

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 884 524**

51 Int. Cl.:

B32B 5/28 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
D06M 11/46 (2006.01)
D06M 15/256 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2015** **PCT/JP2015/064238**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015** **WO15174545**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2015** **E 15792735 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.06.2021** **EP 3144139**

54 Título: **Lámina no inflamable y método para su producción**

30 Prioridad:

16.05.2014 JP 2014102857

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2021

73 Titular/es:

TOPPAN PRINTING CO., LTD. (50.0%)
5-1, Taito 1-chome Taito-ku
Tokyo 110-0016, JP y
DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

TAKENAKA, SATOSHI;
ISHIKAWA, TAKUJI;
KATOU, MASAMI;
YAGI, SHOUICHI y
IMOTO, KATSUHIKO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 884 524 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lámina no inflamable y método para su producción

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una lámina no inflamable, particularmente a una técnica que utiliza una resina de fluorocarbono adecuadamente usada para un material de película arquitectónica que puede ser usado como una película de una carpa cuando se construye una edificación de espacio amplio.

10 La presente solicitud reivindica la prioridad basada en la solicitud de patente japonesa nº 2014-102857 presentada en Japón el 16 de mayo de 2014, cuyo contenido se incorpora a la presente memoria descriptiva.

Técnica anterior

15 Convencionalmente, es conocido como un material de película arquitectónica que puede ser usado como una película de una carpa cuando se construye una edificación de espacio amplio, es conocido un material de estructura de película (material laminar) formado impregnando varias veces una tela tejida resistente al calor formada por fibra de vidrio con una resina que contiene flúor como una resina de politetrafluoroetileno (en lo sucesivo, reseñada como PTFE) y una combustión repetida (documento de patente 1).

Documentos de la técnica anterior*Documentos patente*

25 [Documento patente 1] Patente japonesa nº 3274078

Descripción de la invención**30 Problemas a ser resueltos por la invención**

Sin embargo, un material laminar que usa PTFE necesita una etapa de combustión, y hay una demanda para eliminar esta etapa de fabricación. Un material laminar formado solamente por una resina de fluorocarbono como PTFE tiene una capa de resina dura y carece de flexibilidad. Por lo tanto, hay una demanda para conferirle flexibilidad desde el punto de vista de la adecuación del tratamiento de fabricación. Al mismo tiempo, hay una demanda para mejorar adicionalmente la resistencia a las condiciones climáticas, una propiedad de protección frente al calor, hidrofiliidad una propiedad no inflamable, resistencia química, flexibilidad y una propiedad de manejo.

40 La presente invención se ha conseguido considerando las circunstancias anteriores y se dirige a conseguir los siguientes objetivos

1. Mantener o mejorar la resistencia a las condiciones climáticas, una propiedad de protección frente al calor, hidrofiliidad, una propiedad no inflamable, resistencia química, flexibilidad y una propiedad de manejo.

45 2. Reducir el coste de fabricación.

Medios para resolver los problemas

50 Una lámina no inflamable como se describe en la reivindicación 1, ha resultado los problemas anteriores.

En la presente invención, la primera resina de fluorocarbono puede contener óxido de titanio.

En la presente invención, el grosor de la película no inflamables es de más de aproximadamente 100 a 200 µm.

55 Un método para fabricar la lámina no inflamable de la presente invención se define en la reivindicación 7.

Se exponen desarrollos beneficiosos adicionales en las reivindicaciones dependientes.

60 En la lámina no inflamable de la presente invención, mediante la formación de una capa de resina que incluye al menos una primera resina de fluorocarbono que contiene un copolímero de fluoruro de vinilideno, un copolímero acrílico, agua y óxido de titanio, y una segunda resina de fluorocarbono que contiene un polímero de fluoruro de vinilideno, un polímero de xiloxano y un polímero acrílico reticulado sobre la superficie de una tela tejida formada por una fibra no inflamable, se asegura una propiedad no inflamable debida a una resina de fluorocarbono, es posible una fabricación mediante revestimiento debido a una emulsión que contiene una resina acrílica y es posible una fabricación sin combustión debido a una etapa de secado hasta un alcance tal que el agua sea separada por soplado. Esto hace posible reducir grandemente el coste y la energía requeridos para la fabricación.

Se pueden mejorar la resistencia a las condiciones climáticas, una propiedad de protección frente al calor, hidrofiliidad, una propiedad no inflamable, resistencia química, flexibilidad, una propiedad de manejo y una característica de impresión superficial.

5 En este caso, en la lámina no inflamable de la presente invención, la primera resina de fluorocarbono puede ser ZEFFLE (Daikin Industries, Ltd., marca registrada) y la segunda resina de fluorocarbono puede ser SIFCLEAR (JSR Corporation, marca registrada).

10 La primera resina de fluorocarbono no contiene necesariamente óxido de titanio.

La presente invención puede mantener la flexibilidad y mejorar una propiedad de manejo y una característica de impresión superficial debido al grosor de aproximadamente 100 a 200 μm .

15 En el método para fabricar la lámina no inflamable de la presente invención, formando una capa de resina impregnando una tela no tejida formada por una fibra no inflamable con una resina que incluye al menos una primera resina de fluorocarbono, que contiene un copolímero de fluoruro de vinilideno, un copolímero acrílico, agua y óxido de titanio y una segunda resina de fluorocarbono, que contiene un polímero de fluoruro de vinilideno, un polímero de siloxano y un polímero acrílico reticulado, se asegura una propiedad no inflamable debido a la resina de
20 fluorocarbono, fabricando mediante revestimiento, si es posible, debido a una emulsión que contiene una resina acrílica, y fabricando, si es posible, sin combustión, debido a una etapa de secado hasta un alcance tal que el agua sea separada por soplado. Esto hace posible reducir el número de etapas necesarias para la fabricación, reducir el tiempo de fabricación, reducir el coste requerido para un aparato de fabricación y reducir ampliamente el coste de fabricación y la energía necesaria. Además, se pueden mejorar la resistencia a las condiciones climáticas, una
25 propiedad de protección frente al calor, hidrofiliidad, una propiedad no inflamable, resistencia química, flexibilidad, una propiedad de manejo y una característica de impresión superficial.

En la presente invención, aunque se suministra continuamente una tela tejida larga formada por una fibra no inflamable tensada, la tela tejida es impregnada con la resina de fluorocarbono anterior y sus dos superficies son
30 seguidamente raspadas mediante una cuchilla o similar y son secadas. Se puede fabricar así fácilmente una lámina no inflamable.

Efectos de la invención

35 La presente invención puede asegurar una propiedad no inflamable, hace posible una fabricación mediante revestimiento, hace posible una fabricación sin combustión, puede reducir el número de etapas necesarias para la fabricación, puede reducir ampliamente el tiempo de fabricación, puede reducir el coste necesario para un aparato de fabricación, puede reducir el coste de fabricación y la energía necesaria y puede mejorar la resistencia a las condiciones climáticas, una propiedad de protección frente al calor, hidrofiliidad, una propiedad no inflamable,
40 resistencia química, flexibilidad, una propiedad de manejo y una característica de impresión superficial.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en sección transversal esquemática que ilustra una realización de una lámina no inflamable
45 según la presente invención.

La FIG. 2 es una vista esquemática que ilustra un aparato de fabricación en una realización de un método para fabricar una lámina no inflamable según la presente invención.

50 La FIG. 3 es una gráfica que indica las características de una segunda resina de fluorocarbono en una realización de la presente invención.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

55 En lo que sigue, se describirán realizaciones de una lámina no inflamable según la presente invención y un método para fabricar la misma, basadas en los dibujos.

La FIG. 1 es una vista en sección transversal que ilustra una lámina no inflamable en la presente realización. En la FIG. 1, el símbolo de referencia 1 representa la lámina no inflamable.

60 Como se ilustra en la FIG. 1, por ejemplo, la lámina 1 no inflamable en la presente realización incluye una tela tejida 2 de fibra no inflamable completamente tejida formada por una urdimbre 2a y una trama 2b y una capa 3 de resina formada en cada una de una superficie frontal y una superficie posterior de la tela tejida 2 de fibra no inflamable.

65 La tela tejida 2 de fibra no inflamable puede estar formada por una fibra de vidrio, una fibra de aramida, una fibra de carbono, una forma metálica o similar, que tiene un grosor de aproximadamente 0,1, de forma que sea aplicable a

un material de película arquitectónica y necesite mantener la resistencia de la propia lámina 1 no inflamable, su resistencia a las condiciones climáticas, una propiedad de protección frente al calor de la misma, la hidrofiliidad de la misma, una propiedad no inflamable de la misma, resistencia química de la misma, flexibilidad de la misma, una propiedad de manejo de la misma y una característica de impresión superficial de la misma. En la presente invención, la tela tejida 2 de fibra no inflamable está formada preferentemente por una fibra de vidrio.

La capa 3 de resina está formada por una resina que contiene flúor. Como se describe con posterioridad, la capa 3 de resina formada por una primera resina de fluorocarbono y una segunda de resina de fluorocarbono, está formada impregnando la tela tejida 2 de fibra no inflamable (tela tejida de fibra de vidrio) con la misma.

La lámina 1 no inflamable en la que se ha formado la capa 3 de resina es ajustada con el fin de que tenga un grosor de aproximadamente 100 a 200 μm .

La FIG. 2 es un diagrama esquemático que ilustra un aparato para fabricar una lámina no inflamable en la presente realización. En la FIG. 2, el símbolo 10 de referencia representa el aparato para fabricar una lámina no inflamable.

Como se ilustra en la FIG. 2, en el aparato para fabricar una lámina no inflamable, se dispone un rodillo 11 de suministro para suministrar la tela tejida 2 de fibra no inflamable como un sustrato y un depósito 14 de impregnación relleno con una resina 13 de fluorocarbono en un lado en dirección descendente del rodillo 11 de suministro. La tela tejida 2 de fibra no inflamable enrollado alrededor del rodillo 11 de suministro es suministrada a través del rodillo 15 de tensión, es proporcionada a un lado de un rodillo 15b dispuesto en la resina 13 de fluorocarbono del depósito 14 de impregnación a través de un rodillo 15a y tiene una resina 13 de fluorocarbono aplicada sobre la misma. Se dispone un par de cuchillas 16 en un lado superior del depósito 14 de impregnación para raspar una cantidad en exceso de la resina 13 de fluorocarbono. Una unidad 17 de secado capaz de ajustar la temperatura de tratamiento para separar por soplado el agua en exceso es dispuesta en un lado superior de las cuchillas 16.

La unidad 17 de secado hace un tratamiento con calor a una temperatura de aproximadamente 150° C, y hace que la capa 3 de resina y la tela tejida 2 de fibra de vidrio estén integradas una respecto a la otra. En un lado en dirección descendente de la unidad 17 de secado, los rodillos 15c, 15b y 15e para suministrar la lámina 18 no inflamable que ha sido sometida a secado y un rodillo 19 de bobinado para enrollar la lámina 18 no inflamable que ha pasado a través de los rodillos 15c, 15d y 15e.

La lámina 1 no inflamable en la presente realización se fabrica como sigue. A saber, la tela tejida 2 de fibra de vidrio enrollada alrededor del rodillo 11 de suministro es proporcionada a través del rodillo 15 de tensión, es suministrada a un lado del rodillo 15b dispuesto en el líquido 13 de resina del depósito 14 de impregnación y tiene la resina 13 de fluorocarbono aplicada sobre la misma. Posteriormente, el par de cuchillas 16 raspa la cantidad en exceso de líquido 13 de resina de fluorocarbono aplicadas sobre una superficie de la tela tejida 2 de fibra de vidrio. Posteriormente, la tela tejida 2 de fibra de vidrio que tiene aplicada la resina 13 de fluorocarbono sobre la misma es suministrada a la unidad 17 de secado. La resina aplicada es secada a una temperatura de aproximadamente 150° C y el agua se evapora para fabricar la lámina 1 no inflamable sin combustión. La lámina 1 no inflamable y no transpirable en la que se forma la capa 3 de resina en cada una de las dos superficies de la misma mediante impregnación, obtenida de esta manera, tiene una suficiente flexibilidad y una excelente resistencia a las condiciones climáticas, al mismo tiempo que mantiene una resistencia y resistencia al desgaste casi iguales a las de un producto convencional.

La cantidad de aplicación puede ser controlada mediante la tensión sobre la tela tejida 2 de fibra de vidrio mediante el rodillo 15 de tensión, la viscosidad del líquido 13 de resina de fluorocarbono y el ángulo formado por las cuchillas 16.

La resina 13 de fluorocarbono que sirve como la capa 3 de resina se prepara como sigue.

Como la primera resina de fluorocarbono, se prepara una resina que contiene un copolímero de fluoruro de vinilideno, un copolímero acrílico y óxido de titanio. En este caso, la primera resina de fluorocarbono puede contener agua o ácido silícico hidratado.

Como la segunda resina de fluorocarbono, se prepara una resina que contiene un copolímero de fluoruro de vinilideno, un polímero de siloxano y un polímero acrílico reticulado.

Por ejemplo, estas resinas son ajustadas a una relación predeterminada de 1:1 son diluidas con agua para obtener una viscosidad predeterminada (por ejemplo, 1500 cps) y se colocan en el depósito 14 de impregnación.

Específicamente, la primera resina de fluorocarbono es una composición que contiene ZEFFLE (Daikin Industries, Ltd., marca registrada) formada por un copolímero de fluoruro de vinilideno y un copolímero (met)acrílico y óxido de titanio.

La primera resina de fluorocarbono es una dispersión acuosa de una partícula de polímero sembrada que contiene flúor y es fabricada mediante un método de fabricación que incluye:

etapa (I) para fabricar una dispersión acuosa de una partícula de polímero (A) que contiene flúor sometiendo un monómero que contiene al menos una fluoroolefina a una polimerización en dispersión acuosa en presencia de un compuesto (1) representado por la fórmula (1);

5 etapa (II) para fabricar una dispersión acuosa de una partícula de polímero (B) sembrada que contiene flúor sometiendo un monómero con insaturación etilénica a polimerización de siembra con la partícula de polímero (A) que contiene flúor en la dispersión acuosa de la partícula de polímero (A) que contiene flúor.

10 En este caso, la dispersión acuosa de la partícula de polímero (A) que contiene flúor es fabricada sometiendo un monómero que contiene al menos una fluoroolefina a una polimerización en dispersión acuosa en presencia del compuesto (1) representado por la fórmula (1):



15 (en la fórmula, R es un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno y/o un grupo hidrocarbonado que tiene opcionalmente un grupo polar) en la etapa (I)

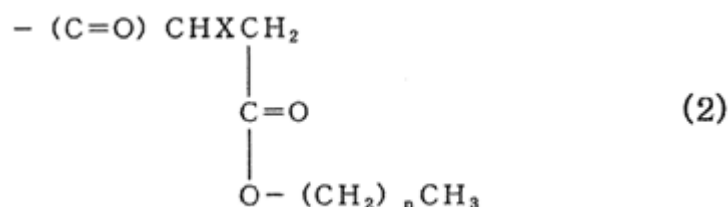
20 R en el compuesto (I) representado por la fórmula 1) es un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno y/o un grupo hidrocarbonado que tiene opcionalmente un grupo polar. El grupo R hidrocarbonado puede tener dos o más tipos de un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno y un grupo polar. El grupo hidrocarbonado R puede ser lineal o ramificado. Un peso molecular del mismo es preferentemente de 45 a 5.000.

25 El grupo polar puede estar en un extremo del grupo R hidrocarbonado o en un extremo de un grupo ramificado. Ejemplos de grupo polar incluyen un grupo representado por $-\text{L}^-\text{M}^+$ (L^- es SO_3^- , OSO_3^- , PO_3^- , OPO_3^- , COO^- , o similar; M^+ es un catión monovalente como un ión de litio, un ion de potasio, un ion de sodio, un ion de rubidio, un ion de cesio o un ion de amonio).

30 Ejemplos preferidos de un compuesto representado por la fórmula (1) incluyen: en la fórmula (1),

un compuesto (2) en el que R está representado por la fórmula (2):

(fórmula química 1)

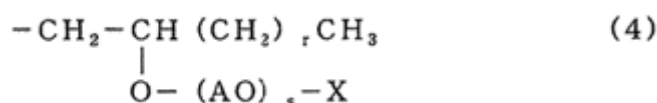


35 (en la fórmula, X es H o SO_3Y (Y es NH_4 o un átomo de metal alcalino, por ejemplo Na o K); n es un número entero de 0 a 19); un compuesto (3) en el que R está representado por la fórmula (3):



40 (en la fórmula, AO es un grupo oxialquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; p es un número entero positivo; X es H o SO_3Y (Y es NH_4 o un átomo de metal alcalino, por ejemplo, Na o K)); cuando está presente una pluralidad de AO, los AO pueden ser iguales o diferentes uno de otro, y pueden formar dos o más estructuras de bloques; y un compuesto (4) en el que R está representado por la fórmula (4):

(fórmula química 2)

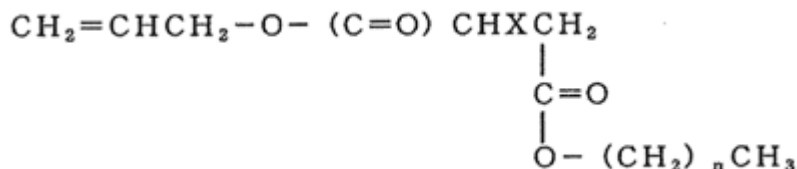


50 (en la fórmula, AO es un grupo oxialquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, X es H o SO_3Y (Y es NH_4 o un átomo de metal alcalino, por ejemplo, NaOK); R es un número entero de 0 a 20; S es un número entero positivo; cuando está presente una pluralidad de AOs, los AOs pueden ser iguales o diferentes unos de otros

y pueden formar dos o más estructuras de bloques).

El compuesto (2) que tiene R representado por la fórmula (2) es preferentemente un compuesto representado por

(fórmula química 3)



(en la fórmula, n es 11 o 12; X es igual que en la fórmula (2)). Ejemplos de un producto disponible en el comercio incluyen ELEMNOL JS-20 fabricado por la entidad Sanyo Kasei Co., Ltd.

El compuesto (3) que tiene R representado por la fórmula (3) es preferentemente un compuesto representado por



(en la fórmula, R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; R² es un grupo alquileo que tiene 2 o más átomos de carbono; AO es un grupo oxialquileo lineal ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; p es un número entero positivo; x es H o SO₃Y (Y es NH₄ o un átomo de metal alcalino);

Cuando está presente una pluralidad de AOs, los AOs pueden ser iguales o diferentes unos de otros y pueden formar dos o más estructuras de bloque).

