



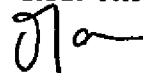
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900689056
Data Deposito	02/07/1998
Data Pubblicazione	02/01/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

DISPERSIONI DI FLUOROPOLIMERI



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

- 2 LUG. 1998

* * * * *

La presente invenzione si riferisce a dispersioni acquose di fluoropolimeri da utilizzarsi in applicazioni di coating per superfici metalliche e ceramiche, e nella impregnazione di tessuti.

In particolare, la presente invenzione riguarda film ottenuti da dispersioni acquose di fluoropolimeri, aventi uno spessore critico elevato, preferibilmente combinato con buone proprietà ottiche e meccaniche.

Per spessore critico si intende lo spessore massimo ottenibile con assenza di fratture (cracks) e di difetti superficiali all'interno del film.

E' molto importante dal punto di vista applicativo aumentare il limite dello spessore critico in modo da avere film esenti da fratture in corrispondenza di uno spessore superiore. Uno spessore critico più elevato significa infatti migliori proprietà meccaniche (e.g. resistenza al graffio) ed ottiche del film.

E' noto nell'arte combinare due lattici in modo da avere una dispersione acquosa di fluoropolimeri a distribuzione bimodale dei diametri delle particelle per preparare dispersioni utili in applicazioni di coating su metallo, vetro e ceramici

o tessuti di fibre di vetro. In particolare si veda il brevetto USA 5.576.381 che descrive l'uso di miscele di dispersioni di fluoropolimeri, escludendo espressamente i polimeri termoplastici, ottenute da polimerizzazione in emulsione e miscelate per ottenere distribuzioni bimodali delle dimensioni delle particelle al fine di ottimizzare, in particolare nel settore dell'impregnazione di tessuti, la quantità di polimero applicato per passaggio senza la formazione di fratture. Il rapporto fra le dimensioni delle particelle di diametro minore rispetto alla dimensione delle particelle di diametro superiore è compreso tra 0,3 e 0,7. La prima dispersione ha un diametro medio numerico delle particelle compreso tra 180 e 440 nm, mentre la seconda dispersione di fluoropolimero ha un diametro medio da 50 a 150 nm (colonna 1, linee 39-41). La quantità del componente a diametro minore rispetto al componente a diametro maggiore è compresa tra 5-50% in peso, preferibilmente 5-20% in peso. Gli esempi riportati in questo brevetto riguardano sostanzialmente l'impregnazione di tessuti e mostrano che, utilizzando una quantità dal 10% al 18% in peso del componente a dimensione minore, si eliminano le fratture e si aumenta la quantità di fluoropolimero applicato. Se si utilizzano quantità al di fuori di questi due valori si notano fratture. Il polimero avente dimensione inferiore ha dimensioni delle particelle tra 100 e 110 nm ed il rapporto sopra citato varia tra 0,45 e 0,5. L'unico esempio dato sul coating di metalli dimo-

stra che con una quantità pari al 10% del fluoropolimero avente particelle di dimensione inferiore, si aumenta la durezza del film rispetto al caso in cui il film sia ottenuto utilizzando esclusivamente il fluoropolimero con dimensioni elevate come sopra definite. Prove effettuate dalla Richiedente hanno dimostrato che nel caso di coating su metalli, utilizzando le dispersioni esemplificate nel brevetto sopra citato, non si ha un aumento di spessore critico.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione dispersioni acquose di fluoropolimeri capaci di formare film su metalli aventi uno spessore critico superiore combinato con assenza di fratture (cracks), preferibilmente con migliorate proprietà ottiche, rispetto ai film ottenuti dalle dispersioni di fluoropolimeri dell'arte nota.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che impiegando una miscela di due dispersioni di fluoropolimeri aventi una distribuzione granulometrica differente e tali che il rapporto tra le dimensioni medie delle rispettive particelle sia ben definito, si ottengono film con le proprietà sopra indicate.

