração ou irradiação posterior de material de fluoropolímero modificado seco por congelamento também pode realçar a sua conveniência como material de revestimento em pó.

Preferivelmente, o fluoropolímero é o éter perfluorometil vinílico (MFA). Preferivelmente, o tamanho de partícula do fluoropolímero fica compreendido na faixa de 30 a 350 nm, e preferivelmente de 200 a 250 nm, por exemplo,

aproximadamente 230 nm. Preferivelmente, o modificador de PTFE tem um tamanho de partícula na faixa de 30 a 350 nm, preferivelmente de 200 a 250 nm, e está presente em até 50% em peso, e preferivelmente de 20 a 30% em peso, por exemplo, aproximadamente 25% em peso da mistura de MFA/PTFE, expresso em uma base de peso seco.

O método é particularmente apropriado para processamento do éter perfluorometil vinílico (MFA), do fluoroetileno-propileno (FEP) e do perfluoroalcóxi (PFA).

Preferivelmente, o material em pó de fluoropolímero modificado tem um tamanho de partícula que é suficientemente pequeno para permitir a aplicação por técnicas de aplicação por aspersão de pó convencionais. Os aglomerados (com um tamanho de partícula principal de aproximadamente 0,211 μm) produzidos podem ter um diâmetro médio de 1 a 100 μm , e mais preferivelmente de 20 a 30 μm .

Preferivelmente, a suspensão das partículas de fluoropolímero sólidas no carreador líquido é congelada em um freezer a uma temperatura abaixo de 0°C. Mais preferivelmente, a suspensão é congelada a uma temperatura na faixa de -60°C a -20°C. Tipicamente, o congelamento pode ser finalizado de seis horas a 24 horas.

Preferivelmente, a suspensão das partículas de fluoropolímero sólidas no carreador líquido é despejada, retirada com um instrumento ou então transferida para uma bandeja antes do congelamento. Preferivelmente, a bandeja que contém a suspensão de partículas de fluoropolímero sólidas é então colocada no freezer e elas são congeladas dentro da bandeja.

Preferivelmente, o carreador aquoso é a água com ou sem tensoativos e com ou sem solventes de ligação (solvente orgânico utilizado para ajudar na dispersão/solvatação de resinas adicionais). Se os solventes de ligação forem

utilizados, eles devem estar em concentrações suficientemente baixas e ter pontos de fusão suficientemente altos para que o congelamento não seja inibido.

Preferivelmente, a sublimação é executada utilizando a pressão subatmosférica ou o vácuo. O uso de uma pressão reduzida causa a sublimação do carreador de um estado congelado diretamente para um estado gasoso, evitando a transição de sólido para líquido e de líquido para gás. Preferivelmente, a pressão reduzida é criada por meio de uma bomba de vácuo. Preferivelmente, a pressão reduzida fica compreendida na faixa de 0,01 atm a 0,99 atm, e mais preferivelmente de 0,04 atm a 0,08 atm. Tipicamente, a sublimação é completada de doze horas a 48 horas.

O método é preferivelmente executado a uma temperatura que esteja na prática abaixo da temperatura de transição vítrea do fluoropolímero. A temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero é uma temperatura em que ele muda de uma forma vítrea para uma forma semelhante à borracha. O valor da T_g medido irá depender do peso molecular do polímero, de seu histórico térmico e idade, e da taxa de aquecimento e resfriamento. Os valores típicos são MFA de cerca de 75°C, PFA de cerca de 75°C, FEP de cerca de -208°C, PVDF de cerca de -45°C.

A temperatura é controlada para ajudar o processo de sublimação e para evitar a fusão do líquido carreador. É uma coincidência benéfica que esses controles também mantêm temperaturas abaixo dos valores da T_g para alguns dos materiais listados. Desse modo, o método pode ser executado à temperatura ambiente. Alternativamente, o método pode ser executado em uma temperatura acima da temperatura ambiente, a fim de reduzir o tempo gasto para completar o processo.

As partículas de fluoropolímero modificadas podem ser tratadas depois que a sublimação tiver ocorrido ou em

algum ponto durante o processo da presente invenção. Tais modificações podem incluir a trituração ou irradiação do fluoropolímero. A irradiação do fluoropolímero deve ser executada geralmente após a trituração para ajudar no controle do tamanho de partícula. A trituração ajusta a distribuição do tamanho de partícula do fluoropolímero modificado, reduzindo, por exemplo, o tamanho de partícula médio para produzir um pó mais fino. Tipicamente, a trituração deve ser executada convencionalmente em uma fresadora de pinos ou a jato.