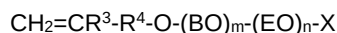
R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono y de forma particularmente preferida, un grupo metilo desde el punto de vista de que se obtenga una estabilidad excelente de una dispersión.

R² es un grupo alquileo que tiene dos o más átomos de carbón y puede ser lineal o ramificado. Por encima de todo es preferible un grupo alquileo que tiene 2 a 10 átomos de carbono y es particularmente preferido un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono desde el punto de vista de una excelente estabilidad de dispersión.

AO es un grupo oxialquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, como óxido de etileno (-CH₂CH₂O-), óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano o -CH(CH₃)O-, y puede ser obtenido mediante un método como una polimerización por adición de un óxido de alquileo. Cuando AO se forma mediante una polimerización por adición de un óxido de alquileo, AO se determina mediante un óxido de alquileo añadido o similar. La forma de polimerización de un óxido de alquileo añadido o similar no está limitada, pero puede ser una homopolimerización de un tipo de óxido de alquileo, copolimerización aleatoria de dos o más tipos de óxidos de alquileo, copolimerización aleatoria de los mismos o copolimerización aleatoria/de bloques de los mismos.

P es un número entero positivo y es, por ejemplo, de 0 a 1000, preferentemente de 1 a 200 y de forma particularmente preferida, de 10 a 40.

El compuesto (3) es de forma particularmente preferida un compuesto representado por



(en la fórmula, R³ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R⁴ es un grupo alquileo lineal que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; X es igual que en la fórmula (1), BO es una unidad de óxido de butileno, EO es una unidad de CH₂CH₂O o una unidad de CH(CH₃)O; m es un número entero de 0 a 50; n es un número entero de 0 a 100; m+n es un número entero de 0 a 150).

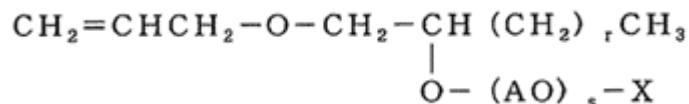
Ejemplos específicos del compuesto (3) incluyen los siguientes, pero sin limitación a los mismos.

Es preferible un compuesto representado por CH₂=C(CH₃)CH₂CH₂-O-(BO)_m-(EO)_n-H o CH₂=C(CH₃)CH₂CH₂-O-(BO)_m-(EO)_n-SO₃NH₄

(en la fórmula, BO, EO, n y m son como en lo que antecede) es preferible.

Ejemplos de un producto disponible en el el comercio incluyen LATEMUL PD-104 y PD-420 fabricados por la entidad Kao Corporation.

El compuesto (4) que tiene R representado por la fórmula (4) es preferentemente un compuesto representado por (fórmula química 4)



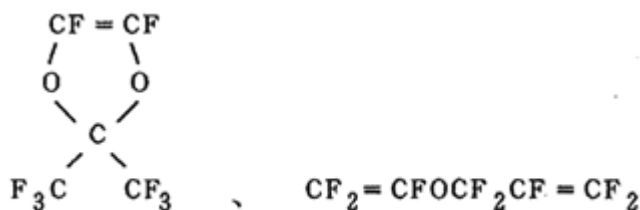
(en la fórmula, AO, X r y s son iguales que en la fórmula (4)). La descripción de AO y sus ejemplos son iguales que en la fórmula (3).

Ejemplos de un producto disponible en el comercio incluyen Aqualon KH-10 fabricado por la entidad Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

Ejemplos de un copolímero de fluoruro de vinilideno contenido en la primera resina de fluorocarbono incluyen un copolímero de VDF/TFE, un copolímero de VDF/TFE/CTFE, un copolímero de VDF/HFP, un copolímero de VDF/TF/HFP y un copolímero de VDF/CTFE.

Una fluoroolefina polimerizada mediante el método de fabricación de la presente invención no está particularmente limitada, pero se pueden usar uno o más tipos de la misma. Ejemplos de una fluoroolefina incluyen una fluoroolefina como tetrafluoroetileno (FE), hexafluoropropileno (HFP), prefluoro(alquil-vinil-éter)PAV, o

(fórmula química 5)

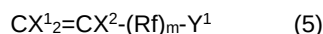


; y

una no perfluoroolefina como clorotrifluoroetileno (CTFE), fluoruro de vinilo (VF), fluoro de vinilideno (VdF), trifluoroetileno, trifluoropropileno, pentafluoropropileno, tetrafluoropropileno, hexafluorobuteno, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,3,3,3-tetrafluoro propeno o 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno.

Ejemplos de PAVE incluyen perfluoro(metil-vinil-éter) (PMVE), perfluoro(etil-vinil-éter) (PEVE) y perfluoro(propil-vinil-éter) (PPVE).

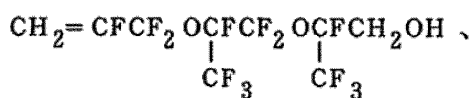
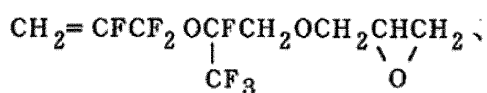
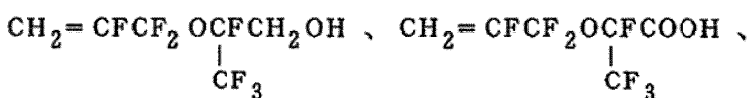
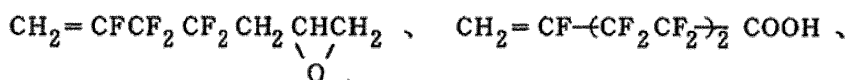
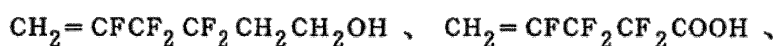
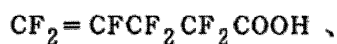
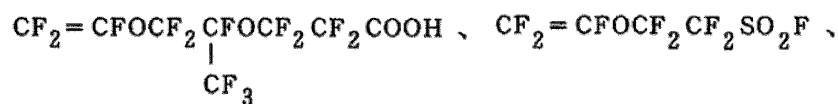
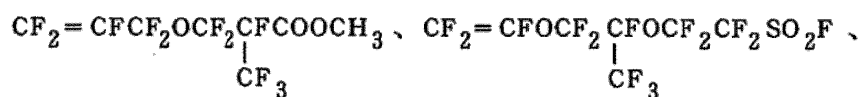
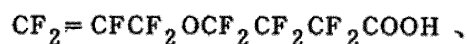
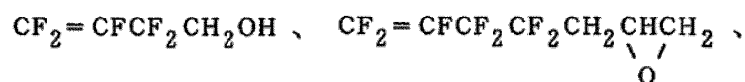
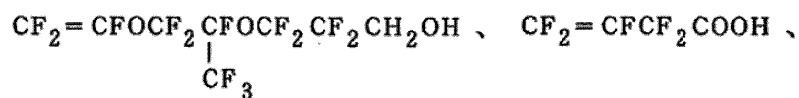
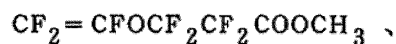
Además, se puede usar un monómero de fluoroolefina que contiene un grupo funcional. Ejemplos de la fluoroolefina que contiene un grupo funcional incluyen un compuesto representado por la fórmula (5):



(en la fórmula, Y¹ es -OH, -COOH, -SO₂F, -SO₃M² (M² es un átomo de hidrógeno, un grupo NH₄ o un metal alcalino), un grupo alcóxicarbonilo, un carboxilato, un grupo carboxilato, un grupo epoxi, un grupo ciano; X¹ y X² son iguales o diferentes uno de otro y son cada un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor; Rf es un grupo alquileo que contiene flúor divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono o un grupo alquileo que contiene flúor divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y que contiene un enlace éter; m es 0 o 1).

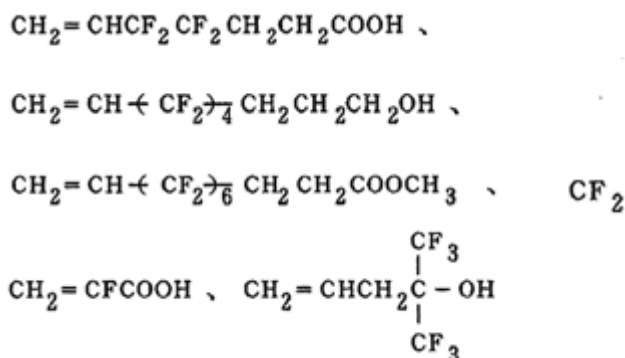
Ejemplos específicos del mismo incluyen

(Formula química 6)



y

(fórmula química 7)



- 5 Como en la no perfluoroolefina, se puede usar un monómero que contenga yodo. Ejemplos del mismo incluyen un yoduro de perfluoroalquil-vinil-éter como perfluoro(6,6-dihidro-6-yodo-3-oxa-1-hexeno) o perfluoro (5-yodo-3-oxa-1-penteno) descritos en los documentos JP 5-63482 B o JP 62-12734 A.

En la presente realización se puede usar un monómero que no contiene flúor copolimerizable con una fluoroolefina.

- 10 En la presente realización, se realiza una polimerización en dispersión acuosa en presencia del compuesto (1) (tensioactivo). Ejemplos de la polimerización en dispersión acuosa incluyen una polimerización en emulsión y polimerización en suspensión. La polimerización en emulsión es particularmente adecuada desde el punto de vista de producir muchas partículas de polímero que tienen cada una un diámetro de partículas pequeño. La polimerización en emulsión aplicada en una fase inicial de la polimerización por siembra, es decir en la fabricación de una partícula de siembra, es particularmente adecuada desde el punto de vista de ser capaz de producir más partículas, incluso cuando la cantidad de tensioactivo en un polímero que contiene flúor obtenido es la misma.

- 20 Por ejemplo, la cantidad del compuesto (1) usado es preferentemente de 10 a 5000 ppm y, más preferentemente, de 20 a 4000 ppm con respecto a la cantidad total de agua en la polimerización en emulsión. La cantidad del compuesto (1) de menos de 10 ppm tiende a reducir la actividad superficial y a reducir el número de partículas generadas.

- 25 La polimerización en emulsión procede de forma suficiente y estable incluso con el solo uso del compuesto (1). Sin embargo, el compuesto (1) puede ser usado en combinación con otro tensioactivo.

El otro tensioactivo puede ser un tensioactivo que contiene flúor o un tensioactivo que no contiene flúor (hidrocarburo) (excepto para el compuesto de fórmula (1) anterior).

- 30 El tensioactivo que contiene flúor es preferentemente un tensioactivo aniónico que contiene flúor. Como el tensioactivo aniónico que contiene flúor, se puede usar un tensioactivo conocido. Ejemplos del mismo incluyen tensioactivos descritos en los documentos US 2007/0015864 A, US 2007/0015865 A, US 2007/0015866 A, US 2007/0276103 A, US 2007/0117914 A, US 2007/142541 A, US 2008/0015319 A, US 3250808, US 3271341, JP 2003-119204 A, WO 2005/042593 A, WO 2008/060461 A, WO 2007/046377 A, WO 2007/119526 A, WO 2007/046482 A, y WO 2007/046345 A.

- 35 Ejemplos específicos del tensioactivo que contiene flúor que pueden ser usados conjuntamente incluyen $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOM}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$, $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$, $\text{H}(\text{CF}_2)_m\text{COOM}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_p\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, y $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{M}$ (en la fórmula, M es un catión monovalente; n es un número entero de 2 a 5; m es un número entero de 2 a 10; p es un número entero de 2 a 10; q es un número entero de 2 a 10).

- 45 Entre estos tensioactivos, es preferible un tensioactivo que contiene flúor que tiene 6 o menos átomos de carbono, y es particularmente preferible un tensioactivo aniónico que contiene flúor que tiene 6 o menos átomos de carbono desde el punto de vista de ser capaz de aumentar una concentración de un polímero que contiene flúor en un líquido del producto de polimerización obtenido y producir una dispersión estable.

- 50 Ejemplos del tensioactivo que no contiene flúor (hidrocarburo) incluyen un tensioactivo de hidrocarburo como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{M}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_s\text{SO}_4\text{M}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_t\text{COOM}$, $\text{H}(\text{CH}_2)_u\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v\text{H}$, o $(\text{NaSO}_3)\text{CH}((\text{CH}_2)_w\text{CH}_3)((\text{CH}_2)_x\text{CH}_3)$ (en la fórmula, M es un catión monovalente; r es un número entero de 2 a 16; s es un número entero de 2 a 16; t es un número entero de 2 a 16; u es un número entero de 2 a 40; v es un número entero de 2 a 45; w+x = 10 a 20).

Por ejemplo, como la cantidad del otro tensioactivo que puede ser usado conjuntamente, la cantidad total del otro tensioactivo y el compuesto (1) es preferentemente de 10 a 5000 ppm y, más preferentemente, de 20 a 4000 ppm con respecto a la cantidad total de agua en la polimerización en emulsión. La cantidad total del compuesto (1) y el otro tensioactivo de menos de 10 ppm tiende a reducir la actividad superficial y a reducir el número de partículas generadas. Ejemplos del tensioactivo que puede ser usado conjuntamente incluye además un tensioactivo reactivo que contiene flúor formado por un compuesto que contiene flúor que tiene un enlace insaturado polimerizable por radicales y un grupo hidrófilo en una molécula del mismo. Cuando el tensioactivo reactivo que contiene flúor está presente en un sistema de reacción durante la polimerización, el tensioactivo reactivo que contiene flúor puede constituir una parte de la cadena polímera de un polímero.

Como el tensioactivo reactivo, por ejemplo, se puede usar un compuesto que contiene flúor descrito en el documento JP-8-67795A.

La temperatura de polimerización no está particularmente limitada, pero una se emplea una temperatura optima según el tipo de iniciador de polimerización. Sin embargo, cuando la temperatura es demasiado elevada, la densidad del monómero se reduce fácilmente en fase gaseosa o se produce una reacción de ramificación de un polímero y no puede ser obtenido de forma necesaria un copolímero deseado. La temperatura es preferentemente de 40 a 120°C y, más preferentemente, de 50 a 100°C. Un monómero puede ser suministrado de forma continua o secuencial.

Como el iniciador de polimerización, se puede usar un peróxido soluble en agua. Sin embargo, un peroxicarbonato como peroxicarbonato de diisopropilo (IPP) o peroxicarbonato de di-n-propilo (NPP) como un iniciador soluble en aceite típico tiene riesgo de explosión, es caro y provoca fácilmente que se adhieran incrustaciones a la superficie de la pared o similar en un depósito de polimerización durante una reacción de polimerización de forma desventajosa. Con el fin de reducir adicionalmente un ajuste permanente de la compresión de un fluoropolímero, se usa preferentemente un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua. Ejemplos preferidos del iniciador de polimerización por radicales soluble en agua incluyen una sal de amonio de ácido persulfúrico, ácido perbórico, ácido perclórico, ácido perfosfórico o ácido percarbónico, una sal de potasio de los mismos y una sal de sodio de los mismos. El persulfato de amonio y el persulfato de potasio son particularmente preferidos.

La cantidad de adición del iniciador de polimerización no está particularmente limitada. Sin embargo, la cantidad hasta un alcance que no reduzca una velocidad de polimerización de forma significativa (por ejemplo, una concentración de varios ppm con respecto al agua) o más solo necesita ser añadida una vez en una fase inicial de la polimerización, de forma secuencial o continua. El límite superior está dentro de un intervalo capaz de retirar el calor de reacción de la polimerización desde una superficie de un aparato.

En el método de fabricación de la presente invención, puede ser adicionalmente añadido un agente de ajuste del peso molecular o similar. El agente de ajuste del peso molecular puede ser añadido de una vez en una fase inicial, de forma continua, o en cantidades crecientes.

Ejemplos del agente de ajuste del peso molecular incluyen un éster como malonato de dimetilo, malonato de dietilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo o succinato de dimetilo, isopentano, isopropanol, acetona, diversos mercaptanos, tetracloruro de carbono, ciclohexano, monoyodometano, 1-yodometano, 1-yodopropano, yoduro de isopropilo, diyodometano, 1,2-diyodometano y 1,3-diyodopropano.

Además, puede ser añadido un agente tamponante o similar de forma apropiada pero su cantidad está preferentemente en un intervalo que no perjudique un efecto de la presente invención.

Una presión de polimerización solo necesita ser seleccionada de forma apropiada en un intervalo de 0,1 a 10 MPa, preferentemente en un intervalo de 0,2 a 8 MPa. En este intervalo, la presión puede ser baja (de 0,1 a 1 MPa) o elevado de 1 a 10 MPa).

Ejemplos de un medio de agitación incluyen una lámina de anclaje, una hoja de turbina y una lámina de inclinación. Sin embargo, la agitación con una lámina grande denominada Fullzone o Maxblend es preferida desde el punto de vista de una excelente difusión de un monómero y una excelente estabilidad en dispersión de un polímero. Un aparato de agitación puede ser un aparato de agitación horizontal o un aparato de agitación vertical.

En la etapa (I) de la presente invención, la dispersión acuosa puede ser obtenida incluso con una concentración más elevada del polímero que contiene flúor en el líquido del producto de polimerización. Por ejemplo, cuando se usa únicamente el compuesto de fórmula (1), puede ser obtenida una dispersión acuosa estable del polímero que contiene flúor incluso a una concentración del polímero que contiene flúor de aproximadamente 45% en peso. Sin embargo, Cuando se usa un tensioactivo que contiene flúor, particularmente un tensioactivo aniónico que contiene flúor que tenga 6 o menos átomo de carbono, puede ser obtenida una dispersión acuosa del polímero que contiene flúor a una concentración elevada de más de 45% en peso, por ejemplo, de 45 a 55% en peso en un estado estable. La partícula de polímero (A) que contiene flúor obtenida en la etapa (I) tiene un diámetro de partículas medio numérico de aproximadamente 100 a 200 nm, un peso molecular medio numérico de aproximadamente $1,0 \times 10^4$ a

$1,0 \times 10^6$ y una distribución bien definida de pesos moleculares (Mp/Mn) de aproximadamente 2 a 5. El número de partículas en la dispersión acuosa es de 1×10^{14} a 1×10^{15} recuentos/g (agua).

Etapa (II)

En la etapa (II), en la dispersión acuosa de la partícula de polímero (A) que contiene flúor obtenida en la propia etapa (I), o en una dispersión acuosa obtenida ajustando el número de partículas mediante la dilución de la dispersión acuosa de la partícula del polímero (A) que contiene flúor obtenida en la etapa (I) con agua, un monómero con insaturación etilénica es sometido a una polimerización de siembra con una partícula de polímero (A) que

contiene flúor. La polimerización de siembra realizada en la etapa (II) es un método de polimerización convencionalmente conocido (por ejemplo, documento JP 8-67795A) y es un método en el que un monómero con insaturación etilénica es añadido a una dispersión acuosa de una partícula de polímero y el monómero con insaturación etilénica es sometido a una polimerización en dispersión acuosa usando la partícula de polímero (partícula de siembra) como un núcleo.