Costituiscono pertanto un oggetto della presente invenzione miscele di dispersioni di fluoropolimeri, in cui:

a) una dispersione è costituita da omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE) o da suoi copolimeri con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli;

le dimensioni medie delle particelle variano tra 190 e 400 nm, preferibilmente tra 210 e 300 nm;

b) un'altra dispersione è scelta tra uno o più delle seguenti dispersioni:

1) dispersione di omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o a base di suoi copolimeri con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli;

2) copolimeri termoplastici del TFE, preferibilmente copolimeri contenenti dal 7 al 27% in peso di esafluoropropene; copolimeri contenenti da 0,5 al 18% in peso, in particolare da 2 a 10% in peso di uno o più perfluoroalchilvinileteri e/o diossoli fluorurati, preferibilmente scelti tra metil-, etil-, propilvinil etero, 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossoli (TDD), perfluoro-2,2-dimetil-1,3-diossoli (PDD);

le dimensioni medie delle particelle della dispersione b) variano tra 20 e 60 nm;

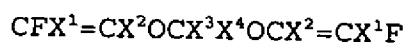
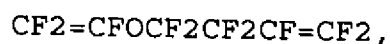
il rapporto tra le dimensioni delle particelle della dispersione b) rispetto a quelle della dispersione a) essendo inferiore a 0,3.

La dispersione b) può essere utilizzata anche se contiene una frazione di particelle aventi diametro medio superiore a 60 nm, purchè la frazione di particelle aventi dimensioni definite in b) sia pari ad almeno il 60% in peso, preferibilmente il 70% in peso.



La Richiedente ha trovato che per ottenere i risultati della presente invenzione, è rilevante avere almeno due dispersioni aventi le distribuzioni granulometriche sopra indicate. Se si desidera, si possono aggiungere uno o più dispersioni aventi distribuzioni con diametro medio minore di 20 nm. Tra i comonomeri del TFE si citano in particolare quelli fluorurati:

- le perfluoroolefine C_3-C_8 , quali esafluoropropene (HFP);
- le fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
- le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli. In alternativa al diossolo si possono usare dieni non coniugati del tipo:



dove X^1 e X^2 , uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H;

X^3 e X^4 , uguali o diversi tra loro, sono F o CF_3 ,

che durante la polimerizzazione ciclopolimerizzano.

Preferiti sono i comonomeri che non abbassano sostanzialmente la stabilità termica del PTFE.

I fluoropolimeri preferiti per la dispersione a) sono politetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene modificato con uno o più comonomeri aventi insaturazione etilenica.

I fluoropolimeri preferiti per la dispersione b) sono politetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene modificato.

Quando si vuole ottenere un miglioramento delle proprietà ottiche e meccaniche, si utilizzano fluoropolimeri termoplastici del tipo b2), preferibilmente copolimeri del TFE con perfluorometilvinil etero in quantità tra il 6 ed il 7% in peso, opzionalmente contenente perfluoropropilvinil etero tra 0,8 e 1,2% in peso, oppure copolimeri del TFE con perfluoropropilvinil etero dal 4 al 6% in peso.

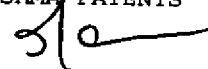
Le dispersioni acquose di tipo a) sono ottenibili con i convenzionali processi di polimerizzazione in emulsione.

Le dispersioni acquose di tipo b) sono ottenibili con il processo di polimerizzazione in microemulsione descritto nella domanda di brevetto italiano a nome della Richiedente, depositata nello stesso giorno della presente domanda ed avente titolo "Processo di polimerizzazione del TFE". Il processo riguarda la preparazione di dispersioni a base di omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o a base di suoi copolimeri con

uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico, aventi una frazione di particelle pari ad almeno il 60% in peso, preferibilmente il 70% in peso, con dimensioni medie del diametro comprese tra 0,005 e 0,06 μm , preferibilmente tra 0,01 e 0,05 μm , comprendente:

- a) preparazione di una microemulsione acquosa di perfluoropolietere (PFPE) aventi terminali neutri o, terminali opzionalmente contenenti 1 o più atomi di H, Cl al posto del fluoro;
- b) invio della microemulsione nel reattore di polimerizzazione, in quantità tale per cui la fase olio perfluoropolietere della microemulsione sia presente in concentrazione superiore a 2 ml per litro di mezzo di reazione, preferibilmente da 2,2 ml fino a 50 ml per litro, ancora più preferibilmente tra 3 e 30 ml per litro di mezzo di reazione;
- c) invio del mezzo di reazione nel reattore di polimerizzazione, bonifica del reattore, pressurizzazione del reattore con TFE gassoso, aggiunta eventuale di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
- d) aggiunta dell'iniziatore, e opzionalmente durante la polimerizzazione di ulteriori quantità di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
- e) scarico dal reattore del lattice polimerico.

Per ottenere i risultati della presente invenzione il rapporto in peso tra il componente a) ed il componente b) come



secco può variare tra 99/1 e 90/10, preferibilmente tra 99/1 e 95/5 in peso.

Le dispersioni vengono solitamente utilizzate ad una concentrazione in secco compresa tra il 25% e il 75% in peso e preferibilmente tra il 40 e il 65% in peso.

La miscela si può ottenere per semplice mescolamento del componente a) precedentemente concentrato con le tecniche note (aggiunta di tensioattivo non ionico e riscaldamento o ultrafiltrazione) con il componente b) così come è ottenuto dall'autoclave di polimerizzazione oppure si può ottenere per coconcentrazione dei due lattici.

In particolare utilizzando miscele di dispersioni costituite dal componente a) e dal componente b), preferibilmente nell'intervallo di composizione da 99/1 a 95/5 in peso, e con il rapporto di dimensioni delle particelle sopra indicato è possibile aumentare considerevolmente lo spessore critico dei film ottenuti a partire da queste miscele a confronto con i film ottenuti dal solo componente a).

Un ulteriore vantaggio della presente invenzione è rappresentato dal fatto che dispersioni contenenti particelle di diametro molto piccolo, dell'ordine di 20-60 nm, sono caratterizzate da una stabilità alla sedimentazione superiore alla stabilità delle dispersioni convenzionali.

Come già detto, quando nelle miscele dell'invenzione si utilizza come dispersione b) un polimero termoprocessabile, si

migliora la brillantezza e la resistenza al graffio del film ottenuti.

La miscela di dispersioni ottenuta può essere opportunamente formulata in funzione dell'applicazione prevista, con l'aggiunta di altre dispersioni acquose di resine quali ad esempio resine acriliche, resine siliconiche, resine poliammidoamidiche ecc.; pigmenti, tensioattivi, cariche inorganiche ed altri additivi. Dopo l'applicazione della miscela alla superficie desiderata, il film viene essiccato e poi sinterizzato ad una temperatura superiore alla temperatura di fusione del polimero.

La quantità di tensioattivo totale necessaria a stabilizzare la miscela delle dispersioni dell'invenzione varia in genere tra il 2 e il 10% ed è preferibilmente compresa tra 3 e 6% sul peso della dispersione.

Le dispersioni acquose di fluoropolimeri della presente invenzione oltre che per applicazioni di coating su superfici metalliche possono essere utilizzate anche per superfici ceramiche e nella impregnazione di tessuti e per l'ottenimento di cast film.

I seguenti esempi vengono citati a titolo illustrativo, ma non limitativo della portata dell'invenzione.

Esempi

Caratterizzazione

- Il diametro medio delle particelle viene misurato per mezzo

31-

di uno strumento basato sulla diffusione di luce Laser, in particolare sulla Photon Correlation Spectroscopy, dotato di correlatore Brookhaven modello 2030 AT e sorgente di luce Laser ad Argon di lunghezza d'onda 514,5 nm della Spectra-Physics. I campioni di lattice da sottoporre a misurazione, vengono diluiti opportunamente con acqua bidistillata e filtrata a 0,2 μ m su filtro Millipore. La misura di scattering viene effettuata a temperatura ambiente e ad un angolo di 90°. Il diametro delle particelle del lattice viene ottenuto mediante il metodo dei cumulanti.