Nos casos em que o método compreende adicionalmente a irradiação das partículas de fluoropolímero modificadas, isto deve ser tipicamente executado com o pó, mas alternativamente com a suspensão. A irradiação ajusta as características de fusão do fluoropolímero modificado, por exemplo, para baixar as temperaturas de fusão/temperaturas de transição vítrea e para aumentar a vazão em fusão.

O método da presente invenção não resulta em uma aglomeração compacta das partículas, mas em vez disso produz um pó fino, o qual é apropriado para uso na extrusão, nas técnicas de aplicação por aspersão de pó convencionais ou para redispersão em meios aquosos ou orgânicos. O pó friável pode ser decomposto facilmente para a modificação do tamanho da partícula.

O método da invenção pode ser executado a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea do fluoropolímero, ao contrário dos processos conhecidos que envolvem a secagem por aspersão e a coagulação, que requerem temperaturas que ultrapassam 100°C. O uso da temperatura ambiente permite maior eficiência de energia, enquanto que o uso de temperaturas que estão acima da temperatura ambiente, mas abaixo da temperatura de transição vítrea, pode ser feito para aumentar a velocidade com a qual a sublimação prossegue.

As temperaturas acima da ambiente também podem utilizadas para ajudar a secagem secundária, para expelir quaisquer traços de líquido carreador remanescentes.

O método da invenção pode ser utilizado para preparar um material em pó de fluoropolímero modificado caso o fluoropolímero tenda a ser fibrilável ou não fibrilável. Um polímero fibrilável é aquele que forma fibras quando exposto a uma força de cisalhamento. Ambos os métodos conhecidos, que envolvem a secagem por aspersão e a coagulação, expõem as partículas de fluoropolímero sólidas às forças de cisalhamento, o que pode resultar na produção de um material não-tratável. A presente invenção não envolve forças de cisalhamento em nenhum estágio e, portanto, é apropriada para uso com um fluoropolímero fibrilável.

O método da invenção pode ser utilizado 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 carreador líquido. A suspensão pode ser não-bombeável por causa da alta viscosidade ou da sensibilidade ao cisalhamento. O método não envolve nenhuma etapa onde a suspensão deve ser bombeada. Em vez disso, a suspensão pode ser despejada ou colocada com um instrumento na bandeja para congelar, e o bloco sólido congelado, pode ser transferido para a câmara de vácuo.

A invenção pode ser praticada de várias maneiras e algumas realizações serão descritas agora no exemplo a seguir e com referência aos desenhos anexos, nos quais:

a Figura 1 é uma curva de DSC para o MFA;

a Figura 2 é uma curva de DSC para o PTFE; e

a Figura 3 é uma curva de DSC para o MFA modificado por PTFE de acordo com a invenção.

Exemplo 1

Experiência com o PTFE como modificador do MFA.

Uma dispersão aquosa de SFN-DN PTFE estabilizada com 0,6% de D6483 (100% polisiloxano) em sólidos de PTFE foi adicionada à dispersão de MFA 6202-1 MFA para obter o teor de sólidos de 25:75 PTFE:MFA. As dispersões foram misturadas com agitação lenta. A mistura foi congelada e secada por congelamento. O pó seco resultante foi aplicado por uma pistola de aspersão eletrostática sobre um primer de Xilano 4018/G0916 sobre um painel de alumínio jateado com areia grossa. O painel foi vaporizado a 150°C e curado a 400°C por vinte minutos. O pó se fundiu para formar uma película sólida.

Agora com referência aos três conjuntos de dados de DSC nas Figuras 1 a 3. Uma comparação do deslocamento do ponto de fusão dos polímeros puros (Figura 1 - MFA e Figura 2 - PTFE) com a liga (25 PTFE, 75 MFA) mostra que os polímeros formam uma liga real e se co-cristalizam em conjunto. O calor da cristalização do MFA é de 21 J/g enquanto que para a liga é de 30 J/g, o que indica que a % de componentes cristalinos aumenta em 30%. Um fenômeno similar também é encontrado no calor de fusão (2ª curva de fusão).

A mistura de MFA/PTFE produzida por este processo apresenta determinadas vantagens. O aumento na natureza cristalina do polímero de MFA pode ser demonstrado ao levar em consideração o calor de fusão nos dados de DSC. O polímero altamente cristalino tem melhores propriedades de barreira. Além disso, o processo de secagem por aspersão resulta em uma mistura homogênea de PTFE e MFA. A misturação em uma nanoescala e a secagem por congelamento retém as partículas do polímero no lugar; e não ocorre nenhuma macroagregação de polímeros.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE FLUOROPOLÍMERO MODIFICADO EM FORMA DE PÓ, caracterizado por compreender as etapas de: formação de uma suspensão de
5 partículas sólidas do fluoropolímero junto com partículas de politetrafluoroetileno (PTFE) como um modificador em um carreador líquido aquoso; congelamento da suspensão aquosa; e subsequentemente sujeição da suspensão aquosa congelada a sublimação, produzindo desse modo as partículas secas de
10 fluoropolímero, modificadas pela presença do modificador de PTFE, em forma de pó.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fluoropolímero ser o éter perfluorometil vinílico (MFA).