Ejemplos de la polimerización en dispersión acuosa incluyen la polimerización en emulsión y la polimerización en suspensión como en la etapa (I). La polimerización en emulsión es particularmente adecuada desde el punto de vista de la preparación de partículas de polímero fácilmente uniformes. Como condiciones de la polimerización de siembra o similar en la etapa (II) de la presente invención, se pueden emplear condiciones convencionalmente conocidas.

La polimerización en emulsión procede de forma suficiente y estable incluso con el solo uso del compuesto (1). Sin embargo, el compuesto (1) puede ser usado en combinación con otro tensioactivo. Como el otro tensioactivo usado, se puede usar en la etapa (II) el compuesto y la cantidad del mismo ilustrados en la etapa (I).

Por ejemplo, la cantidad del compuesto (1) usado en la etapa (II) es preferentemente de 10 a 5000 ppm y, más preferentemente, de 20 a 4000 ppm con respecto a la cantidad total de agua en la polimerización en emulsión. La cantidad de compuesto (1) de menos de 10 ppm tiende a reducir la actividad superficial y hace difícil la obtención de una dispersión acuosa estable.

El monómero con insaturación etilénica sometida a una polimerización de siembra en la etapa (II) solo es necesario que sea un monómero que tenga un enlace con insaturación etilénica polimerizable por radicales. Sin embargo, sus ejemplos preferidos incluyen un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, un ácido carboxílico insaturado, un alquilvinil-éter que contiene un grupo hidroxilo, un éster vinílico de ácido carboxílico y una α -olefina.

Específicamente, como un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, un éster alquílico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono es un ejemplo desde el punto de vista de una excelente compatibilidad con el polímero (A) que contiene flúor. Ejemplos del mismo incluyen uno o más tipos de un éster de ácido (met)acrílico como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo o metacrilato de ciclohexilo.

Ejemplos específicos del ácido carboxílico insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinil-acético, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido 3-aliloxi-propiónico, ácido 3-(2-aliloxi-etoxycarbonil)propiónico, ácido itacónico, monoéster de ácido itacónico, ácido maleico, monómero de ácido maléico, anhídrido maleico, ácido fumárico, monoéster de ácido fumárico, ftalato de vinilo, piromelitato de vinilo y ácido undecilénico. Entre estos ejemplos, son preferibles ácido vinil-acético, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, monoéster de ácido maleico, ácido fumárico, monoéster de ácido fumárico, ácido 3-aliloxipropiónico y ácido undecilénico que tengan una propiedad de baja homopolimerización desde los puntos de vista de la dificultad en la formación un homopolímero debido a la propiedad de baja homopolimerización y un fácil control en la introducción de un grupo carboxilo.

Ejemplos específicos del alquilvinil-éter que contienen un grupo hidroxilo incluyen 2-hidroxietilvinil-éter, 3-hidroxipropilvinil-éter, 2-hidroxipropilvinil-éter, 2-hidroxi-2-metilpropilvinil-éter, 4-hidroxibutilvinil-éter, 4-hidroxi-2-metilbutilvinil-éter, 5-hidroxipentilvinil-éter, 6-hidroxihexilvinil-éter, 2-hidroxietilalil-éter, 4-hidroxibutilalil-éter y glicerolmonoalil-éter. Entre estos ejemplos, son preferibles 4-hidroxibutilvinil-éter y 2-hidroxietilvinil-éter desde el punto de vista de una excelente reactividad de polimerización.

Ejemplos específicos del éster vinílico de ácido carboxílico incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, caproato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, ciclohexilcarboxilato de vinilo, benzoato de vinilo y p-vinilbenzoato de t-butilo, que pueden conferir una característica como una mejora del brillo o el aclarado en la temperatura de transición vítrea a una película de revestimiento.

El contenido del monómero con insaturación etilénica cometida a la polimerización de siembra es preferentemente de 5 a 400 partes en peso y, más preferentemente, de 10 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso

del de la partícula de polímero (A) que contiene flúor (contenido de sólido).

La partícula de polímero (B) de siembra que contiene flúor, obtenida en las etapas (I) y (II), tiene un diámetro medio de partículas de aproximadamente 110 a 300 nm, un peso molecular medio numérico de aproximadamente $1,0 \times 10^4$ a $1,0 \times 10^6$ y una distribución bien definida de pesos moleculares (Mp/Mn) de aproximadamente 1,5 a 4,0. El número de partículas en la dispersión acuosa es de 1×10^{12} a 1×10^{15} recuentos/g (agua).

La primera resina de fluorocarbono puede ser aplicada a diversas aplicaciones como tal o modificando apropiadamente la primera resina de fluorocarbono.

Para la primera resina de fluorocarbono, puede ser empleado una relación de aditivos o combinación convencionalmente conocida, además del uso de la partícula de polímero (B) de siembra que contiene flúor como un material formador de película de una composición de revestimiento acuosa. Por ejemplo, la concentración de la partícula de polímero (B) de siembra que contiene flúor solo necesita ser seleccionada en un intervalo de aproximadamente 10 a 60% en peso.

Cuando se prepara la primera resina de fluorocarbono en forma de una composición de revestimiento acuosa con un pigmento, solo es necesario agitar y mezclar una cantidad predeterminada de una dispersión de pigmento obtenida dispersando agua, un pigmento como óxido de titanio, un desespumante, un dispersante de pigmentos, un agente para ajustar el pH o similar en una dispersión acuosa de la partícula de polímero (B) de siembra que contiene flúor por adelantado usando una máquina de dispersar pigmentos como un molino de arena y una cantidad predeterminada de un agente auxiliar formador de película, seguidamente se añadió una cantidad predeterminada de un espesante al mismo y mezclarlo con el mismo y añadir otro aditivo necesario de forma apropiada. Cuando se prepara una composición de revestimiento acuosa sin un pigmento, solo es necesario añadir agua, un agente auxiliar formador de película, un desespumante, un espesante, un agente para ajustar el pH y otro aditivo necesario a una dispersión acuosa de la partícula de polímero (B) de siembra que contiene flúor si es necesario y agitar y mezclar la mezcla resultante mediante un método conocido.

Como el aditivo de la primera resina de fluorocarbono, puede ser añadido un agente auxiliar formador de película, un agente anticongelante, un pigmento, un material de carga, un dispersante de pigmentos, un desespumante, un agente de nivelación, un agente de ajuste de la reología, un conservante, un absorbedor ultravioleta, un antioxidante, un agente mateante, un agente vulcanizante, o similar, si es necesario. En lo que sigue se describirán características de la primera resina de fluorocarburo y un aparato y condiciones de medida usados para evaluar las características que son como sigue.

(1) Diámetro medio de partículas

aparato de medición: microtrac UPA fabricado por la entidad HONEYWELL Inc.

método de medición: método de dispersión de luz dinámica

Se obtiene una muestra diluyendo una emulsión que va a ser medida con agua pura hasta una concentración medible y se mide a temperatura ambiente. El diámetro medio numérico de los datos obtenidos se usa como un diámetro de partículas.

(2) Número de partículas

Método de cálculo: usando el diámetro medio de partículas determinado en el apartado (1) y un contenido de sólido, se realiza el cálculo asumiendo que una gravedad específica de un polímero es 1,8.

(3) Análisis RMN

aparato de medición de RMN: fabricado por la entidad Varian Medical Systems, Inc.

condiciones de medición de ^1H -RMN: 400 MHz (tetrametilsilano = 0 ppm)

condiciones de medición de ^{19}F -RMN: 376 MHz (triclorofluorometano = 0 ppm)

(4) Análisis de pesos moleculares

Usando un dispositivo Shodex GPC-104 fabricado por la entidad Showa Denko K.K., se determinaron un peso molecular medio ponderal y un peso molecular medio numérico en términos de poliestireno estándar.

Las condiciones de medición son como sigue.

Vehículo: tetrahidrofurano

Caudal: 0,6 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

5

Muestra: solución de THF al 3% de una resina que va a ser medida

(5) Índice del caudal en estado fundido (MFR)

- 10 Usando un dispositivo de ensayo del índice en estado fundido Dynisco fabricado por la entidad Yasuda Seiki Seisakusho Co., Ltd., se ponen aproximadamente 6 g de resina en un cilindro ID 0,96 cm, cuya temperatura se mantiene a $250^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Posteriormente la resina se deja en reposo durante 5 minutos y la temperatura alcanza un estado de equilibrio, la resina se extruye a través de un orificio que tiene un diámetro de 2,09 cm y una longitud de 0,8 cm bajo una carga de pistón de 10 kg y se usa un valor medio de tres valores recogidos en el mismo período de tiempo. Una unidad del mismo es g/10 min.

15

(6) Propiedad de espumación

- 20 Una placa revestida de ensayo se seca 23°C durante un día. Posteriormente se sumergen dos en las placas revestida de ensayo en 1 kg de agua a 23°C durante tres días. Se pesan 50 g del agua usada para la inmersión en una botella de vidrio de 100 ml, la botella de vidrio se agita hacia arriba y abajo a mano 50 veces y se mide la altura de una espuma desde una superficie del líquido inmediatamente después y 30 minutos más tarde.

(7) Ensayo en cuanto a la resistencia a agua caliente

25

Una placa revestida de ensayo se seca a 23°C durante 7 días. Seguidamente se sumerge en agua a 60°C durante 7 días según la norma JIS K5600-6-2, y seguidamente se seca 23°C durante un día. Se evalúan los grados de hinchamiento (JIS K5600-8-2) agrietamiento (JIS K5600-8-4) y desprendimiento (JIS K5600-8-5).

- 30 Evaluación estándar para el grado de hinchamiento (JIS K5600-8-2)

La densidad se divide en graduaciones de 0 a 5 (0 es la más pequeña). El tamaño se divide en graduaciones de S1 a S5 (S1 es el más pequeño). Por ejemplo, una graduación se describe como 2 (S1).

- 35 Evaluación estándar para el grado de agrietamiento (JIS K5600-8-4)

La densidad se divide en graduaciones de 0 a 5 (0 es la más pequeña). El tamaño se divide en graduaciones de S0 a S5 (S0 es el más pequeño). La profundidad se divide en graduaciones de a a c (a es la más pequeña). Por ejemplo, una graduación se describe como 2 (S1)b.

40

Evaluación estándar para el grado de desprendimiento (JIS K5600-8-5)

La densidad se divide en graduaciones de 0 a 5 (0 es la más pequeña). El tamaño se divide en graduaciones de S1 a S5 (S1 es la más pequeña). La profundidad se divide en graduaciones de a y b (a es menos profunda). Por ejemplo, una graduación se describe como 2(S1)a.

45

(8) Ensayo para la resistencia a la congelación y descongelación

- 50 Una placa revestida de ensayo se seca a 23°C durante siete días, seguidamente se deja en reposo al aire a -20°C durante 2 horas y seguidamente se sumerge en agua 10°C durante 2 horas. Posteriormente este ciclo se repite 100 veces, la placa de revestimiento de ensayo se seca a 23°C durante un día. Los grados de hinchamiento (JIS K5600-8-2), agrietamiento (JIS K5600-8-4) y desprendimiento (JIS K5600-8-5) se evalúan de una manera similar al ensayo para la resistencia al agua caliente.

- 55 (9) Ensayo para la propiedad de formación de película a baja temperatura

Una placa de ensayo se seca a $5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante cuatro horas según la norma JIS 56637.7.3, seguidamente se sumerge en agua a $5 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas y seguidamente se seca a $5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante tres horas. Se evalúan las graduaciones para el hinchamiento (JIS K5600-8-2), agrietamiento (JIS K5600-8-4) y desprendimiento (JIS K5600-8-5).

60

(10) Brillo (brillo especular de 60°)

El brillo superficial de una placa revestido de ensayo se mide según la norma JIS K5600-4-7 usando un medido de brillo de ángulo variable (Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.), VGS (marca registrada)).

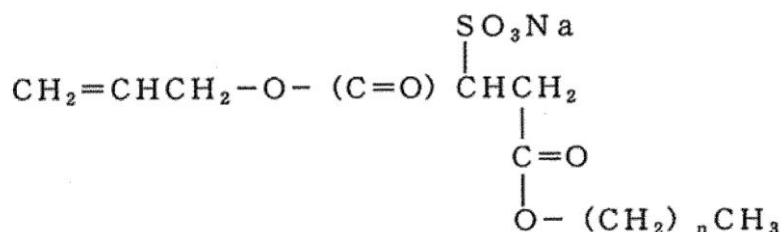
65

Ejemplo de referencia (fabricación de dispersión acuosa de polímero de partícula de polímero (B-1) de siembra que contiene flúor)

Etapa (I)

En un autoclave de acero inoxidable de 2 l, se introducen 500 g de agua de intercambio iónico, 2,2 g de solución acuosa al 50% en peso de perfluorohexanoato de amonio (C6) (concentración de perfluorohexanoato de amonio de 2200 ppm/agua como disolvente de polimerización, el mismo con posterioridad) y 0,789 g de una solución acuosa al 38% en peso de compuesto (2-1) representado por la fórmula (2-1):

(Fórmula química 8)



(en la fórmula, n es 11 o 12) (concentración de compuesto 2-1) 600 ppm/agua). Una parte interior del sistema se sustituyó suficientemente con gas nitrógeno y seguidamente se redujo la presión de la misma. Posteriormente, se comprimió una mezcla de monómeros VdF/TFE/CTFE (= 72,2/16,0/11,8% b en y moles) en un depósito de polimerización, de forma que la presión del sistema era de 0,75 a 0,8 MPa y la temperatura se elevó a 70°C.

Posteriormente, una solución de iniciador de polimerización obtenida disolviendo 1,00 g de persulfato de amonio (APS) en 4 ml de agua de intercambio iónico y 0,75 g de acetato de etilo se comprimió en el depósito de polimerización con gas nitrógeno y la reacción se comenzó mientras el interior del depósito de polimerización se agitaba a 600 rpm.

Cuando la presión interna comenzó a caer con el progreso de la polimerización, se suministró una mezcla de monómeros de VdF/TFE/CTFE (= 72,2/16,0/11,8% en moles) de forma que la presión interna se mantuvo de 0,75 a 0,8 MPa. Se liberó un monómero sin reaccionar 7 hora y 30 minutos después del comienzo de la polimerización. El autoclave se enfrió para obtener una dispersión acuosa de un polímero que contiene flúor que tiene una concentración de sólidos de 46,1% en peso.

Una composición de copolimerización se examinó mediante análisis TRMN y la composición era VdF/TFE/CTFE = 72,1/14,9/13 (% en moles). El diámetro medio de partículas del polímero que contiene flúor resultante fue 112,4 nm. El número de partículas en la dispersión acuosa fue de $5,0 \times 10^{14}$ (recuentos/g (agua)).

Se realizó una coagulación congelando 200 g de la dispersión acuosa a -10°C durante 24 horas. El producto coagulado resultante se lavó con agua y se secó para obtener un polímero (A-1) que contiene flúor.

El MFR del polímero (A-1) que contiene flúor fue de 4,96 g/10 min. El peso molecular medio numérico (nm) del polímero (A-1) que contiene flúor y el peso molecular medio ponderal (Mp) medido mediante GPC fueron $9,12 \times 10^4$ y $4,03 \times 10^5$, respectivamente. La distribución de pesos moleculares Mp/Mn fue 4,42.

Etapa (II)

Se añadieron 43,94 g (12900 ppm/agua) del compuesto representado por la fórmula (2-1) a 2409,3 g de una dispersión acuosa (concentración de sólido de 46,2% en peso) de la partícula de polímero (A-1) que contiene flúor obtenida en la etapa (I) y se realizó una mezcla de forma suficiente para preparar una dispersión acuosa.

Posteriormente, se colocaron 467,5 de metacrilato de metilo (MMA), 4,8 g de acrilato de butilo (BA), 4,8 g de ácido acrílico (Ac, 2,4 g de mercaptano y 159,0 g de agua en un matraz que tenía un volumen de 0,5 l. Se realizó una mezcla de forma suficiente con una máquina emulsuonadora para preparar una solución emulsionada preliminar.

La cantidad total de la solución emulsionada preliminar se añadió gradualmente a la dispersión acuosa anterior del polímero que contiene flúor y se realizó una mezcla de forma suficiente. Posteriormente, se le añadieron adicionalmente 15,9 g (12300 ppm/agua) de metacrilato de polietilenglicol-monometil-éter (RMA-450 (marca registrada) fabricado por la entidad Nippon Emulsifier Co., Ltd.) como tensioactivo y 95,4 g (36800 ppm/agua) de una solución acuosa al 50% de sulfato de metacriloxi-polioxiálquilenosodio (RS-3000 (marca registrada) fabricado por la entidad Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) y se realizó una mezcla de forma suficiente. La temperatura interna se

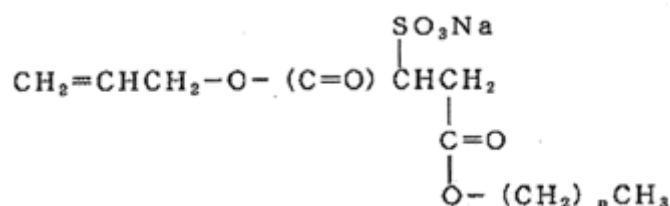
elevó a 75° C. Se provocó que continuara la polimerización mientras se añadía 75,15g de persulfato de amonio (APS) (solución acuosa de 1% en peso) en cuatro partes cada 40 minutos. La solución de la reacción se enfrió a temperatura ambiente dos horas después del comienzo de la polimerización y la reacción se terminó para obtener una dispersión acuosa de un polímero (B-1) de siembra que contiene flúor (cantidad obtenida 3046,7 g, concentración de sólidos 51,7% en peso). El diámetro medio de partículas del polímero de siembra resultante era de 159,4 nm.

Ejemplo de referencia 2 (fabricación de una dispersión acuosa de partícula de polímero (B-2) de siembra que contiene flúor

Etapla (I)

En un autoclave de acero inoxidable de 2 l, se colocaron 500 g de agua de intercambio iónico y 0,789 g de una solución acuosa al 38% en peso de un compuesto (2-1) representado por la fórmula (2-1):

(fórmula química 9)



(en la fórmula, n es 11 o 12) (concentración de compuesto (2-1) 600 ppm/agua).

Una parte interior del sistema fue suficientemente sustituida con gas nitrógeno y seguidamente se redujo la presión del mismo. Posteriormente, se comprimió una mezcla de monómeros de VdF/TFE/CTFE (=72,2/16,0/11,8% en moles) se comprimió en un depósito de polimerización de forma que la presión en el sistema fuera de 0,75 a 0,8 MPa y la temperatura se elevó hasta 70°C.