- Il contenuto di polimero del lattice scaricato dal reattore e del surnatante ottenuto tramite ultracentrifugazione viene stimato per perdita in peso a 150°C per 1 ora. In particolare circa 20 grammi di lattice vengono pesati in un bicchiere di vetro e messi in stufa ad essiccare per 1 ora a 150 °C. Il contenuto in secco del lattice si ottiene dalla formula:

$$\text{Secco \%} = \text{peso dopo essiccazione} / \text{peso iniziale lattice} \times 100$$

- Per determinare la frazione percentuale di solido separato a seguito dell'ultracentrifugazione, si procede a normalizzare il contenuto in secco del surnatante dopo la centrifugazione rispetto al contenuto in secco del lattice prima della centrifugazione, secondo la formula:

$$\text{Solido separato \%} = \text{Secco nel surnatante \%} / \text{Secco nel lattice \%} \times 100$$

- Per avere una stima della distribuzione della granulometria

delle particelle primarie, il lattice viene sottoposto a centrifugazione a 5000 rpm per 1 ora, impiegando una ultracentrifuga Kontron modello Centrikon H401. Il surnatante separato viene sottoposto a determinazione del contenuto in polimero per perdita in peso ed a determinazione del diametro medio delle particelle primarie, come descritto precedentemente.

Esempio 1

Preparazione della microemulsione

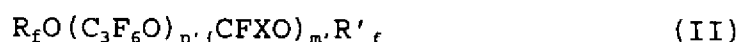
In un bicchiere di vetro vengono introdotte:

- 5 parti in peso di sale ammonico di un acido avente la struttura (I):



dove n è un intero tale da dare un peso molecolare acidimetrico pari a 530;

- 3 parti in peso di un perfluoropolietere con struttura del tipo II e peso molecolare medio numerico 700:



dove n' ed m' sono interi tali da dare il peso molecolare medio numerico sopra indicato, X=F, CF₃; R_f, R'_f, uguali o diversi tra loro sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio;

- 8 parti in peso di acqua.

La microemulsione risultante è perfettamente limpida in un intervallo di temperatura compreso tra 2 e 46°C.

Polimerizzazione (dispersione b)

200 g della microemulsione precedente vengono addizionati a 3

1 di acqua accuratamente degassata in un autoclave da 5 l attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto.

L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 100 g di soluzione di ammonio persolfato (APS) corrispondenti a 240 mg di APS. Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene mantenuta a 80°C costanti. Dopo 48 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento.

Si ottiene una dispersione acquosa contenente 280 g/Kg di resina polimerica. Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 53 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 5,9% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase supernatante dà un valore di 40 nm.

Esempio 2

Polimerizzazione (dispersione b)

300 g della microemulsione dell'esempio 1, pari a 6,6 ml/l di perfluoropolietere, vengono addizionati a 3 l di acqua

accuratamente degasata in un autoclave da 5 l attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto.

L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. Nel reattore vengono caricati anche 3 g di metossidiossolene (MDO). A questo punto in autoclave vengono inviati 100 g di soluzione di ammonio persolfato (APS) corrispondenti a 240 mg di APS. Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene mantenuta a 80°C costanti. Dopo 47 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento.

Si ottiene una dispersione acquosa contenente 270 g/Kg di resina polimerica. Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 55 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 3,2% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase supernatante dà un valore di 53 nm.