15 3. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo tamanho de partícula do fluoropolímero ficar na faixa de 30 a 350 nm.

4. MÉTODO, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 3, caracterizado pelo modificador de PTFE ter um
20 tamanho de partícula na faixa de 30 a 350 nm.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo PTFE estar presente como até 50% em peso da mistura de MFA/PTFE, expresso em uma base de peso seco.

25 6. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pela sublimação ser obtida por meio de uma pressão sub atmosférica.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela pressão reduzida estar na faixa de 0,01 a
30 0,99 atm.

8. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pela sublimação ser executada a uma temperatura abaixo da temperatura de

transição vítrea do fluoropolímero.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela sublimação ser executada à temperatura ambiente.

5 10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela sublimação ser executada a uma temperatura entre a temperatura ambiente e a temperatura de transição vítrea do fluoropolímero.

10 11. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pela suspensão das partículas sólidas no carreador aquoso ser congelada a uma temperatura na faixa de -60°C a -20°C.

15 12. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pela suspensão das partículas sólidas no carreador aquosa ser congelada em bandejas.

20 13. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelas partículas de fluoropolímero modificadas serem submetidas a trituração e/ou a irradiação.

14. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fluoropolímero ser fibrilável e/ou não bombeável.

25 15. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fluoropolímero ser perfluoroalcóxi (PFA).

16. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fluoropolímero ser fluoroetileno-propileno (FEP).

30 17. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado por compreender adicionalmente uma etapa de aspersão de pó em um substrato.