Posteriormente, una solución iniciadora de polimerización obtenida disolviendo 1,00 g de persulfato de amonio (APS) en 4 ml de agua desionizada y 0,75 g de acetato de etilo se comprimió en el depósito de polimerización con gas nitrógeno y se comenzó la reacción mientras el interior del depósito de polimerización se agitaba a 600 rpm.

Cuando la presión interna comenzó a caer con el progreso de la polimerización, se suministró una mezcla de monómeros de VdF/TFE/CTFE (= 72,2/16,0/11,8% en moles) de forma que la presión interna se mantuviera de 0,75 a 0,8 MPa. Se liberó un monómero sin reaccionar 7 horas y 30 minutos después del comienzo de la polimerización. El autoclave se enfrió para obtener una dispersión acuosa de un polímero que contiene flúor que tenía una concentración de sólidos de 46,1% en peso.

Se examinó una composición de copolimerización mediante análisis de RMN y la composición fue VdF/TFE/CTFE = 70,2/12,8/17,0 (% en moles). El diámetro medio de partículas del polímero que contiene flúor resultante era de 143 nm. El número de partículas en la dispersión acuosa era $7,43 \times 10^{14}$ (recuentos/g/agua)).

Se realizó una coagulación congelando 200 g de la dispersión acuosa -10° C durante 24 horas. El producto coagulado resultante se lavó con agua y se secó para obtener un polímero (A-2) que contiene flúor.

El MFR del polímero que contiene flúor (A-2) fue 6,51 g/10 min. El peso molecular medio numérico (Mn) del polímero que contiene flúor (A-2) y el peso molecular medio ponderal (Mp) del mismo, medidos mediante GPC, fueron $2,36 \times 10^4$ y $7,48 \times 10^4$, respectivamente. La distribución de pesos moleculares Mp/Mn fue de 3,18.

Etapla (II)

Se añadieron 43,94 (12900 ppm/agua) de un compuesto representado por la fórmula (2-1) a 2409,3 g de una dispersión acuosa (concentración de sólidos 46,2% en peso) de la partícula de polímero (A-2) que contiene flúor obtenida en la etapa (I) y se realizó una mezcla de forma suficiente para preparar una dispersión acuosa.

Posteriormente, se colocaron 467,5 g de metacrilato de metilo (MMA), 4,8 g de acrilato de butilo (BA), 4,8 g de ácido acrílico (Ac), 2,4 g de mercaptano y 159,0 g de agua en un matraz que tenía un volumen de 0,5 l. Se realizó una mezcla de forma suficiente con una máquina emulsionadora para preparar una solución emulsionada preliminar.

La cantidad total de la solución emulsionada preliminar se añadió gradualmente a la dispersión acuosa anterior del

polímero que contiene flúor y se realizó una mezcla de forma suficiente. Posteriormente, se le añadieron adicionalmente 159 g (12300 ppm/agua) de metacrilato de polietilenglicol-monometil-éter (RMNA-450 (marca registrada) fabricado por la entidad Nippon Emulsifier Co., Ltd.) como tensioactivo y 95,4 g (36800 ppm/agua) de una solución acuosa al 50% de sulfato de metacriloxi-polioialquilenosodio (RS-3000 (marca registrada) fabricado por la entidad Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) y se realizó una mezcla de forma suficiente. La temperatura inicial se elevó a 75° C. Se provocó que la polimerización continuara mientras se añadían 75,15 g de persulfato de amonio (APS) (solución acuosa al 1% en peso) en cuatro partes cada 40 minutos. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente dos horas después del comienzo de la polimerización y la reacción se terminó para obtener una dispersión acuosa de un polímero de siembra (B-2) que contiene flúor (cantidad obtenida 3078,8 g, concentración de sólidos 51,0% en peso). El diámetro medio de partículas del polímero de siembra resultante era de 166,6 nm.

Ejemplo de referencia 3 (fabricación de dispersión acuosa de partícula de polímero (B-3) de siembra que contiene flúor).

Etapas (I)

En un autoclave de acero inoxidable de 2 l, se colocaron 500 g de agua de intercambio iónico, 0,5 g de una solución acuosa de perfluorooctanoato de amonio (C8) al 50% (concentración de perfluorooctanoato de amonio 1000 ppm/agua) y 0,75 g (150 ppm/agua) de monoestearato de polietilenglicol MYS-40 (marca registrada) fabricado por la entidad Nikko Chemicals Co., Ltd.). Una parte interior del sistema se sustituyó suficientemente con gas nitrógeno y seguidamente se redujo la presión del mismo. Posteriormente, una mezcla de monómeros de VdF/TFE/CTFE (=74/14/12% en moles) se comprimió en un depósito de polimerización de forma que la presión en el sistema fuera de 1,00 a 1,10 MPa y la temperatura se elevó a 60° C.

Posteriormente, una solución de iniciador de la polimerización obtenida disolviendo 0,20 g (400 ppm/agua) de persulfato de amonio (APS) en 4 ml de agua de intercambio iónico se comprimió en un depósito de polimerización con gas nitrógeno y se comenzó una reacción mientras el interior del depósito de polimerización se agitaba a 600 rpm.

Cuando la presión interna comenzó a caer con el progreso de la polimerización, se suministró una mezcla de monómeros de VdF/TFE/CTFE (=74/14/12% en moles) de forma que la presión interna se mantuvo de 1,00 a 1,00 MPa. Cuando pasaron tres horas, se comprimieron 0,20 g (400 ppm/agua) DAPS en el depósito de polimerización con gas nitrógeno. Se liberó un monómero sin reaccionar ocho horas después del comienzo de la polimerización. El autoclave se enfrió para obtener una dispersión acuosa de un polímero que contiene flúor que tenía una concentración de sólidos de 25,5% en peso.

Se examinó una composición de copolimerización mediante análisis de RMN, y la composición fue VdF/TFE/CTFE =78,5/11,4/10,1 (% en moles). El diámetro medio de partículas del polímero que contiene flúor resultante era de 115 nm. El número de partículas en la dispersión acuosa era de $2,23 \times 10^{14}$ (recuento/g (agua)).

Se realizó una coagulación congelando 200 g de la dispersión acuosa a -10° C durante 24 horas. El producto coagulado resultante se lavó con agua y se secó para obtener un polímero que contiene flúor (A-3).

El MFR del polímero (A-3) que contiene flúor fue de 5,15 g/10 min. El polímero (A-3) que contiene flúor no se disolvió en THF y, por lo tanto, no se pudo medir su peso molecular usando GPC.

Etapas (II)

Se añadieron 43,94 g (12900 ppm/agua) de un compuesto representado por la fórmula (2-1) a 2409,3 g de una dispersión acuosa (concentración de sólidos 46,2% en peso) de la partícula del polímero (A-3) que contiene flúor obtenida en la etapa (I) y se realizó una mezcla suficiente para preparar una dispersión acuosa.

Posteriormente, se colocaron 467,5 g de metacrilato de metilo (MMA), 4,8 g de acrilato de butilo (BA), 4,8 g de ácido acrílico (Ac), 2,4 g de mercaptano y 159,0 g de agua en un matraz separable de vidrio que tenía un volumen de 0,5 l. La mezcla se realizó suficientemente con una máquina emulsionadora para preparar una solución emulsionada preliminar.

La cantidad total de la solución emulsionada preliminar se añadió gradualmente a la dispersión acuosa anterior del polímero que contiene flúor y se realizó una mezcla de forma suficiente. Posteriormente, se le añadieron adicionalmente 15,9 g (12300 ppm/agua) del metacrilato de polietilenglicol-monometil-éter (RMA-450 (marca registrada) fabricado por la entidad Nippon Emulsifier Co., Ltd.) como tensioactivo y 95,4 g (36800 ppm/agua) de una solución acuosa al 50% sulfato de metacriloxi-polioialquilenosodio (RS-3000 (marca registrada) fabricada por la entidad Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) y se realizó una mezcla de forma suficiente. La temperatura interna se elevó a 75° C. Se provocó que continuara la polimerización mientras se añadían 75,15 g de persulfato de sodio (APS) (solución acuosa al 1% en peso) en cuatro partes cada 40 minutos. La solución de la reacción se enfrió a

temperatura ambiente dos horas después del comienzo de la polimerización y la reacción se terminó para obtener una dispersión acuosa del polímero (B-3) de siembra que contiene flúor (cantidad obtenida 3014,7 g, concentración de sólidos 51,5% en peso). El diámetro medio de partículas del polímero de siembra resultante fue de 169,5 nm.

5 Ejemplos de referencia 4 a 6

Usando cada una de las dispersiones acuosas de los polímeros (B) de siembra que contienen flúor fabricados en los ejemplos de referencia 1 a 3 como tal se preparó una composición de revestimiento acosa resistente a las condiciones climáticas para construcción (composición de revestimiento blanca) con la siguiente formulación. La composición de revestimiento blanca resultante se aplicó sobre una placa de deslizamiento (obtenida aplicando un revestimiento de base (DK7151 (marca registrada) fabricado por la entidad Nichigo-Mowinyl Co., Ltd.) sobre la placa de deslizamiento por adelantado de forma que tuviera un grosor de película seca de 150 g/m² y secando el producto resultante a temperatura ambiente durante un día) con un cepillo o similar, para tener un grosor de la película de 150 g/m² y se secó a temperatura ambiente durante un día para fabricar una placa revestida de ensayo.

Se examinaron la resistencia la congelamiento y descongelamiento la resistencia al agua templada, una propiedad formadora de película a baja temperatura, una propiedad de espumación y el brillo (60°) de la placa revestida de ensayo. La tabla 1 indica los resultados de la misma.

20 (Formulación de composición de revestimiento blanca)

Dispersión acuosa de polímero (B) de siembra que contiene flúor: 65,00 partes en peso

Agua: 9,12 partes en peso

25 Óxido de titanio: 31,39 partes en peso

Dispersante de pigmento: 2,35 partes en peso

30 Agente anticongelante: 1,79 partes en peso

Agente para ajustar el pH: 0,04 partes en peso

35 Desespumante: 0,11 partes en peso

Espesante 1: 0,38 partes en peso

Espesante 2: 0,40 partes en peso

40 Agente auxiliar formador de película: 2,35 partes en peso

Los componentes usados son como sigue:

45 Óxido de titanio: Tipaque CR-97 (marca registrada) fabricado por la entidad Ishihara Sangyo Co., Ltd.

Dispersante de pigmento: Nopcosperse SN-5027 (marca registrada) fabricado por la entidad San Nopco Limited

Agente anticongelante: etilenglicol

50 Agente para ajustar el pH: agua con amoníaco

Desespumante: FS Antifoam 013A (marca registrada) fabricado por la entidad Dow Coming Corporation

Espesante 1: Adekanol UH-420 (marca registrada) fabricado por la entidad Adeka Corporation

55 Espesante 2: Primal ASE -60 (marca registrada) fabricado por la entidad Rohm & Hearts Japan Co., Ltd.

Agente auxiliar formador de película: adipato de dietilo

Tabla

La tabla 1 muestra los ejemplos de referencia 1-6, denominados en la misma "ejemplos 1-6"			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Etapa (I)			
Polímero (A) que contiene flúor (% en moles)	A-1	A-2	A-3
VdF	72,1	70,2	78,5
TFE	14,9	12,8	11,4
CTFE	13,0	17,0	10,1
Tensioactivo (ppm/agua)			
Compuesto (2-1)	600	600	-
C6	2200	-	-
C8	-	-	1000
MYS-40	-	-	150
Etapa (II)			
Monómero para la polimerización de siembra (% en peso)			
MMA	98	98	98
BA	1	1	1
Ac	1	1	1
Tensioactivo (ppm/agua)			
Compuesto (2-1)	12900	12900	12900
RMA-450M	12300	12300	12300
RS-3000	36800	36800	36800
	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Características de la película de revestimiento			
Resistencia al congelamiento y descongelamiento			
Hinchamiento	0	0	0
Agrietamiento	0	0	0
Desprendimiento	0	0	0
Resistencia al agua templada			
Hinchamiento	0	0	1(S2)
Agrietamiento	0	0	0
Desprendimiento	0	0	2(S1)a
Propiedad formadora de película a baja temperatura			
Hinchamiento	0	1(S1)	0
Agrietamiento	0	0	0
Desprendimiento	0	0	0
Propiedad de espumación (mm)			
Inmediatamente después de agitar	2	2	8
Después de 30 minutos	0	0	3
Brillo	64	59	54

"0" en la resistencia al congelamiento y descongelamiento, resistencia al agua templada y propiedad de formación de película a baja temperatura en la tabla 1 indica no hubo hinchamiento, agrietamiento o desprendimiento en absoluto.

En este caso, en la segunda resina de fluorocarbono es SIFCLEAR (JSR Corporation, marca registrada) en la que el polímero de fluoruro de vinilideno y un polímero acrílico son compatibles uno con otro a un nivel molecular, y se le añade butil-cellose.

En primer lugar, la segunda resina de fluorocarbono en la presente invención se forma a partir de una dispersión acuosa caracterizada por contener una partícula (1) de polímero compuesto obtenida mezclando y emulsionando el componente (A) siguiente, un monómero (B) polimerizable por radicales, un emulsionante (C) y un catalizador de hidrólisis para el componente (A) (D) en un medio acuoso para provocar que tenga lugar una reacción de hidrólisis-condensación del componente (A), seguidamente clarificar la emulsión, seguidamente añadirle un iniciador (E) de polimerización por radicales para provocar una reacción y provocar que tenga lugar una reacción de polimerización del componente (B), y una partícula de polímero compuesto de un polímero que contiene flúor y un polímero (II) (met)acrílico y, opcionalmente, una partícula de copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico.

(A): al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un organosilano representado por la siguiente fórmula general (3-1), un hidrolizado del organosilano y un condensado parcial del hidrolizado.

(fórmula química 10)



(en la fórmula, R^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, dos R^1 pueden ser iguales o diferentes uno de otro, R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo acilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, dos R^2 pueden ser iguales o diferentes uno de otro y n es un número entero de 0 a 2).

El componente (1) está formado por una partícula de polímero compuesto obtenida mezclando y emulsionando el siguiente componente (A), un monómero (B) polimerizable por radicales, un emulsionante (C) y un catalizador de hidrólisis para el componente (A) (D) para provocar que tenga lugar una reacción de hidrólisis-condensación del componente (A), seguidamente aclarar la emulsión, seguidamente añadirle un iniciador (E) de polimerización por radicales para provocar una reacción y provocar que tenga lugar una reacción de polimerización del componente (B) (en lo que sigue, reseñado como partícula (I) de polímero compuesto). En lo que sigue, se describirán los componentes usados para fabricar la partícula (I) de polímero compuesto y un método para fabricar la partícula (I) de polímero compuesto.

-Componente (A)-

El componente (A) usado en la presente invención está formado por al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un organosilano representado por la fórmula general (1) anterior (en lo que sigue, reseñado como organosilano (1)), un hidrolizado del organosilano (1) y un condensado del hidrolizado.

En la fórmula general (3-1), ejemplos del grupo orgánico monovalente que tiene de 1 a 8 átomos de carbono en R^1 incluyen un grupo fenilo; un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo acilo como un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo, un grupo valerilo, un grupo bezoilo, un grupo trioilo, un grupo caproilo, un grupo alquenilo como un grupo vinilo o un grupo alilo, derivado sustituido de los mismos, un grupo epoxi, un grupo glicidilo, un grupo (met)acriloxi, un grupo ureido, un grupo amido, un grupo fluoroacetamido y un grupo isocianato.

Ejemplos de un sustituyente en el derivado sustituido de R^1 incluyen un átomo de alógeno, un grupo amino sustituido o sin sustituir, un grupo hidroxilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo glicidoxi, un grupo 3,4-epoxiciclohexilo, un grupo (met)acriloxi, un grupo ureido y una base de amonio. Sin embargo, el número total de átomos de carbono en R^1 formado por estos derivados sustituidos es 8 o menos, incluidos los átomos de carbono en el sustituyente.

Ejemplos del grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono en R^2 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo y un grupo n-pentilo. Ejemplos del grupo acilo, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono incluyen un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo, un grupo valerilo y un grupo caproilo.

Ejemplos específicos del organosilano (1) incluyen un tetraalcóxisilano tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-i-propoxisilano, o tetra-n-butoxisilano; un trialcóxisilano tal como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, i-propiltrimetoxisilano, i-propiltriethoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, n-butiltriethoxisilano, n-pentiltrimetoxisilano, n-hexiltrimetoxisilano, n-heptiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano,

ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, pheniltrimetoxisilano, pheniltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 2-hidroxiethyltrimetoxisilano, 2-hidroxiethyltriethoxisilano, 2-hidroxiisopropiltrimetoxisilano, 2-hidroxiisopropiltriethoxisilano, 3-hidroxiisopropiltrimetoxisilano, 3-hidroxiisopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxyciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxyciclohexil)etiltriethoxisilano, 3-(met)acriloloxipropiltrimetoxisilano, 3-(met)acriloloxipropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, o 3-ureidopropiltriethoxisilano; un dialcoxisilano tal como dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dietildimetoxisilano, dietildietoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, di-n-propildietoxisilano, di-i-propildimetoxisilano, di-i-propildietoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, di-n-butildietoxisilano, di-n-pentildimetoxisilano, di-n-pentildietoxisilano, di-ti-hexildimetoxisilano, di-n-hexildietoxisilano, di-n-heptildimetoxisilano, di-n-heptildietoxisilano, di-n-octildimetoxisilano, di-n-octildietoxisilano, di-n-ciclohexyldimetoxisilano, di-n-ciclohexyldietoxisilano, diphenyldimetoxisilano, diphenyldietoxisilano, 3-glicidoxipropildimetoximetilsilano, o 3-glicidoxipropildietoximetilsilano; metiltriacetiloxisilano, y dimetildiacetiloxisilano.

Entre estos ejemplos del organosilano (1), es preferible un trialcoxisilano y un dialcoxisilano. Como el trialcoxisilano, son preferibles metiltrimetoxisilano y metiltriethoxisilano. Como el dialcoxisilano, son preferibles dimetildimetoxisilano y dimetildietoxisilano.

El organosilano (1) puede ser usado aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos del mismo.

El hidrolizado del organosilano (1) en el componente (A) es un producto que tiene un grupo silanol (Si-OH) formado mediante la hidrólisis de un grupo Si-OR² en el organosilano (1). Sin embargo, no es necesario que todos los grupos OR² en el organosilano (1) hayan sido hidrolizados, sino que el producto puede tener solamente un grupo OR² o dos o más grupos OR² hidrolizados o puede ser una mezcla de los mismos, por ejemplo.