Esempio 3

Polimerizzazione (dispersione b)

2.130 grammi della microemulsione dell'esempio 1, pari a 6,8 ml/litro di perfluoropolietere, vengono addizionati a 30

litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SdM) corrispondenti a 500 mg di SdM. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 75°C. In autoclave vengono quindi inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 1500 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 85°C ad una velocità pari a 0,2°C/min. Dopo 18 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 225 g/Kg di resina polimerica.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 108 nm. Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa una quantità di solido (particelle grossolane) pari al 23,2% in peso del totale e la misura di LLS sulla fase surnatante dà un valore di 35 nm.

Esempio 4

Polimerizzazione (dispersione a)

La polimerizzazione in emulsione è condotta alla pressione costante di TFE di 20 bar in un'autoclave da 50 litri. Nell'autoclave vengono caricati 31 litri di acqua deionizzata e degassata, 29 g di perfluorooctanoato di ammonio, 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52 e 54°C, 1000 mg di persolfato di ammonio. L'autoclave è messa sotto vuoto per dieci minuti, successivamente vengono caricati 100 g di perfluoropropilvinilietere. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 55°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 1450 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 75°C ad una velocità pari a 0,7°C/min.

Quando 3,5 kg di TFE sono reagiti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto vuoto. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 11% in peso di polimero.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 115 nm.

Dopo ultracentrifugazione a 5.000 rpm per 1 ora, si separa il 98% del polimero. Il surnatante contiene il 2% in peso di particelle di dimensioni 100 nm.

Esempio 5

Si prepara una miscela costituita da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) avente una percentuale totale di solido finale del 57% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari a 96/4. Il componente a) della miscela è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP-96^R mentre il componente b) è ricavato dall'esempio 1. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 250 e 40 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il componente b) ed il componente a) pari a 0,16.

La miscela delle due dispersioni, contenente il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, è addizionata con una pasta acrilica ed applicata a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccata a 100°C per due minuti e quindi sinterizzata a 420°C per 10 minuti. La composizione finale della formulazione acrilica applicata è costituita dalle seguenti parti in peso dei diversi componenti: 45 di PTFE, 1,5 della resina acrilica Rhodopas D906, 3,5 di Triton X100, 1,2 di sale di sodio e di trietanolamina dell'acido laurilico, 0,5 di mica, 2 di xilene, 2 di butilcellosolve ed il complemento a 100 costituito da acqua.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal solo componente a). Si misura un incremento dello spessore critico da 35 a 50 μm passando dalla dispersione a) pura alla miscela che contiene il 4% in peso di dispersione b).

Esempio 6

Si prepara una miscela costituita da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) avente una percentuale totale di solido finale del 55% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari a 95,5/4,5. Il componente a) della miscela è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP-96^R mentre il componente b) è ricavato dall'esempio 2. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 250 e 53 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il componente b) ed il componente a) pari a 0,21.

La miscela delle due dispersioni, contenente il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, è addizionata con la pasta acrilica dell'esempio 5 ed applicata a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccata a 100°C per due minuti e quindi sinterizzata a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal solo compo-

nente a). Si misura un incremento dello spessore critico da 35 a 42 μm passando dalla dispersione a) pura alla miscela che contiene il 4,5% in peso di dispersione b).

Esempio 7

Si preparano due miscele costituite da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) aventi una percentuale totale di solido finale del 55% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari rispettivamente a 95,5/4,5 e 96,5/3,5. Il componente a) delle miscele è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP96^R mentre il componente b) è ricavato dall'esempio 3. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 227 e 35 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il componente b) ed il componente a) pari a 0,154.

Le miscele delle dispersioni sopra citate, contenenti il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, sono addizionate con la pasta acrilica dell'esempio 5 ed applicate a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccate a 100°C per due minuti e quindi sinterizzate a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal solo componente a). Si misura per entrambe le miscele uno spessore critico di 40 μm rispetto allo spessore critico di 24 μm misurato

per la dispersione a) pura.

Esempio 8

Si preparano due miscele costituite da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) aventi una percentuale totale di solido finale del 55% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari rispettivamente a 95,2/4,8 e 96,7/3,3 . Il componente a) della miscela è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP96^R mentre il componente b) è ricavato dall'esempio 1. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 227 e 40 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il componente b) ed il componente a) pari a 0,176.