FIG.1

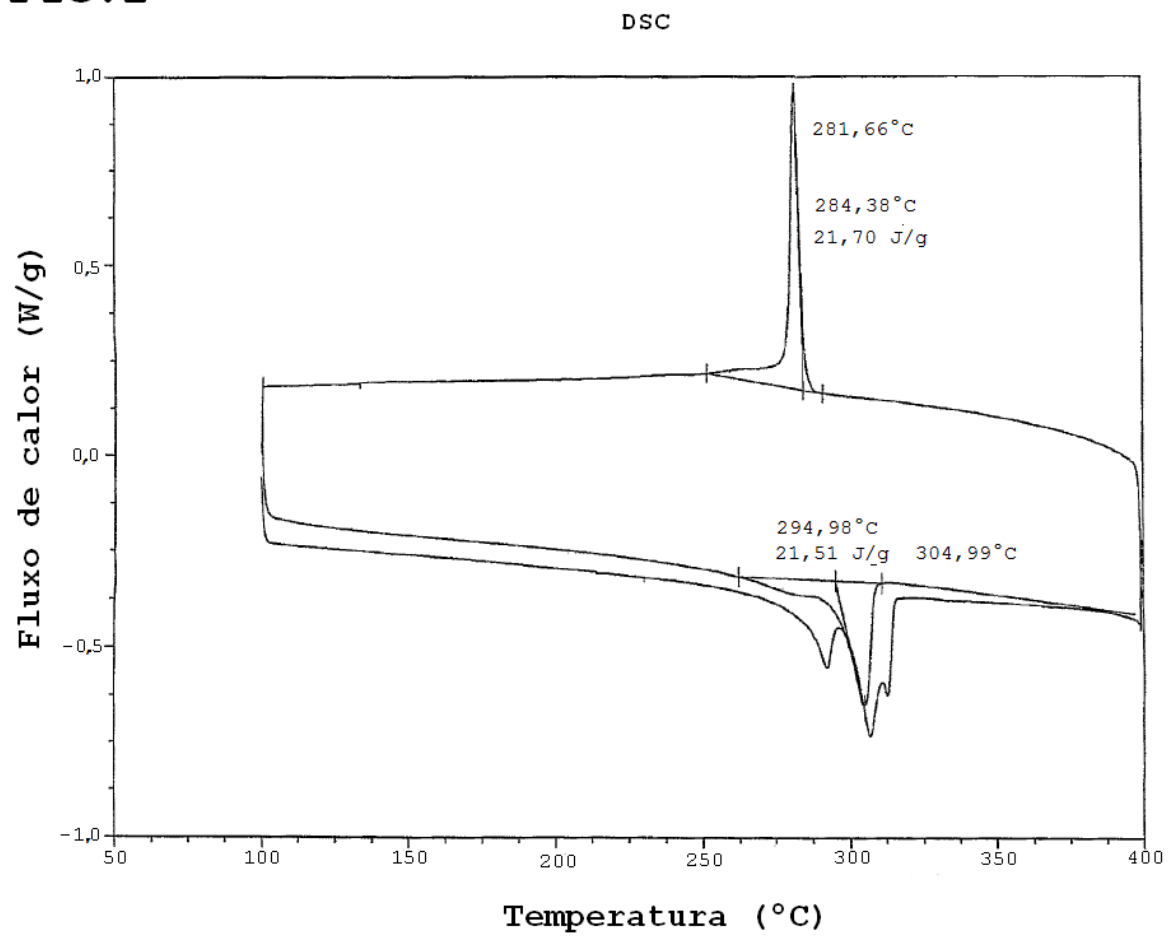


FIG. 2

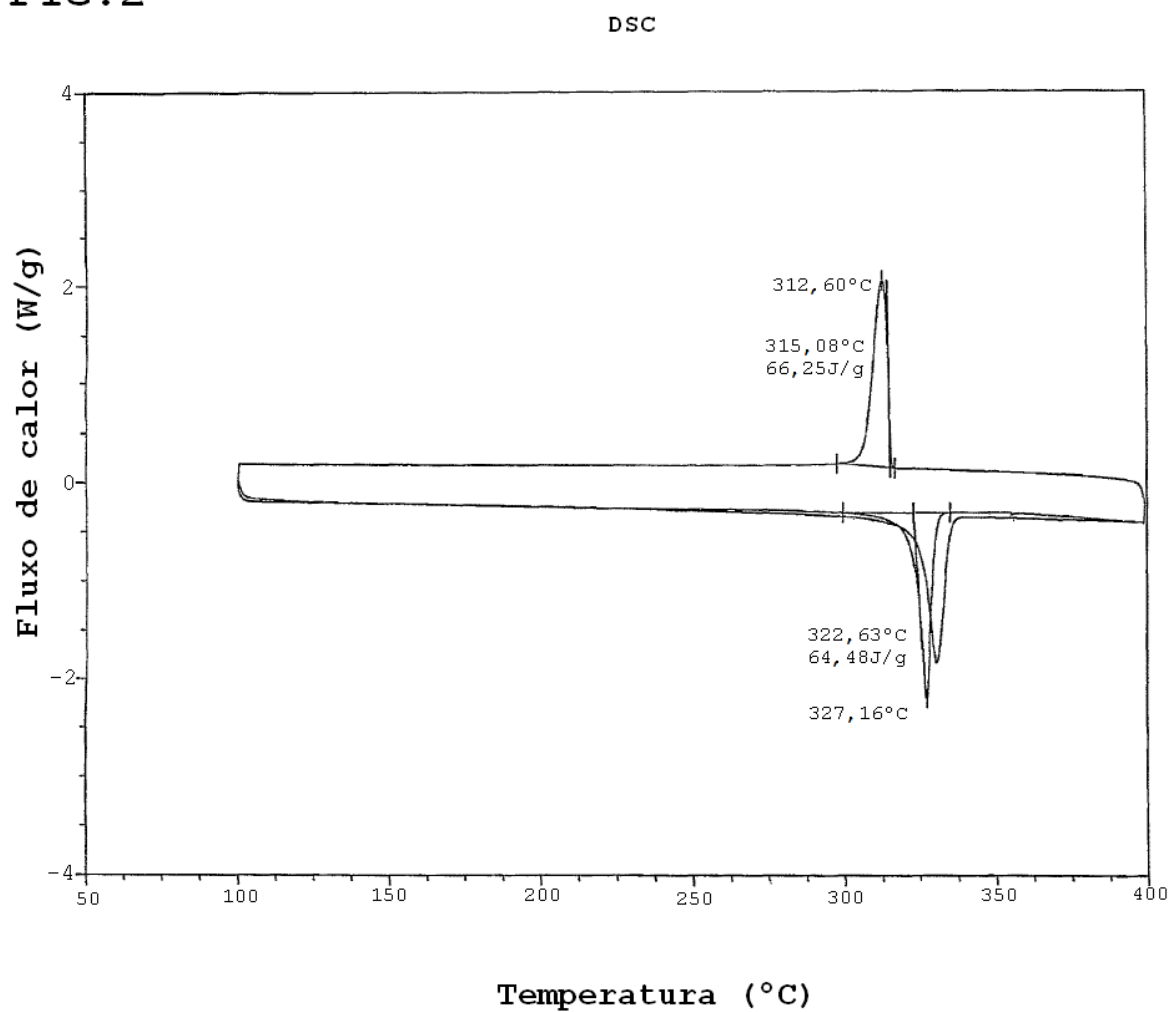


FIG. 3