El condensado parcial del hidrolizado del organosilano (1) en el componente (A) en lo que sigue simplemente reseñado como "condensado parcial" es un producto que tiene un enlace siloxano (Si-O-Si) formado mediante la condensación de un grupo silanol en el hidrolizado. Sin embargo, en la presente invención, no es necesario que todos los grupos hayan sido condensados sino que el condensado parcial es un concepto que incluye también un producto que tiene solamente una parte de los grupos condensados y una mezcla de productos que tienen diferentes grados de condensación.

Como el componente (A) en la presente realización, el componente (A) se usa preferentemente en un estado en el que el organosilano (1) y el condensado parcial están mezclados. Mediante una co-condensación del organosilano (1) y el condensado parcial, se puede formar una película de revestimiento que tiene varias características excelentes a partir de una dispersión final. Además, la estabilidad de la polimerización es mejorada cuando un monómero polimerizable por radicales es polimerizado añadiendo el componente (E) anteriormente descrito, y la polimerización se puede realizar fácilmente incluso en un estado de elevado contenido de sólidos. Por lo tanto, hay también una ventaja en términos de industrialización.

Cuando el organosilano (1) y el condensado parcial se usan conjuntamente, se usa preferentemente un dialcoxisilano, un dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano o similar es particularmente usado como el organosilano (1). Usando un dialcoxisilano, se añade una parte lineal a una cadena molecular de organopolisiloxano y se aumenta la flexibilidad de la partícula de polímero compuesto resultante. Además, cuando se forma un revestimiento usando una dispersión acuosa resultante, se puede obtener una película de revestimiento que tiene una excelente transparencia.

Además, cuando el organosilano (1) y el condensado parcial se usan conjuntamente, el condensado parcial es preferentemente un producto obtenido a partir de solamente un trialcoxisilano o un producto obtenido a partir de la combinación de 40 a 95% en moles de un trialcoxisilano y de 60 a 5% en moles de un dialcoxisilano. Usando un trialcoxisilano y un dialcoxisilano a esta relación, una película de revestimiento resultante resulta flexible y se puede mejorar la resistencia a las condiciones climáticas.

Cuando se usan conjuntamente el organosilano (1) y el condensado parcial, es preferido preparar y usar el condensado parcial del organosilano (1) hidrolizando y condensando el organosilano (1) por adelantado. Cuando se prepara el condensado parcial, es preferible hidrolizar y condensar el organosilano (1) añadiendo una cantidad apropiada de agua y añadiendo adicionalmente un disolvente orgánico, si es necesario para el organosilano (1). En este caso, la cantidad de agua usada es habitualmente de 1,2 a 3,0 moles y, preferentemente, de 1,3 a 2,0 moles con respecto a 1 mol de del organosilano (1).

El disolvente orgánico usado, si es necesario, no está particularmente limitado en la medida en que se pueda mezclar con un condensado parcial resultante o el componente (B) descrito con posterioridad. Sin embargo, ejemplos del mismo incluyen un alcohol, un hidrocarburo aromático, un éter, una cetona y un éster. Entre estos disolventes orgánicos, ejemplos específicos del alcohol incluyen metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol i-propílico, alcohol n-butilico, alcohol sec-butilico, alcohol, t-butilico, alcohol n-hexílico, alcohol n-octílico, etilenglicol,

dietilenglicol, trietilenglicol, etilenglicol-mono-n-butil-éter, acetato de etilenglicol-monoetil-éter, dietilenglicol-monoetil-éter, propilenglicol-monometil-éter, acetato de propileno-monometil-éter y alcohol de diacetona.

Ejemplos específicos del hidrocarburo aromático incluyen benceno, tolueno y xileno. Ejemplos específicos del éter incluyen tetrahidrofurano y dioxano. Ejemplos específicos de la cetona incluyen acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona y diisobutil-cetona. Ejemplos específicos del éster incluyen acetato de etilo, acetato de n-propilo, n-butilo y carbonado de propileno.

Estos disolventes orgánicos pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Cuando el condensado parcial contiene un disolvente orgánico, el disolvente orgánico puede ser separado antes de la reacción de condensación-polimerización descrita con posterioridad.

El peso molecular medio ponderal (en lo que sigue reseñado como "Mp") del condensado parcial en términos de poliestireno es habitualmente de 800 a 100.000 y, preferentemente de 1000 a 50.000. Ejemplos de un producto disponible en el comercio del condensado parcial incluyen silicato MKC fabricado por la entidad Mitsubishi Chemical Corporation, silicato de etilo fabricado por la entidad Colcoat Co. Ltd., resina de silicio fabricado por la entidad Dow Corning Toray Co., Ltd., resina de silicio fabricada por la entidad Toshiba Silicone Co., Ltd., resina de silicio fabricado por la entidad Shin-Etsu Chemical industry Co., Ltd., polidimetilsiloxano que contiene grupos hidroxilo fabricado por la entidad Dow Coming Asia Co., Ltd., y un oligómero de silicio fabricado por la entidad Nippon Unicar Co., Ltd. Estos productos pueden ser usados como tales o pueden ser usados condensando adicionalmente estos productos.

Cuando el organosilano (1) y el condensado parcial se usan conjuntamente como el compuesto (A), como una relación de mezcla de los mismos, una relación del organosilano (1) es de 95 a 5% en peso (en términos de condensado de hidrólisis completa y, preferentemente, de 90 a 10% en peso, y una relación del condensado parcial es de 5 a 95% en peso (en términos de un condensado de hidrólisis completa) y, preferentemente, de 10 a 90% en peso [el total de la relación del organosilano (1) y la relación del condensado parcial es de 100% en peso]. Cuando la relación del condensado parcial es menor que 5% en peso, se puede provocar una adherencia sobre la superficie de una película de revestimiento resultante, o la capacidad de curado de la película de revestimiento puede disminuir. Por otra parte, cuando la relación es de más de 95% en peso, la relación del componente de organosilano (1) es menor, y puede ser difícil emulsionar una mezcla que contiene el componente (A), la estabilidad de la polimerización del componente (B) o la estabilidad de una emulsión durante la polimerización puede disminuir, o la propiedad de formación de película de una dispersión acuosa resultante puede disminuir.

En este caso, el "condensado de hidrólisis completa" significa un producto obtenido hidrolizando un 100% de los grupos Si-OR² en el organosilano (1) para obtener grupos silanol y condensar adicionalmente los grupos silanol completamente para formar enlaces siloxano.

-Monómero B polimerizable por radicales-

El monómero polimerizable por radicales usado para la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización no está limitado en la medida en que pueda ser polimerizado por radicales.

Ejemplos de monómero polimerizable por radicales incluyen un (met)acrilato como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de n-amilo, (met)acrilato i-amilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de p-t-butil-ciclohexilo, (met)acrilato de fenilo o (met)acrilato de bencilo;

un (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de propilenglicol, mono(met)acrilato de un copolímero aliatorio de óxido de etileno/óxido de propileno, mono(met)acrilato de un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, mono(met)acrilato de glicerol o di(met)acrilato de glicerol;

un (met)acrilato que contiene un grupo amino como (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 2-aminopropilo, (met)acrilato de 2-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo o (met)acrilato de 3-dimetilaminopropilo;

un compuesto insaturado que contiene un grupo epoxi como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo o alil-glicidil-éter;

un (met)acrilato que contiene flúor como (met)acrilato de trifluoroetilo o (met)acrilato de pentadecafluoro-n-octilo;

un (met)acrilato polifuncional como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de

trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglico, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tetrapropilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilol propano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de un copolímero aleatorio de óxido de etileno/óxido de propileno o di(met)acrilato de un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno;

un ácido carboxílico insaturado como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico;

un anhídrido carboxílico insaturado como anhídrido maleico o anhídrido itacónico;

un compuesto vinílico aromático como estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 3,4-dimetilestireno, 4-etilestireno, 3,4-dietilestireno, 4-t-butilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 4-hidroximetilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloro-3-metilestireno, 2,4-dicloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 1-benilnaftaleno o divinilbenceno;

un compuesto de amida insaturada como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, (met)acrilamidaN-metilol(met)acrilamida, N-metoximetil(met)acrilamida, N-n-butóximetil(met)acrilamida, N,N'-metilenobis(met)acrilamida o amida de ácido maleico;

un compuesto de imida insaturada como maleimida, N-ciclohexilmaleimida o N-fenilmaleimida;

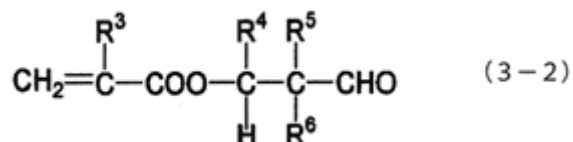
un compuesto de cianuro de vinilo como (met)acrilonitrilo o α -cloroacrilonitrilo;

un compuesto vinílico que contiene un grupo amina-imido como 1,1,1-trimetilamina(met)acrilamida, 1-metil-1-etilamino(met)acrilamida, 1,1-dimetil-1-(2-hidroxipropil)amino(met)acrilamida, 1,1-dimetil-1-(2-fenil-2-hidroxietil)amino(met)acrilamida o 1,1-dimetil-1-(2-hidroxi-2-fenoxipropil)amino(met)acrilamida;

un compuesto de éter insaturado como etil-vinil-éter, 2-hidroxietil-vinil-éter, 2-aminoetil-vinil-éter o alil-glicidil-éter;

un compuesto insaturado que contiene un grupo aldo como (met)acroleína, crotonaldehído, formilestireno, formil- α -metilestireno, aldehído(met)acrilamido-pivalico, 3-(met)acrilamido-metil-anisalaldehído o β -(met)acriloxi- α,α -dialquilpropanal, representado por la siguiente fórmula general (3-2)

(fórmula química 11)



(en la fórmula, R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, R^5 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y R^6 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono);

un compuesto insaturado que contiene un grupo ceto como diacetona(met)acrilamida, vinil-alquil-cetona que tiene de 4 a 7 átomos de carbono (por ejemplo, vinil-metil-cetona, vinil-etil-cetona, vinil-n-propil-cetona, vinil-i-propil-cetona, vinil-n-butil-cetona, vinil-i-butil-cetona o vinil-t-butil-cetona), vinil-fenil-cetona, vinil-bencil-cetona, divinil-cetona, diacetona(met)acrilato, acrilonitrilo(met)acrilato, (met)acrilato-acetil-acetato de 2-hidroxipropilo, acetato de 3-hidroxipropil(met)acrilato-acetilo, acetato de 2-hidroxibuti(met)acrilato-acetilo, acetato de 3-hidroxil(met)acrilato-acetilo, acetato de 4-hidroxibutil(met)acrilato-acetilo o acetato de butanodiol-1,4(met)acrilato-acetilo;

un dieno conjugado como 1,3-butadieno, isopreno o cloropreno; y

un monómero polimerizable por radicales que tiene un grupo capaz de formar un enlace siloxano, como dicaprolactona, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$, o $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$.

Ejemplos específicos del β -(met)acriloxi- α,α -dialquil-propanal incluyen β -(met)acriloxi- α,α -dimetilpropanal [es decir, aldehído β -(met)acriloxi-piválico], β -(met)acriloxi- α,α -dietilpropanal, β -(met)acriloxi- α,α -dipropilpropanal, β -(met)acriloxi- α -metil- α -butilpropanal y β -(met)acriloxi- α,α,β -trimetilpropanal.

- 5 Como el monómero polimerizable por radicales, es preferible un compuesto (met acrílico y un (met)acrilato, un (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo, ácido (met)acrílico, una amida insaturada y un compuesto insaturado que contiene grupos ceto son más preferidos. Ejemplos particularmente preferidos en el mismo incluyen metacrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de glicidilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida y diacetona(met)acrilamida.

- 10 Como una relación de uso entre el componente (A) y el componente (B) en una dispersión acuosa, una relación del componente (A) es habitualmente de 1 a 99 partes en peso (en términos de un condensado de hidrólisis completa) y, preferentemente de 5 a 95 parte en peso y una relación del componente (B) es habitualmente de 99 a 1 partes en peso y, preferentemente de 95 a 5 partes en peso [(A) +(B) =100 partes en peso]. Cuando la relación de uso del componente (B) es menor que q parte en peso, tiende a disminuir la propiedad de formación de película o la resistencia al agrietamiento. Por otra parte, cuando la relación de uso del componente (B) es de más de 99 partes en peso, tiende a disminuir la resistencia a las condiciones climáticas.

20 -Emulsionante (C)-

Ejemplos del emulsionante incluyen un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo anfótero y un polímero soluble en agua.

- 25 Ejemplos del tensioactivo aniónico incluyen un tensioactivo aniónico reactivo como una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol superior, una sal de metal alcalino de ácido alquilbenceno-sulfónico, una sal de metal alcalino de éster dialquílico de ácido succínico-ácido sulfónico, una sal de metal alcalino de ácido alquil-difenil-éter-disulfónico, un sulfato de polioxietileno-alkil-éter, un sulfato de polioxoetileno-alkil-finil-éter, un fosfato de polioxoetileno-alkil-éter, un forsato de polioxietileno-alkil-fenil-éter, LATEMUL S-180A (marca registrada, fabricado por la entidad Kao Corporation), ELEMNOL JS-2 (marca registrada, fabricado por la entidad Sanyo Kasei Co.), Aqualon HS-10 (marca registrada, fabricado por la entidad Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.) o Adeka Reasoap SE-10N (marca registrada, fabricado por la entidad Adeka Corporation).

- 30 Ejemplos del tensioactivo no iónico incluyen un tensioactivo no iónico como polioxietileno-alkil-éter, polioxietileno-alkil-fenil-éter, Aqualon RS-20 (marca registrada, fabricado por la entidad Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.) o Adeka Reasoap NE-20 (marca registrada, fabricado por la entidad Adeka Corporation).

- 35 Ejemplos del tensioactivo catiónico incluyen un tensioactivo catiónico reactivo como un cloruro de alquil-piridinilo, un acetato de alquilamina, un cloruro de alquilamonio o un haluro de dialilamonio descritos en el documento JP-60-235631A.

Ejemplos adecuados del tensioactivo anfótero incluyen un tensioactivo anfótero de tipo ácido carboxílico y de tipo aminoácido, y un tensioactivo anfótero de tipo ácido sulfónico.

- 40 Como el polímero soluble en agua, se puede usar un polímero soluble en agua conocido, por ejemplo.

Estos tensioactivos pueden ser usados de forma aislada o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

- 45 La cantidad del emulsionante usado es habitualmente de 0,1 a 10 partes en peso y, preferentemente, de 0,2 a 5 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del componente (A) (en términos de un condensado de hidrólisis completo) y el componente (B). Cuando la cantidad del emulsionante usado es menor que 0,1 partes en peso, hay una tendencia a que sea difícil emulsionar los componentes de la reacción de forma suficiente o que la estabilidad de una emulsión disminuya durante la hidrólisis y condensación y durante la polimerización por radicales. Por otra parte, cuando la cantidad del emulsionante usado es de más de 10 partes en peso, la capacidad de tratamiento se puede deteriorar debido a un aumento de la formación de espuma.

50 -Catalizador de hidrólisis (D)-

- 55 En a segunda resina de fluorocarbono de la presente realización, usando un catalizador de hidrólisis para el componente (A) (en lo que sigue, reseñado simplemente como "catalizador de hidrólisis"), se favorece una reacción de condensación del componente (A), se aumenta el peso molecular del organopolisiloxano resultante y se pueden formar una película de revestimiento que tiene una excelente resistencia, durabilidad a largo plazo y similar a partir de la dispersión acuosa resultante.

- 60 Ejemplos del catalizador de hidrólisis incluyen un compuesto ácido, un compuesto alcalino, un compuesto de sal, un compuesto de amina y un compuesto de metal orgánico y/o un hidrolizado parcial de los mismos (en lo que sigue, un

compuesto de metal orgánico y/o un hidrolizado parcial del mismo se reseña de forma colectiva como "compuesto de metal orgánico o similar"). Ejemplos del compuesto ácido incluyen ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido alquil-titánico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido ftálico y ácido (met)acrílico que es también el componente (B). Entre estos compuestos ácidos, son preferibles el ácido acético,

Cuando se usa un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales como ácido (met)acrílico como el catalizador de hidrólisis, el ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales es polimerizado como el componente (B). En este caso, el contenido del ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales en el componente (B) es habitualmente de un 5% en peso o menos y, preferentemente, aproximadamente de 0,1 a 3% en peso.

Ejemplos del compuesto alcalino incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Entre estos compuestos alcalinos, es preferible el hidróxido de sodio. Ejemplos del compuesto de sal incluyen una sal de metal alcalino de ácido nafténico, ácido octílico, ácido nitroso, ácido sulfuroso, ácido aluminico o ácido carbónico.

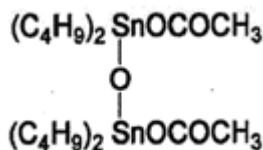
Ejemplos del compuesto de amina incluyen etilenodiamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, piperidina, piperazina, m-metilenodiamina, p-fenilenodiamina, etanolamina, trietilamina, 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-(2-aminoetil)-aminopropil-trimetoxisilano, 3-2-aminoetil)-aminopropiltriethoxisilano, 3-2-aminoetil)-aminopropilmetil-dimetoxisilano, 3-anilino-propil-trimetoxisilano, una sal de alquilamina, una sal de amonio cuaternario y diversas aminas modificadas usadas como un agente de curación para una resina epoxídica. Entre estos compuestos de aminas, son preferibles 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano y 3-(2-aminoetil)-aminopropil-trimetoxisilano.