Le miscele delle dispersioni sopra citate, contenenti il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, sono addizionate con la pasta acrilica dell'esempio 5 ed applicate a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccate a 100°C per due minuti e quindi sinterizzate a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal solo componente a). Si misura per la miscela con componente b) al 4,8% in peso uno spessore critico di 42 μm , per la miscela con componente b) al 3,3% uno spessore critico di 40 μm a confronto con lo spessore critico di 24 μm misurato per la dispersione



a) pura.

Esempio 9

Si prepara una miscela costituita da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) avente una percentuale totale di solido finale del 57% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari a 96/4. Il componente a) della miscela è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP-96^R mentre il componente b) è ricavato dall'esempio 1. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 227 e 40 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il componente b) ed il componente a) pari a 0,176.

La miscela delle due dispersioni, contenente il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, è addizionata con due diverse paste: la pasta acrilica utilizzata nell'esempio 5 ed una pasta avente la stessa composizione ad eccezione della resina base che è una resina di tipo siliconico. Entrambe le formulazioni sono applicate a spruzzo su lastrine in alluminio primerizzate, essiccate a 100°C per due minuti e quindi sinterizzate a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto usando la sola dispersione a). Si misura un incremento dello spessore critico passando dal componente a) puro alle miscele che contengono il



4% in peso della dispersione b) come è evidenziato in tabella 1.

TABELLA 1

componente a) % peso	componente b) % peso	Pasta acrilica	Pasta silicon	Spessore critico (μm)
100	0	presente	assente	24
100	0	assente	presente	35
96	4	presente	assente	40
96	4	assente	presente	48

Esempio 10

Si prepara una miscela costituita da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) avente una percentuale totale di solido finale del 57% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari a 96,1/3,9. Il componente a) della miscela è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP-96^R mentre il componente b) è ricavato dall'esempio 3. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 227 e 35 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il componente b) ed il componente a) pari a 0,154.

La miscela delle due dispersioni, contenente il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, è addizionata con una pasta acrilica pigmentata ed applicata a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccata a 100°C per due minuti e quindi sinterizzata a 420°C per 10 minuti. La compo-

sizione finale della formulazione acrilica pigmentata applicata è costituita dalle seguenti parti in peso dei diversi componenti: 46 di PTFE, 2 della resina acrilica Rhodopas D906, 4 di TiO_2 Kronos 2310, 3 di Triton X100, 0,3 di sale di trietanolamina dell'acido oleico, 1,2 di sale di sodio dell'acido laurilico, 0,5 di mica, 2 di xilene, 2 di butilcellosolve, 0,4 di Orotan 850 ed il complemento a 100 costituito da acqua.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal solo componente a). Si misura un incremento dello spessore critico da 35 a 45 μm passando dalla dispersione a) pura alla miscela che contiene il 3,9% in peso di dispersione b).

Esempio 11

Si preparano due miscele costituite da 2 dispersioni di PTFE aventi entrambe una percentuale totale di solido finale del 59% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari a 95,5/4,5 e 97/3. Il componente a) della miscela è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP96^R mentre il componente b) è un polimero termoplastico in forma di dispersione acquosa MFA 640^R. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 245 e 60 nm con un rapporto dei diametri pari a 0,245.

Entrambe le miscele delle due dispersioni, contenenti il

3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, vengono addizionate con la pasta acrilica dell'esempio 5. La formulazione ottenuta viene applicata a spruzzo su lastrine in alluminio primerizzate, essiccata a 100°C per due minuti e quindi sinterizzata a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal solo componente a). Come mostrato in tabella 2, si misura un incremento dello spessore critico e del "gloss" (brillantezza) passando dal componente a) puro alle miscele.

TABELLA 2

componente a) % peso	componente b) % peso	Spessore critico (μm)	Gloss
100	0	24	17
95,5	4,5	42	27
97	3	35	25

Si è inoltre misurata la resistenza al graffio di un film ricavato dal componente a) puro e di un film ricavato da una miscela di dispersioni avente la seguente composizione in peso: componente a/componente b = 95,5/4,5.

Il metodo sperimentale per valutare la resistenza al graffio consiste nel misurare il peso del carico collegato ad una punta affilata, che è necessario per provocare un'incisione nel film. Il test viene condotto in aria a temperatura ambiente e con la lastrina immersa in acqua a 100°C e in olio a 180°C. I

valori mostrati in tabella 3 evidenziano che in tutti i casi si ha un incremento di resistenza al graffio del film passando dal film costituito dalla sola dispersione a) alla miscela di dispersioni della presente invenzione.

TABELLA 3

comp. a) % peso	comp. b) % peso	Carico T_{amb} (g)	Carico in H_2O $T=100^{\circ}C$ (g)	Carico in olio $T=180^{\circ}C$
100	0	1225	935	565
95,5	4,5	1355	1125	785

Esempio 12 (di confronto)

Si preparano due miscele costituite da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) aventi una percentuale totale di solido finale del 55% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari rispettivamente a 95/5 e 90/10 . Il primo componente delle miscele è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP96^R mentre il secondo componente è ricavato dall'esempio 4. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 227 e 115 nm con un rapporto dei diametri delle particelle tra il secondo componente ed il primo componente pari a 0,51.

Le miscele delle dispersioni sopra citate, contenenti il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, sono addizionate con la pasta acrilica dell'esempio 5 ed applicate a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccate a

100°C per due minuti e quindi sinterizzate a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal primo componente puro. Come mostrato in tabella 4, con un rapporto tra i diametri delle particelle che compongono le due dispersioni superiore a 0,3, non si nota alcun incremento dello spessore critico.

TABELLA 4

componente 1 % peso	componente 2 % peso	Spessore critico (μm)
100	0	24
95	5	24
90	10	24

Esempio 13 (di confronto)

Si preparano due miscele costituite da 2 dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) aventi una percentuale totale di solido finale del 59% in peso con un rapporto in peso tra i polimeri delle 2 dispersioni pari rispettivamente a 95/5 e 90/10. Il primo componente delle miscele è un prodotto commerciale Ausimont Algoflon EXP96^R mentre il secondo componente è un polimero termoplastico MFA latex^R. I diametri delle particelle, misurate con la tecnica di Laser Light Scattering, sono rispettivamente 245 e 180 nm con un rapporto dei diametri

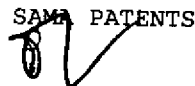
delle particelle tra il secondo componente ed il primo componente pari a 0,73.

Le miscele delle dispersioni sopra citate, contenenti il 3% totale di tensioattivo non ionico Triton X100, sono addizionate con la pasta acrilica dell'esempio 5 ed applicate a spruzzo su una lastrina in alluminio primerizzata, essiccate a 100°C per due minuti e quindi sinterizzate a 420°C per 10 minuti.

Sul film sinterizzato si individua, tramite microscopia ottica, lo spessore critico. Tale spessore critico viene confrontato con quello misurato sul film ottenuto dal primo componente puro. Come mostrato in tabella 5, con un rapporto tra i diametri delle particelle che compongono le due dispersioni superiore a 0,3, non si ha incremento nè dello spessore critico, nè della brillantezza del film.