Ejemplos del compuesto de metal orgánico incluyen un compuesto de circonio orgánico como tetra-n-butoxi-circonio, tri-n-butoxi-etilacetoacetato-circonio, dibotóxi-bis(etil-acetoacetato)circonio, n-butoxi-tris(etilacetoacetato)circonio, tetrakis(n-propilacetoacetato) circonio, tetrakis(acetilacetoacetato)circonio o tetrakis(etilacetoacetato)circonio;

un compuesto de titanio orgánico como tetra-i-propoxi-titanio, di-i-propoxi-bis(etil-acetoacetato) titanio, di-i-propoxi-bis(etilacetato)titanio o di-i-propoxi-bis(acetilacetona)titanio;

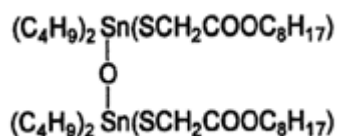
un compuesto de aluminio orgánico como tri-i-propoxi-aluminio, di-i-propoxi-etilacetoacetato-aluminio, di-i-propoxi-acetilacetato-aluminio, i-propoxi-bis(etilacetoacetato)aluminio, i-propoxi-bis(acetilacetato)aluminio, tris(etilacetoacetato)aluminio, tris(acetilacetato)aluminio o monoacetilacetato-bis-(etilacetoacetato)aluminio, hidrolizados parciales de estos compuestos de metales orgánicos o un compuesto de estaño orgánico de tipo ácido carboxílico como $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$, $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$, $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{16}H_{33})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{17}H_{35})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{18}H_{37})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{20}H_{41})_2$,

(fórmula química 12)



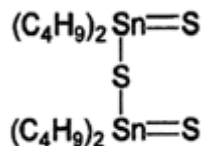
$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_3$, o $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_3$, o $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_3$; un compuesto de estaño orgánico de tipo mercaptida tal como $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$, $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$, $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_{12}H_{25})_2$, $(C_4H_9)_2Sn(SCOCH=CHCOOC_8H_{17})_3$, o $(C_8H_{17})_2Sn(SCOCH=CHCOOC_8H_{17})_3$;

(fórmula química 13)



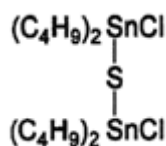
un compuesto de estaño orgánico de tipo sulfuro tal como $(C_4H_9)_2Sn = S$ o $(C_8H_{17})_2Sn = S$;

(fórmula química 14)



- 5 un compuesto de estaño orgánico de tipo cloruro tal como $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$, o $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnCl}_2$;

(fórmula química 15)



- 10 un óxido de estaño orgánico tal como $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ o $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ y un producto obtenido mediante una reacción entre estos óxidos de estaño orgánicos y un compuesto de éster tal como silicato de etilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo o ftalato de dioctilo.
- 15 Entre estos compuestos de metales orgánicos, son preferibles tri-n-butóxi-etilacetato de circonio, di-i-propoxi-bis(acetilacetato)titanio, di-i-propoxi-etilacetoacetato-aluminio, tris(etilacetoacetato)aluminio y un hidrolizado parcial de los mismos.

- 20 Los catalizadores de hidrólisis anteriores pueden ser usados de forma aislada o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos y pueden ser usados en una mezcla con un compuesto de zinc u otro agente retardante de la reacción.

- 25 La cantidad del catalizador de hidrólisis usado es habitualmente de 0,01 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso y, más preferentemente, de 0,1 a 3 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del componente (A) (en términos de un condensado de hidrólisis completo) y el componente (B). Cuando la cantidad del catalizador de hidrólisis usado es menor que 0,01 partes en peso, la reacción de hidrólisis-condensación del componente (A) puede ser insuficiente. Cuando la cantidad usada del catalizador de hidrólisis es de más de 5 partes en peso, tiende a disminuir la estabilidad en almacenamiento de una dispersión acuosa, o tiende a producirse fácilmente un agrietamiento en la película de revestimiento.

- 30 -Iniciador de polimerización por radicales (E)-

- 35 Ejemplos del iniciador de polimerización por radicales usado en la presente realización incluyen un iniciador soluble en agua como un persulfato que incluye persulfato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido-óxido de t-butilo, ácido t-butil-peroxi-maleico, peróxido de ácido succínico o hidrocloruro de 2,2'-azobis[2-N-bencilamidino]propano; un iniciador soluble en aceites como peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxioctoato de cumilo o azobisisobutironitrilo y un iniciador redox que usa un agente reductor como sulfito de sodio ácido, Rongalite, o ácido ascórbico conjuntamente.

- 40 La cantidad del iniciador de polimerización por radicales usado es habitualmente de 0,01 a 5 partes en peso y, preferentemente, de 0,05 a 4 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del componente (A) en términos de un condensado de hidrólisis completo) y el componente (B). Cuando la cantidad del iniciador de polimerización por radicales usado es menor que 0,01 partes en peso, una reacción de polimerización del monómero (B) polimerizable por radicales puede ser inactivada en la mitad. Por otra parte, cuando la cantidad del iniciador de polimerización por radicales usado es de más de 5 partes en peso, puede disminuir la resistencia a las condiciones climáticas del revestimiento.

- 50 -Método para fabricar una partícula de polímero compuesto (I)-

- 55 La partícula (I) de polímero compuesto se fabrica mezclando y emulsionando los componentes (A) a (D) anteriores en un medio acuoso para provocar que tenga lugar una reacción de hidrólisis-condensación del componente (A), seguidamente aclarar la emulsión, añadirle seguidamente el componente (E) anterior para provocar una reacción y provocar que tenga lugar una reacción de polimerización del componente (B). Se obtiene así una dispersión acuosa en la que está dispersada la partícula (I) del polímero compuesto en el medio acuoso. En la fase para mezclar emulsionar los componentes para provocar que tenga lugar la hidrólisis del componente (A), puede tener lugar una

reacción de condensación de un hidrolizado.

En el método para fabricar la partícula (I) de polímero compuesto, la polimerización del componente (B) después de que la emulsión es aclarada puede ser reseñada como un tipo de polimerización en miniemulsión. La polimerización en miniemulsión es una polimerización en emulsión en la que el componente (B) es finamente emulsionado y dispersado en un medio acuoso con el fin de tener un diámetro medio de partículas habitualmente de 0,5 μm o menos, preferentemente de 0,3 μm o menos, de forma particularmente preferida de 0,1 a 0,2 μm y la polimerización se realiza con un mantenimiento del estado de dispersión. Cuando se fabrica la partícula (I) del polímero compuesto, se realiza un tratamiento para aclarar la emulsión después de que tenga lugar la reacción de hidrólisis-condensación del componente (A) en alguna medida.

El agua es un componente principal del medio cuando se fabrica la partícula (I) del polímero compuesto. La cantidad utilizada de agua como la cantidad total de agua añadida al componente (A) por adelantado y el agua añadida para mezclar y emulsionar los componentes, es habitualmente de 50 a 2000 partes en peso y, preferentemente de 100 a 1000 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del componente (A) (en términos de un condensado de hidrólisis completa) y el componente (B). Cuando la cantidad de agua usada es de menos de 50 partes en peso, el emulsionamiento puede ser difícil o la estabilidad de la emulsión después del emulsionamiento puede disminuir. Por otra parte, cuando la cantidad de agua es de más de 2000 partes en peso, disminuye la productividad. Por lo tanto, una cantidad de menos de 50 partes en peso o más de 2000 partes en peso no es preferida.

Cuando se fabrica la partícula (I) de polímero compuesto, los componentes pueden ser mezclados y emulsionados por medios de agitación habituales. Por ejemplo, los componentes pueden ser mezclados y emulsionados y la emulsión puede ser aclarada usando un homogeneizador a presión elevada, un homomezclador, una máquina de dispersión por ultrasonidos o similares.

En lo que se refiere a las condiciones de la reacción de hidrólisis-condensación del componente (A) y la reacción de polimerización del componente (B), en la temperatura de la reacción es habitualmente de 25 a 90° C y, preferentemente de 40 a 80° C, y el tiempo de reacción es habitualmente de 0,5 a 15 horas y, preferentemente de una a ocho horas.

En el procedimiento de la reacción de hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización, la reacción de hidrólisis-condensación del organosilano (1) en el componente (A) tiene lugar por adelantado y la reacción de polimerización del componente (B) tiene lugar después de que la emulsión es aclarada y es añadido el componente (E). En una reacción de condensación, cuando el componente (A) contiene el organosilano (1) y el condensado parcial, además de la reacción de condensación del hidrolizado del organosilano (1) solo o el condensado parcial solo, puede tener lugar de forma simultánea una reacción de co-condensación entre el hidrolizado del organosilano (1) y el condensado parcial.

Mediante la reacción hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización, e interpenetrando una estructura reticular de polímero (IPN en la que se forma un componente de organopolisiloxano derivado del componente (A) y un componente de polímero vinílico derivado del componente (B) se forma en una partícula de polímero compuesto resultante. Cuando el componente (B) contiene un monómero polimerizable por radicales que tiene un grupo capaz de formar un enlace de siloxano, el componente de organopolisiloxano derivado del componente (A) y el componente de polímero vinílico derivado del componente (B) pueden estar unidos químicamente uno a otro. Además, la transferencia de cadena del radical reactivo se puede producir durante la polimerización del componente (B) y el componente de polímero vinílico puede ser injertado a la cadena del organopolisiloxano para formar un enlace químico. Además, la reacción de hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización no incluyen sustancialmente un disolvente orgánico de bajo punto de ebullición que tenga un punto de ebullición de menos de 100° C o un disolvente orgánico aromático como tolueno. Por ejemplo, se asegura un excelente entorno de trabajo. En la reacción de hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización, cuando el componente (A) o el componente (B) tiene un grupo ácido como un grupo carboxilo o un grupo de anhídrido carboxílico, se prefiere ajustar el pH añadiendo un compuesto básico después de la reacción de hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización. Cuando el componente (A) o el componente (B) tiene un grupo básico, como un grupo amino o un grupo amino-imido, es preferible ajustar el pH añadiendo un compuesto ácido después de la reacción de hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización. Cuando el componente (A) o el componente (B) tienen ambos un grupo ácido y un grupo básico y la relación de uno cualquiera de los mismos es grande, es preferible ajustar el pH mediante la adición de un compuesto básico o un compuesto ácido después de la reacción de hidrólisis-condensación y la reacción de polimerización, según las relaciones de los grupos. Esto puede aumentar la hidrofiliidad de la partícula de polímero compuesto resultante para mejorar la dispersabilidad.

Ejemplos del compuesto básico usado para ajustar el pH incluyen una amina como amoniaco, metilamina, dimetilamina, trietilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina o dimetilaminoetano; y un hidróxido de metal alcalino como potasa cáustica o sosa cáustica. Ejemplos del compuesto ácido incluyen un ácido inorgánico como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico; ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico

y ácido itacónico. Después de que se ajusta el pH, el pH de la dispersión acuosa es habitualmente de 6 a 10 y, preferentemente, de 7 a 8.

El diámetro medio de partículas de la partícula (I) de polímero compuesto es preferentemente de 0,01 a 0,5 μm y, más preferentemente, de 0,05 a 0,3 μm .

De este modo, se obtiene una dispersión acuosa en la que está dispersada la partícula (I) de polímero compuesto en un medio acuoso. Sin embargo, esta dispersión acuosa se usa preferentemente como tal o después de que su concentración es ajustada para la preparación de una dispersión acuosa final.

Una concentración de la dispersión acuosa de la partícula (I) de polímero compuesto es habitualmente de 10 a 60% en peso y, preferentemente, de 20 a 50% en peso. La concentración de sólidos se ajusta habitualmente mediante la cantidad de agua. El medio en la dispersión acuosa de la partícula (I) de polímero compuesto contiene esencialmente agua, pero puede contener un disolvente orgánico como un alcohol hasta una medida de varios % en peso en algunos casos.

Cuando la dispersión acuosa de la partícula (I) de polímero compuesto contiene el disolvente orgánico usado para preparar el componente (A), la dispersión acuosa puede ser usada después de que se separe de la misma este disolvente orgánico.

Además, un disolvente orgánico como el disolvente orgánico usado para preparar el componente (A) puede ser añadido a la dispersión acuosa de la partícula (I) de polímero compuesto, si es necesario.

-Componente (II)-

El componente (II) en la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización está formado por una partícula de polímero compuesto de un polímero que contiene flúor y un polímero (met)acrílico y, opcionalmente por una partícula de copolímero de un monómero que contienen flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico.

En lo que sigue, la partícula de copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico será reseñada como "partícula (i) de polímero" la partícula de polímero compuesta de un polímero que contiene flúor y un polímero (met)acrílico será reseñada como "partícula (ii) de polímero" y la partícula (i) de polímero y la partícula (ii) de polímero será reseñada colectivamente como "partícula (II) de polímero".

El polímero que contiene flúor en la partícula (ii) de polímero está formado por un copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales o un copolímero del mismo.

Ejemplos de monómero que contiene flúor polimerizable por radicales usado en el copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico en la partícula (i) de polímero del polímero que contiene flúor en la partícula (ii) de polímero incluyen una fluoroolefina como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, trifluorocloroetileno, hexafluoropropileno o hexafluoroisobutileno, un éster alquílico de ácido (per)fluoro(met)acrílico o ácido (per)fluoro(met)acrílico y un (met)acrilato que contiene flúor ilustrado para el monómero (B) polimerizable por radicales en la partícula (I) de polímero compuesto.

Entre estos monómeros que contienen flúor polimerizables por radicales, es particularmente preferida una fluoroolefina, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno hexafluoropropileno y similares y es particularmente preferido el fluoruro de vinilideno.

Los monómeros que contienen flúor polimerizable por radicales pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de 2 o más tipos de los mismos.

El monómero (met)acrílico usado para el copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico en la partícula (i) de polímero o el polímero (met)acrílico en la partícula (ii) de polímero es polimerizable por radicales. Ejemplos del mismo incluyen un (met)acrilato, un (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo, un (met)acrilato que contiene grupos amino, un (met)acrilato polifuncional, una (met)acrilamida en una amida insaturada o un compuesto similar para un derivado de la misma y ácido (met)acrílico, ilustrado para el monómero (B) polimerizable por radicales en la partícula (i) de polímero compuesto.

Entre estos monómeros (met)acrílicos, son preferibles un acrilato de alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo, un metacrilato de alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo, ácido (met)acrílico y similares. Son particularmente preferidos acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, ácido (met)acrílico y similares.

Los monómeros (met)acrílicos pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Además, el copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico en la partícula (i) de polímero y el polímero que contiene flúor y el polímero (met)acrílico en la partícula (ii) de polímero, puede contener un monómero polimerizable por radicales distinto de los compuestos anteriormente descrito (en lo que sigue, reseñado como "otro monómero polimerizable por radicales"). Ejemplos del otro monómero polimerizable por radicales incluyen compuestos distintos de los monómeros (met)acrílicos ilustrados para la partícula (i) de polímero y la partícula (ii) de polímero de los compuestos ilustrados para el monómero (B) polimerizable por radicales en la partícula (I) de polímero compuesto.

Entre estos otros monómeros polimerizables por radicales, son particularmente preferidos un compuesto insaturado que contiene un grupo aldólico, un compuesto insaturado que contiene un grupo ceto, y similares, y son particularmente preferidos acroleína, vinil-metilcetona, diacetona-(met)acrilamida y similares.

Los otros monómeros polimerizables por radicales pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Como la partícula (II) de polímero se emplea al menos la partícula (ii) de polímero. Ejemplos de una estructura de la partícula (ii) de polímero incluyen un tipo de núcleo-corteza en el que se usa un polímero que contiene flúor como el núcleo y se usa un polímero (met)acrílico como la corteza, un tipo de núcleo-corteza en el que se usa un polímero (met)acrílico como el núcleo y se usa un polímero que contiene flúor como la corteza y un tipo homogéneo en el que un polímero que contiene flúor y un polímero (met)acrílico son uniformemente compatibles uno con otro en una única partícula. Sin embargo, cuando tiene importancia en particular la resistencia a las condiciones climáticas, es preferible el tipo homogéneo.

La partícula (ii) de polímero se puede determinar fácilmente que es un tipo homogéneo indicando un único punto de transición vítrea en la calorimetría de exploración diferencial o la formación de una película ópticamente transparente cuando se forma la partícula (ii) de polímero en una forma de película.

Ejemplos preferidos del polímero que contiene flúor en la partícula (ii) de polímero incluyen poli(fluoruro de vinilideno) y un copolímero de fluoruro de vinilideno y otra fluoroolefina. Ejemplos más preferidos del mismo incluyen un copolímero de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno y un copolímero de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno. Ejemplos particularmente preferidos del mismo incluyen un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno y un copolímero de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno.

Los polímeros que contienen flúor pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

En el copolímero preferido de fluoruro de vinilideno y otra fluoroolefina, el contenido de fluoruro de vinilideno es habitualmente de 50% en peso o más.

En cuanto al contenido de cada monómero en el copolímero de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno, el contenido de fluoruro de vinilideno es preferentemente de 50 a 90% en peso y el contenido de tetrafluoroetileno es preferentemente de 50 a 10% en peso. En cuanto al contenido de cada monómero en el copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, el contenido de fluoruro de vinilideno es preferentemente de 50 a 90% en peso y el contenido de hexafluoropropileno es preferentemente de 50 a 10% en peso. En cuanto al contenido de cada monómero en el copolímero de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno, el contenido de fluoruro de vinilideno es preferentemente de 50 a 80% en peso, el contenido de tetrafluoroetileno es preferentemente de 10 a 40% en peso y el contenido de hexafluoropropileno es preferentemente de 5 a 40% en peso.

En la presente invención, el peso molecular medio ponderal de un polímero que contiene flúor es habitualmente de 100.000 a 500.000.

El polímero (met)acrílico es preferentemente un copolímero que contiene un acrilato de alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo y/o un metacrilato de alquilo que tiene de 1 a 6 átomos en el grupo alquilo y un compuesto insaturado que contiene un grupo aldólico y/o un compuesto insaturado que contiene grupos ceto. El polímero (met)acrílico es más preferentemente un copolímero de al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de ciclohexilo, y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en acroleína, vinil-metil-cetona y diacetona-(met)acrilamida, que contiene opcionalmente además un ácido carboxílico insaturado.

Estos polímeros (met)acrílicos pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

En cuanto al contenido de cada monómero en el polímero (met)acrílico, el contenido de un (met)acrilato de alquilo es preferentemente de 40 a 99,1% en peso y, más preferentemente, de 50 a 80% en peso, el contenido total de un compuesto insaturado que contiene grupos aldólicos y un compuesto insaturado que contiene grupos ceto es preferentemente de 0,1 a 20% en peso y, más preferentemente, de 2 a 7% en peso, el contenido de un ácido

- carboxílico insaturado es preferentemente de 0 a 30% en peso y, más preferentemente de 1 a 15% en peso y el contenido de un monómero polimerizable por radicales distinto de estos monómeros es preferentemente de 0 a 59,9% en peso y, más preferentemente, de 0 a 30% en peso. En el polímero (met)acrílico, particularmente cuando el contenido total de un compuesto insaturado que contiene grupos alcohólicos y un compuesto insaturado que contiene grupos ceto es menor que 0,1%, incluso cuando la reticulación se realiza con un agente reticulante de hidracina, descrito con anterioridad, el número de puntos de reticulación se reduce y tiende a disminuir la resistencia al agua templada o la resistencia a disolventes. Por otra parte, cuando el contenido total es de más de 20% en peso, puede disminuir la resistencia a las condiciones climáticas o la resistencia al agua templada.
- 10 Cuando se usan conjuntamente un acrilato de alquilo y un metacrilato de alquilo en el polímero (met)acrílico, se usa preferentemente de 30 a 50% en peso del acrilato de alquilo con respecto a la cantidad total del acrilato alquilo y el metacrilato de alquilo.
- 15 Cuando el polímero (met)acrílico tiene un grupo aldólico y/o un grupo ceto, se usa preferentemente un 50% peso o más del metacrilato del alquilo con respecto a la cantidad total del acrilato de alquilo y el metacrilato de alquilo, con el fin de preparar un polímero (met)acrílico) uniformemente compatible con un polímero que contiene flúor.
- 20 En la presente invención, el peso molecular medio ponderal del polímero (met)acrílico es habitualmente de 50.000 a 100.000.
- 25 Con el fin de fabricar la partícula (ii) de polímero, de 20 a 500 partes en peso de un monómero polimerizable por radicales para proporcionar un polímero (met)acrílico, preferentemente de 40 a 300 partes en peso del mismo se somete a una polimerización en emulsión en presencia de 100 partes en peso en términos de contenido de sólidos) de partículas de polímero que contiene flúor dispersadas en un medio acuoso. Cuando la cantidad del monómero polimerizable por radicales usado es de menos de 20 partes en peso, tiende a disminuir la capacidad de tratamiento (particularmente la propiedad de formación de película), la adhesión a un sustrato o similares. Por otra parte, cuando la cantidad usada es de más de 500 partes en peso, se pueden deteriorar la resistencia a las condiciones climáticas de un polímero que contiene flúor, su resistencia química o similares.
- 30 Un polímero que contiene flúor usado para fabricar la partícula (ii) de polímero puede ser fabricado mediante un método apropiado como polimerización en emulsión, polimerización en solución o polimerización por precipitación. Sin embargo, es particularmente preferido fabricar el polímero que contiene flúor mediante polimerización por emulsión porque la dispersión acuosa resultante del polímero que contiene flúor puede ser usada como tal o después de una concentración de la misma es ajustada para una polimerización en emulsión de un monómero polimerizable por radicales para proporcionar un polímero (met)acrílico.
- 35 Cuando el polímero que contiene flúor es fabricado mediante un método distinto de la polimerización en emulsión, no está particularmente limitado un método para dispersar el polímero que contiene flúor en un medio acuoso. Ejemplos del mismo incluyen un método para transferir una solución de polímero que contiene flúor a una dispersión acuosa y un método para dispersar partículas de polímero que contiene flúor obtenidas mediante polimerización por precipitación en un medio acuoso.
- 40 Cuando se fabrica la partícula (ii) de polímero, el diámetro medio de partículas del polímero que contiene flúor en una dispersión acuosa es preferentemente de 0,03 a 0,3 μm y, más preferentemente, de 0,03 a 0,2 μm .
- 45 La polimerización en emulsión de un monómero polimerizable por radicales en presencia de una partícula de polímero que contiene flúor puede ser considerada un tipo de polimerización por siembra. No está necesariamente claro el comportamiento de la reacción de la misma. Sin embargo, se considera que un monómero polimerizable por radicales añadido es adsorbido principalmente por una partícula de polímero que contiene flúor y la polimerización tiene lugar mientras la partícula se hincha.
- 50 Las condiciones de la reacción para la polimerización en emulsión no están particularmente limitadas. Por ejemplo, se realiza una reacción en un medio acuoso en presencia de un emulsionante o un iniciador de polimerización a una temperatura de aproximadamente 30 a 100° C durante 1 a 30 horas. Se pueden añadir si es necesario un agente de transferencia de cadenas, un agente quelador, un agente para ajustar el pH un disolvente o similar.
- 55 Ejemplos del emulsionante incluyen un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico y una combinación del tensioactivo aniónico y el tensioactivo no iónico. Puede ser usado en algunos casos un tensioactivo anfótero o un tensioactivo catiónico.
- 60 Ejemplos del tensioactivo aniónico incluyen una sal de sodio de un sulfato de alcohol superior, alquilbenceno-sulfonato de sodio, dialquil- succinato-sulfonato de sodio, alqui-difenil-éter-disulfonato de sodio, polioxietileno-alkil-éter-sulfato de sodio y polioxietileno-alkil-fenil-éter-sulfato de sodio.
- 65 Entre estos tensioactivos aniónicos, son preferibles lauril-sulfato de sodio, dodecilbenceno-sulfonato de sodio, polioxietileno-alkil-éter-sulfato de sodio, polioxietileno-alkil-fenil-éter-sulfato de sodio y similares.

Ejemplos del tensioactivo no iónico incluyen polioxietileno-alquil-éter, polioxietileno-alquilaril-éter, polioxietileno-éster de ácido graso y polioxietileno-éster de ácidos graso y sorbitán. Habitualmente son usados polioxietileno-nonilfenil-éter, polioxietil-octilfenil-éter o similares.

5 Ejemplos del tensioactivo anfótero incluyen lauril-betaína, una sal de sodio de hidroxietil-imidazolino-sulfato y imidazolino-sulfonato de sodio.

10 Ejemplos del tensioactivo catiónico incluyen cloruro de alquil-piridinio, cloruro de alquil-trimetilamonio, cloruro de dialquil-dimetilamonio y cloruro de alquil-dimetilbencilamonio.

Como el emulsionante, se puede usar un tensioactivo que contiene flúor como carboxilato de perfluoroalquilo, sulfonato de perfluoroalquilo, fosfato de perfluoroalquilo, perfluoroalquil-polioxietileno o perfluoroalquil-betaína.

15 En la polimerización en emulsión, se puede usar un denominado emulsionante reactivo polimerizable con un monómero polimerizable por radicales, como estireno-sulfonato de sodio, alilalquil-sulfonato de sodio, polioxietileno-alquilalil-fenil-éter-sulfato de amonio o polioxietileno-alquil-alil-fenil-éter. Es particularmente preferido el uso combinado de sal de amonio de 2-(1-alil)-4-nonilfenoxi-poli(etilenglicol)-sulfato y 2-(1-alil)-4-nonilfenoxi-polioxietileno-glicol.

20 La cantidad del emulsionante usado es habitualmente de 0,05 a 5 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales de la partícula de polímero que contiene flúor y el monómero polimerizable por radicales.

25 Ejemplos del iniciado de polimerización incluyen un iniciador de polimerización soluble en agua como persulfato de potasio, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno y un iniciador de polimerización redox obtenido mediante la combinación de estos iniciadores de polimerización solubles en agua con una gente reductor. Ejemplos del agente reductor incluyen piro-sulfato de sodio, bisulfato de sodio, sulfato de sodio, tiosulfato de sodio, ácido L-ascórbico, o una sal del mismo, formaldehído-sulfoxilato de sodio, sulfato ferroso y glucosa.

30 Estos agentes reductores pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Puede ser usado un iniciador de polimerización soluble en agua mientras está siendo disuelto en un monómero polimerizable por radicales o un disolvente.

35 Ejemplos del iniciador de polimerización soluble en aceite incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, 1,1'-azobisciclohexano-1-carbonitrilo, 2,2'-azobisisovaleronitrilo, 2,2'-azobisisocapronitrilo, 2,2'-azobis (fenil-isobutironitrilo), peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dilauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de 3,5,5-trimetil-hexanol y peroxi (2-etilhexanoato) de t-butilo. Entre estos
40 iniciadores de polimerización solubles en aceites, son preferibles 2,2'-azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de t-bulilo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanol, peroxi(2-etilhexanoato) de t-butilo y similares.

45 En la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización cada iniciador de polimerización soluble en agua y un iniciador de polimerización soluble en aceite pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos o el iniciador de polimerización soluble en agua y el iniciador de polimerización soluble en aceite pueden ser usados conjuntamente.

50 La cantidad del iniciador de polimerización usado es habitualmente de 0,1 a 3 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del monómero polimerizable por radicales.

55 Ejemplos del agente de transferencia de cadenas incluyen un hidrocarburo halogenado como tetracloruro de carbono, cloroformo o bromoformo; un mercaptano como n-dodecil-mercaptano, t-dodecil-mercaptano, n-octilmercaptano o n-hexadecilmercaptano; un xantógeno como xantógeno-disulfuro de dimetilo, xantógeno-disulfuro de dietilo o xantógeno-disulfuro de diisopropilo; un terpeno como dipenteno o terpinoleno; un sulfuro de tiuram como monosulfuro de tetrametilo-tiuram, disulfuro de tetraetil-tiuram, disulfuro de trabutil-tiuram o disulfuro de dipentametiltiuram.

60 Estos agentes de transferencia de cadenas pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

La cantidad de uso del agente de transferencia de cadenas es habitualmente de 0 a 10 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del monómero polimerizable con radicales.

65 Ejemplos del agente quelante incluyen glicina, alanina y ácido etilendiamino-tetraacético. Ejemplos del agente para ajustar el pH incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio hidrógeno-carbonato de sodio y amoníaco. Cada

uno del agente quelante y el agente para ajustar el pH puede ser usado de forma aislada o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Las cantidades de uso del agente quelante y el agente para ajustar el pH son habitualmente de 0 a 0,1 partes en peso y de 0 a 3 partes en peso, respectivamente, con respecto a las 100 partes en peso totales del monómero polimerizable por radicales.

Ejemplos del solvente usado cuando se usa el iniciador de polimerización soluble en aceites incluyen metil-etil-cetona, acetona, triclorotrifluoroetano, metil-isobutil-cetona, dimetilsulfóxido, tolueno, ftalato de dibutilo, metil-pirrolidona y acetato de etilo. Estos disolventes pueden ser usados aisladamente o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

La cantidad del disolvente usado es preferentemente pequeña, dentro de un intervalo que no impida la capacidad de trabajo, la seguridad para prevención de desastres, la seguridad medioambiental y la seguridad de fabricación, y es habitualmente de aproximadamente 0 a 20 partes en peso con respecto a las 100 partes en peso totales del monómero polimerizable por radicales.

Cuando se realiza una polimerización en emulsión, la partícula que contiene flúor y el monómero polimerizable por radicales pueden ser añadidos mediante diversos métodos.

Ejemplos de los métodos de adición incluyen un método (1) para añadir la cantidad total del monómero polimerizable por radicales a una dispersión acuosa de la partícula de polímero que contiene flúor de una vez, un método (2) para provocar una reacción añadiendo una parte del monómero polimerizable por radicales a una dispersión acuosa de la partícula de polímero que contiene flúor y seguidamente añadir el resto del monómero polimerizable por radicales continuamente o por incrementos, un método (3) para añadir la cantidad total del monómero polimerizable por radicales a una dispersión acuosa de la partícula de polímero que contiene flúor continuamente o por incrementos, y un método 4) para añadir la partícula de polímero que contiene flúor continuamente o por incrementos durante la polimerización en emulsión del monómero polimerizable por radicales en un medio acuoso.

Entre estos métodos de adición, particularmente en el método 1) o 2) la cantidad del monómero polimerizable por radicales inicialmente añadida a la dispersión acuosa de la partícula de polímero que contiene flúor es preferentemente de 50% en peso o más con respecto a la cantidad total.

El diámetro medio de partículas de la partícula (ii) de polímero obtenida mediante esta polimerización en emulsión del monómero polimerizable por radicales en presencia del polímero que contiene flúor es habitualmente de 0,06 a 3 μm , preferentemente de 0,05 a 0,5 μm y, más preferentemente, de 0,05 a 0,3 μm . Cuando el diámetro medio de partículas es menor que 0,04 μm , la productividad tiende a disminuir debido a un aumento de la viscosidad de la dispersión acuosa y la dificultad de preparar un elevado contenido de sólidos, o tiende a generarse un producto coagulado fácilmente cuando actúa una fuerza de cizallamiento mecánico grande según las condiciones de uso. Por otra parte, cuando el diámetro medio de partículas es de más de 3 μm , la estabilidad en almacenamiento de la dispersión acuosa tiende a disminuir ligeramente.

El diámetro medio de partículas de la partícula (ii) de polímero puede ser ajustado fácilmente seleccionando el tamaño del polímero que contiene flúor de forma apropiada.

La partícula (i) de polímero puede ser también fabricada de una manera similar a la anterior para fabricar una dispersión acuosa de la partícula (ii) de polímero.

La concentración de sólidos de la dispersión acuosa de la partícula (II) de polímero es habitualmente de 10 a 60% en peso y, preferentemente de 20 a 50% en peso. Esta concentración de sólidos se ajusta habitualmente por medio de la cantidad de agua.

El medio en la dispersión acuosa de la partícula (II) de polímero contiene esencialmente agua, pero puede contener un disolvente orgánico como un alcohol, hasta una medida de varios % en peso en algunos casos.

La dispersión acuosa de la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización contiene la partícula (I) de polímero compuesto y la partícula (II) de polímero.

La relación entre la partícula (I) de polímero compuesto y la partícula (II) de polímero en la dispersión acuosa en la presente realización es habitualmente de 90/10 a 10/90, preferentemente de 80/20 a 20/80, más preferentemente de 70/30 a 30/70 y, de forma particularmente preferida, de 60/40 a 40/60.

La concentración total de la partícula (I) de polímero compuesto y la partícula (II) de polímero en la dispersión acuosa de la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización es habitualmente de 10 a 60% en peso y, preferentemente, de 30 a 50% en peso.

Las características de la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización son como sigue. Es decir, cuando se mide un ángulo de contacto sobre una película de revestimiento formada usando la segunda resina de fluorocarbono como un agente de revestimiento por medio de un ángulo de contacto dinámico en agua (método de extensión) en el que es añadida agua adicionalmente a un caudal constante a una gotita formada por adelantado, la gotita se expande y el cambio en el ángulo de contacto es medido con el tiempo, como se ilustra en a FIG. 3, el ángulo de contacto en agua cuando la gotita se expande aumenta hasta 100° o más en (b), pero el ángulo de contacto en agua es de 95° o menos, teniendo una anchura de cambio pequeña en (A). Esto corresponde con el hecho de que una superficie de la película de la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización (a) es fácilmente humedecida por agua, el agua se extiende fácilmente y la superficie es fácilmente lavada, por ejemplo, bajo un estado en el que el agua cae sobre la superficie de forma continua como la lluvia que cae.

La Tabla 2 indica las propiedades físicas generales de la segunda resina de fluorocarbono en la presente realización.

Tabla 2

Propiedades físicas de la emulsión	Contenido de sólidos (TSC) [%]	47
	Viscosidad [mPa·s]	200
	Diámetro de partículas [nm]	150
	pH	8,0
Condiciones de uso	Método de secado	Secado normal
	Temperatura mínima de formación de película (MFT) [°C]	<10
Resistencia al agua	Agua templada a 60°C × 3 días de presencia de blanqueamiento o hinchamiento (sustrato: placa de acero negra con capa de resina epoxídica)	No observada
Resistencia a ácidos	Impregnación con ácido sulfúrico al 5% x 24 horas. Presencia de blanqueamiento, hinchamiento o grietas (sustratos: vidrio)	No observada
Resistencia a alcalis	Impregnación con solución acuosa de NaOH al 5% x 24 horas. Presencia de blanqueamiento, hinchamiento o grietas (sustrato: placa de deslizamiento)	No observada

Como el aditivo de la segunda resina de fluorocarbono, se puede añadir si es necesario un agente anticongelante, un pigmento, un material de carga, un dispersante de pigmentos, un desespumante, un agente nivelador, un agente para ajustar la reología, un conservante, un absorbedor ultravioleta, un antioxidante, un agente mateante, un lubricante, un agente vulcanizante o similar.

La lámina 1 no inflamable en la presente realización tiene una propiedad de protección frente al calor que se considera que deriva del óxido de titanio o similar en la capa 3 de resina, y puede exhibir una elevada resistencia a las condiciones climáticas derivadas del flúor y el silicio y tiene una elevada resistencia a la contaminación mediante el control de un equilibrio entre la hidrofobicidad y la hidrofiliidad sobre una superficie de la misma. En aplicaciones protección frente al calor, la relación de retención del rendimiento de protección frente al calor se puede mejorar mediante la resistencia a la contaminación, la lámina 1 no inflamable puede ser fabricada solamente mediante una etapa de secado sin combustión a una temperatura normal para la formación de la película conteniendo un producto acrílico, y la lámina 1 no inflamable es una resina acuosa que no usa disolvente. Por lo tanto, la lámina 1 no inflamable puede reducir la influencia sobre el medio ambiente.

En lo que sigue, se describirán ejemplos experimentales en la presente invención.

Como se describe con posterioridad, se prepararon la primera y segunda resinas de fluorocarbono y se preparó una pluralidad de líquidos de resinas de fluorocarbonos con el fin de tener viscosidades respectivas diluyendo la primera y la segunda resinas de fluorocarbonos con agua, si fuera necesario.

Primera resina de fluorocarbono: material de revestimiento de protección frente al calor ZEFFLE blanco (emulsión acrílica de flúor fabricada por la entidad (Daikin Industries Co., Ltd.) formada por 20 partes en peso de copolímero de fluoruro de vinilideno, 10 partes en peso de un copolímero acrílico y 20 partes en peso de óxido de titanio.

Segunda resina de fluorocarbono: SIFCLEAR (emulsión acrílica de flúor fabricada por la entidad JSR Corporation) en la que un polímero de fluoruro de vinilideno y un polímero acrílico son compatibles uno con otro a un nivel molecular.

La Tabla 3 indica las relaciones de combinación de estos compuestos en valores numéricos.

Como se indica en la Tabla 3, se fabricó una lámina no inflamable de forma que tuviera un grosor indicado en la

Tabla 3, preparando una pluralidad de tipos de fibras de vidrio, preparando las fibras de vidrio impregnadas con un líquido de resina de fluorocarbono y secando las fibras de vidrio a 150° C durante un minuto.

5 En la Tabla 3, un tejido de vidrio (fibra de vidrio) está indicado mediante el número de producto de fibra de vidrio fabricado por la entidad Arisawa Manufacturing Co., Ltd. Estos tejidos tienen un grosor de aproximadamente 0,1 a 0,19 μm y un peso por área unitaria de aproximadamente 100 a 220 g/m^2 . Como un ejemplo, un tejido de vidrio completamente tejido (fabricado por la entidad Arisawa Manufacturing Co., Ltd.: "1031NT" o similar) que tiene un diámetro de hilos de aproximadamente 7 μm o 9 μm , una densidad vertical de 62 hilos/25 mm, una densidad horizontal de 58 hilos/25 mm, un grosor de 0,1 mm y un peso de 108,5 g/cm^3 se impregnó con un líquido de resina de fluorocarbono en un depósito de impregnación a una velocidad lineal de 10 m/min, mientras que la tensión se mantuvo a 3 kg/cm^2 usando un controlador de la tensión en una línea que tenía una disposición como se ilustra en la FIG. 2 y fue levantada. Posteriormente, las superficies frontal y posterior del tejido de vidrio se rasparon usando una cuchilla raspadora de acero (racleta) a un ángulo de 60 grados y se secó a 150° C durante un minuto a través de un secador que tenía una longitud de 5 m en línea para obtener una amina de resina de fluorocarbono de la presente invención. La cantidad de aplicación después del secado fue de 55,8 g/m^2 .

La cantidad de aplicación o similar fue controlada mediante la tensión sobre la tela 2 tejida de fibra de vidrio, la viscosidad del líquido 13 de resina de fluorocarbono y el ángulo formado por las racletas 16.

20 La viscosidad se midió mediante un método para medir la viscosidad de un líquido según la norma JISZ8803.

El grosor se midió según una técnica estándar para un material de construcción, de película y similar en una estructura de película y un método descrito en "valores de referencia para otras cualidades" en el estándar. La medición se realizó en una parte de intersección de los hilos de fibras de tejidos básicos. Las mediciones se realizaron usando un calibrador dial estándar JISB7503 como aparato de medición.

30 Como ejemplo comparativo, se obtuvo un líquido mixto de 12% en peso de dispersión acuosa de polvo de sílice anhidro en forma de partículas ultrafinas, obtenido añadiendo y mezclando un tensiactivo no iónico formado por copolímero de polioxialquileno-dimetilpolisiloxano a un polvo de sílice anhidro en forma de partículas ultrafinas al 12% en peso (Aerosil MOX80 fabricado por la entidad Nippon Aerosil Co., Ltd., diámetro medio de partículas 30 μm) a una relación de 20% en peso del copolímero de polioxialquileno-dimetilpolisiloxano con respecto al peso del polvo de sílice y una dispersión acuosa de PFA al 12% en peso obtenida diluyendo dispersión acuosa de PFA al 30% en peso (fabricada por la entidad Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd, diámetro medio de partículas 0,17 μm) con agua hasta un 12% en peso y añadiendo y mezclando un copolímero de polioxialquileno-dimetilpolisiloxano al producto diluido a una relación de 20% en peso del copolímero de polioxialquileno-dimetilpolisiloxano con respecto al peso del PFA, teniendo una relación en peso de mezcla de 40/60. Este líquido mixto fue aplicado sobre una superficie de una película de carpa de resina que contiene flúor (FGT-600 fabricado por la entidad Chukoh Chemical Industries, Ltd., una tela tejida de fibra de vidrio que tiene un diámetro de 3 μm impregnada con PTFE) por medio de un cepillo, se secó a temperatura ambiente y seguidamente se sometió a combustión a 360° durante diez minutos para formar una capa hidrófila sobre la superficie de una película de carpa de resina que contiene flúor. La Tabla 3 indica la cantidad de aplicación y el grosor.

Tabla 3

Ejemplo comparativo	PTFE Saint-Gobain "Fabrasorb 11"						220
Ejemplo	Tejido de vidrio	Blanco de material de revestimiento para protección frente al calor ZEFFLE	SIFCLEAR F101	Diluido con agua	Viscosidad (20 rpm)	Cantidad de aplicación (g/m ²)	Grosor (μm)
1	1031NT	10	0	No diluido	5863	149	105
2	M7628	10	0	No diluido	5863	300	220
3	1031NT	10	0	Diluido	1500	129	96
4	M7628	10	0	Diluido	1500	254	190
5	1031NT	7	3	No diluido	5843	159	100
6	M7628	7	3	No diluido	5843	290	200
7	1031NT	7	3	Diluido	1500	128	96
8	M7628	7	3	Diluido	1500	257	196
9	1031NT	5	5	No diluido	2837	174	100
10	M7628	5	5	No diluido	2837	284	197
11	1031NT	5	5	Diluido	1500	167	96
12	M7628	5	5	Diluido	1500	269	195
13	1031NT	3	7	No diluido	853	139	96
14	M7628	3	7	No diluido	853	280	200
15	1031NT	0	10	No diluido	317	137	99
16	M7628	0	10	No diluido	317	320	215

Se realizaron los siguientes ensayos de rendimiento para estos expertos experimentales. La Tabla 4 indica sus resultados.

Tabla 4

Ejemplo comparativo	Flexibilidad	Con/sin plegado	1,05	0	119,99	16,25	922,25	Con/sin decoloración significativa
Ejemplo	Ensayo funcional		Ensayo de combustión		Resistencia a la tracción (N/cm)	Resistencia al desgarramiento (N)	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a las condiciones climáticas (408H)
	Táctil	Plegado a 180°C	Cantidad total de generación de calor (MJ/m ²)	Tiempo continuo que sobrepasa 200 k				
1	Flexible	Con plegado	0,56	0	148,67	19,78	6453,08	Sin decoloración significativa
2	Flexible	Con plegado	2,66	0	185,59	38,71	2962,66	Sin decoloración significativa
3	Flexible	Con plegado	1,21	0	106,33	16,51	5193,21	Sin decoloración significativa
4	Ligeramente duro	Con plegado	0,23	0	158,04	29,91	2932,74	Sin decoloración significativa
5	Flexible	Con plegado	0,76	0	101,25	13,80	6146,81	Sin decoloración significativa
6	Ligeramente duro	Con plegado	1,35	0	262,32	34,49	4149,17	Sin decoloración significativa
7	Flexible	Con plegado	0,43	0	107,04	14,07	4917,15	Sin decoloración significativa
8	Ligeramente duro	Con plegado	0,47	0	155,80	32,57	3152,59	Sin decoloración significativa
9	Flexible	Con plegado	2,44	0	123,50	20,09	4426,30	Sin decoloración significativa
10	Ligeramente duro	Con plegado	1,55	0	230,92	36,50	3801,61	Sin decoloración significativa
11	Flexible	Con plegado	1,84	0	171,46	19,28	6373,23	Sin decoloración significativa
12	Ligeramente duro	Con plegado	2,2	0	260,52	33,64	3880,28	Sin decoloración significativa
13	Flexible	Con plegado	2,11	0	115,35	14,34	3949,59	Sin decoloración significativa
14	Ligeramente duro	Con plegado	2,71	0	211,17	33,39	3739,73	Sin decoloración significativa
15	Flexible	Con plegado	0,53	0	181,88	32,76	6573,45	Sin decoloración significativa
16	Ligeramente duro	Con plegado	2,77	0	322,43	71,64	3175,67	Sin decoloración significativa

<Ensayo funcional y táctil>

- 5 Se cortó una lámina en un tamaño A4 y seguidamente se plegó con el fin de que tuviera una forma de bucle. Se realizó una evaluación observando un caso en el que una fuerza repulsiva era fuerte por ser dura, un caso en el que una fuerza repulsiva era débil por ser flexible y un caso en el que una fuerza repulsiva estaba entre fuerte y débil por ser ligeramente dura.

- 10 <Ensayo funcional y plegado de 180°>

Una lámina cortada a un tamaño de 5 cm x 10 cm fue plegada con el fin de que tuviera una forma de bucle. Posteriormente, la lámina fue emparedada por dos placas acrílicas superior e inferior y se plegó completamente, de forma que las partes superior e inferior de la lámina estaban en contacto una con otra. Posteriormente, se realizó

una evaluación visual observando si estaba presente un pliegue o una fractura material en la lámina.

<Ensayo de combustión>

- 5 Se realizó un ensayo de combustión mediante un método de medición de calorías en un cono por el método de ensayo exotérmico ISO5660. Un valor de 8 o menos supera el ensayo de certificación de no inflamabilidad.

<Resistencia a la tracción>

- 10 La resistencia a la tracción se midió mediante un método de ensayo de la tracción plástica JISK7161:1994.

<Resistencia al desgarramiento>

- 15 La resistencia al desgarramiento se midió mediante un método de ensayo de la resistencia al desgarramiento de películas y láminas de plástico JISK77128-3, método de desgarramiento del ángulo derecho.

<Módulo de elasticidad>

- 20 El módulo de elasticidad se midió mediante un método de ensayo de tracción de plásticos JISK7161:1994.

<Resistencia a las condiciones climáticas>

- 25 Se realizó un ensayo de resistencia a las condiciones climáticas a largo plazo mediante las condiciones climáticas de metales fabricadas por Daipia Wintes Co., Ltd.

Las condiciones de ensayo fueron una iluminancia de 65 mW/cm², una temperatura en panel negro de 53° C, irradiación LIGHT durante las condiciones (53° C/70% HR/20 horas), condiciones de condensación DEW (30° C/98% HR/4 horas) y ducha durante 30 segundos después de LIGHT. Un ciclo duró 24 horas.

- 30 Se realizó un ensayo durante 408 horas. Posteriormente, se realizó una evaluación visual observando si hubo una decoloración, deterioro o similar significativos.

- 35 Los resultados en la Tabla 2 indican que la lámina no inflamable de la presente invención puede mejorar la resistencia a las condiciones climáticas, la propiedad de protección frente al calor, hidrofiliidad, la propiedad no inflamable, resistencia química, flexibilidad la propiedad de manejo y una excelente característica de impresión superficial.

Aplicación industrial

- 40 Los ejemplos de aplicación de la presente invención incluyen diversas carpas, una carpa de almacenamiento, un material de tejado, un material de techado, una cúpula simple para una instalación de óseo, una instalación deportiva, un estadio con cúpula, un alojamiento para un lecho de agricultura o flores, una instalación de escuela y parque y una lámina de cubierta para transporte. La presente invención tiene una amplia gama de aplicaciones.

45 Descripción de los símbolos de referencia

1: lámina no inflamable

2: tela tejida de fibra no inflamable

- 50 3: capa de resina

REIVINDICACIONES

1. Una lámina (1) no inflamable, que comprende una capa (3) de resina formada sobre una superficie de la tela (2) tejida, en la que la tela (2) tejida está formada por una fibra no inflamable,

la capa (3) de resina comprende al menos una primera resina de fluorocarbono y una segunda resina de fluorocarbono,

la primera resina de fluorocarbono comprende un copolímero de fluoruro de vinilideno y un copolímero acrílico,

la segunda resina de fluorocarbono comprende un polímero de fluoruro de vinilideno, un polímero de siloxano y un polímero acrílico reticulado,

en la cual

la segunda resina de fluorocarbono está formada por una dispersión acuosa que contiene una partícula (I) de polímero compuesto y una partícula (II) de polímero compuesto,

la partícula (I) de polímero compuesto se obtiene mezclando y emulsionando el siguiente componente (A), un monómero (B) polimerizable por radicales, un emulsionante (C) y un catalizador (D) de hidrólisis para el componente (A) en un medio acuoso, para provocar que tenga lugar una reacción de hidrólisis-condensación del componente (A), seguidamente aclarar la emulsión, seguidamente añadirle un iniciador (E) de polimerización por radicales para provocar una reacción y provocar que tenga lugar una reacción de polimerización del componente (B),

la partícula (II) del polímero compuesto es una partícula de polímero de un polímero que contiene flúor y un polímero (met)acrílico,

(A): al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un organosilano representado por la siguiente fórmula general (3-1), un hidrolizado del organosilano y un condensado parcial del hidrolizado;



en la fórmula, R^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, dos R^1 pueden ser iguales o diferentes uno de otro, R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo acilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, dos R^2 pueden ser iguales o diferentes uno de otro y n es un número entero de 0 a 2.

2. La lámina (1) no inflamable según la reivindicación 1, en la que la primera resina de fluorocarbono comprende óxido de titanio.

3. La lámina (1) no inflamable según la reivindicación 1 o 2, en la que el grosor de la lámina (1) no inflamable es de aproximadamente 100 a 200 μm .

4. La lámina (1) no inflamable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la partícula (II) de polímero compuesto es una partícula (ii) de polímero de tipo homogéneo en la que el polímero que contiene flúor y el polímero (met)acrílico son uniformemente compatibles uno con otro en una única partícula.

5. La lámina (1) no inflamable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la partícula (II) de polímero compuesto contiene una partícula de copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico.

6. La lámina (1) no inflamable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la relación entre la partícula (I) de polímero compuesto y la partícula (II) de polímero compuesto es de 90/10 a 10/90.

7. Un método para fabricar una lámina (1, 18) no inflamable, en el que se forma una capa de resina impregnando una tela tejida formada por una fibra no inflamable con una resina,

la resina comprende una primera resina de fluorocarbono y una segunda resina de fluorocarbono,

la primera resina de fluorocarbono comprende un copolímero de fluoruro de vinilideno y un copolímero acrílico

la segunda resina de fluorocarbono comprende un polímero de fluoruro de vinilideno, un polímero de siloxano y un polímero acrílico reticulado,

la segunda resina de fluorocarbono está formada por una dispersión acuosa que contiene una partícula (I) de polímero compuesto y una partícula (II) de polímero compuesto,

la partícula (I) de polímero compuesto se obtiene mezclando y emulsionando el siguiente componente (A), un monómero (B) polimerizable por radicales, un emulsionante (C) y un catalizador (D) de hidrólisis para el componente (A) en un medio acuoso, para provocar que tenga lugar una reacción de hidrólisis-condensación del componente (A),
5 seguidamente aclarar la emulsión, seguidamente añadirle un iniciador (E) de polimerización por radicales para provocar una reacción y provocar que tenga lugar una reacción de polimerización del componente (B),

la partícula (II) del polímero compuesto es una partícula de polímero de un polímero que contiene flúor y un polímero (met)acrílico,
10

(A): al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un organosilano representado por la siguiente fórmula general (3-1), un hidrolizado del organosilano y un condensado parcial del hidrolizado;



15 en la fórmula, R^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, dos R^1 pueden ser iguales o diferentes uno de otro, R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo acilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, dos R^2 pueden ser iguales o diferentes uno de otro y n es un número entero de 0 a 2.
20

8. El método para fabricar una lámina (1, 18) no inflamable según la reivindicación 7, en el que la primera resina de fluorocarbono comprende óxido de titanio.

9. El método para fabricar una lámina (1, 18) no inflamable según la reivindicación 7 o 8, en el que el grosor de la lámina (1,18) no inflamable es de aproximadamente 100 a 200 μm .
25

10. El método para fabricar una lámina (1, 18) no inflamable según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la partícula (II) de polímero es un tipo homogéneo en el que el polímero que contiene flúor y el polímero (met)acrílico son uniformemente compatibles uno con otro en una única partícula.
30

11. El método para fabricar una lámina (1, 18) no inflamable según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la partícula (II) polímero contiene una partícula de copolímero de un monómero que contiene flúor polimerizable por radicales y un monómero (met)acrílico.

35 12. El método para fabricar una lámina (1, 18) no inflamable según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la relación entre la partícula (I) de polímero y la partícula (II) de polímero es de 90/10 a 10/90.

FIG. 1

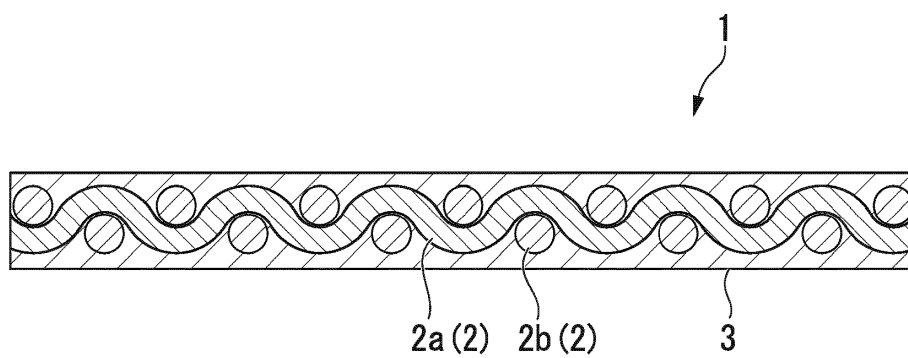


FIG. 2

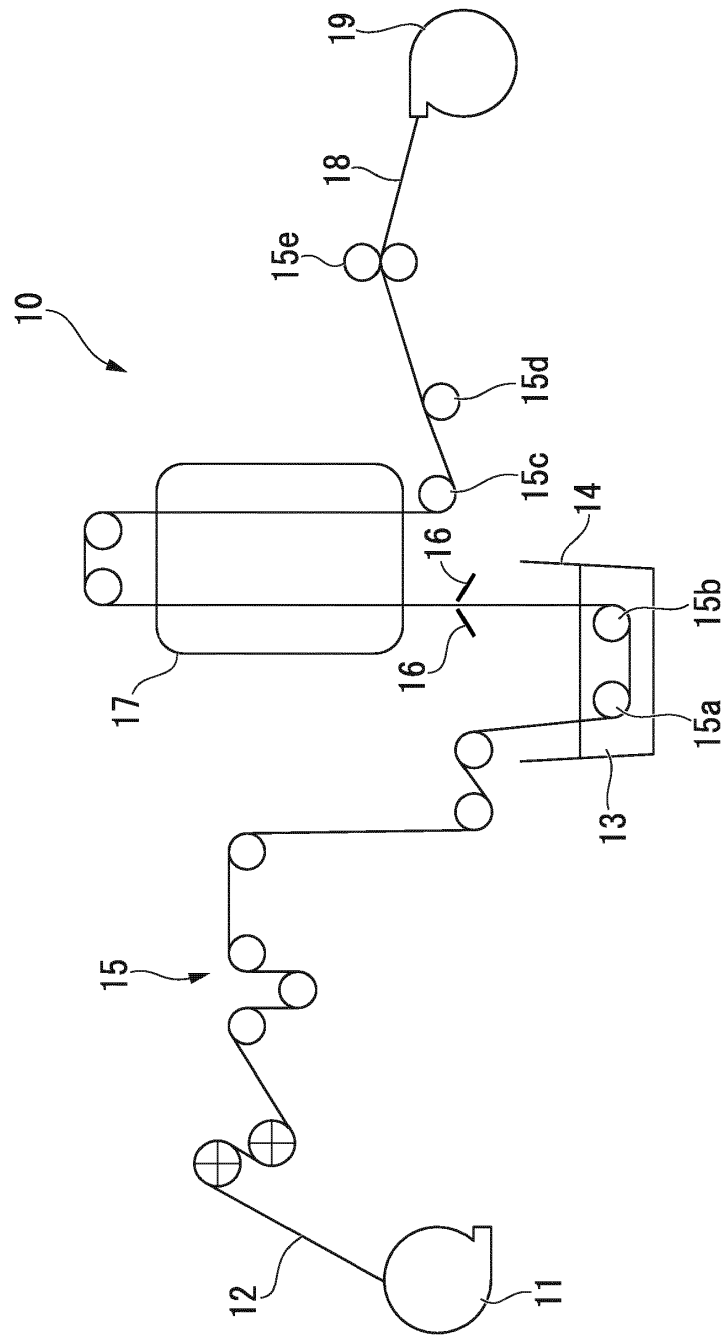


FIG. 3