TABELLA 5

componente 1 % peso	componente 2 % peso	Spessore critico (μm)	Gloss
100	0	24	17
95	5	24	17
90	10	24	17



RIVENDICAZIONI

- 1) Miscele di dispersioni di fluoropolimeri, in cui:
 - a) una dispersione è costituita da omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE) o da suoi copolimeri con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli, le dimensioni medie delle particelle variano tra 190 e 400 nm, preferibilmente tra 210 e 300 nm;
 - b) un'altra dispersione è scelta tra uno o più delle seguenti dispersioni:
 - 1) dispersione di omopolimeri del tetrafluoroetilene (TFE), o a base di suoi copolimeri con uno o più monomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli;
 - 2) copolimeri termoplastici del TFE, preferibilmente copolimeri contenenti da 7 al 27% in peso di esafluoropropene; copolimeri contenenti da 0,5 al 18% in peso, in particolare da 2 a 10% in peso di uno o più perfluoroalchilvinileteri e/o diossoli fluorurati, preferibilmente scelti tra metil-, etil-, propilvinil-tere, 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-

diossolo (TDD), perfluoro-2,2-dimetil-1,3-
diossolo (PDD);

le dimensioni medie delle particelle della dispersione b)
variano tra 20 e 60 nm;

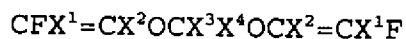
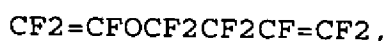
il rapporto tra le dimensioni delle particelle della dispersione b) rispetto a quelle della dispersione a) essendo inferiore a 0,3.

- 2) Miscele di dispersioni secondo la rivendicazione 1) in cui la dispersione b) contiene una frazione di particelle aventi diametro medio superiore a 60 nm, purchè la frazione di particelle aventi dimensioni definite in b) sia pari ad almeno il 60% in peso, preferibilmente il 70% in peso.
- 3) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-2 in cui si aggiungono uno o più dispersioni aventi distribuzione con diametro medio minore di 20 nm.
- 4) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-3 in cui i comonomeri sono scelti fra:
 - le perfluoroolefine C_3-C_8 , quali esafluoropropene (HFP);
 - le fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchilettilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
 - le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 ,



quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);

- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli, dieni non coniugati del tipo:



dove X^1 e X^2 , uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H; X^3 e X^4 , uguali o diversi tra loro, sono F o CF_3 ,

che durante la polimerizzazione ciclopolicopolimerizzano.

- 5) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-4 in cui i fluoropolimeri a) sono politetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene modificato con un comonomero contenente un'insaturazione etilenica, i fluoropolimeri b) sono politetrafluoroetilene o politetrafluoroetilene modificato.
- 6) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-4 in cui i fluoropolimeri del tipo b2) sono copolimeri del TFE con perfluorometilvinil etero in quantità tra il 6 ed il 7% in peso, opzionalmente contenente perfluoropropilvinil-

letere tra 0,8 e 1,2% in peso, copolimeri del TFE con perfluoropropilvinilettere dal 4 al 6% in peso.

7) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-6 in cui le dispersioni acquose di tipo a) sono ottenibili con i convenzionali processi di polimerizzazione in emulsione, le dispersioni acquose di tipo b) sono ottenibili con il processo di polimerizzazione in microemulsione, comprendente:

- a) preparazione di una microemulsione acquosa di perfluoropolietere (PFPE) aventi terminali neutri o, terminali opzionalmente contenenti 1 o più atomi di H, Cl al posto del fluoro;
- b) invio della microemulsione nel reattore di polimerizzazione, in quantità tale per cui la fase olio perfluoropolieterea della microemulsione sia presente in concentrazione superiore a 2 ml per litro di mezzo di reazione, preferibilmente da 2,2 ml fino a 50 ml per litro, ancora più preferibilmente tra 3 e 30 ml per litro di mezzo di reazione;
- c) invio del mezzo di reazione nel reattore di polimerizzazione, bonifica del reattore, pressurizzazione del reattore con TFE gassoso, aggiunta eventuale di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
- d) aggiunta dell'iniziatore, e opzionalmente durante la

- polimerizzazione di ulteriori quantità di tensioattivi, stabilizzanti, comonomeri, trasferitori;
- e) scarico dal reattore del lattice polimerico.
- 8) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-7 in cui il rapporto in peso tra il componente a) ed il componente b) come secco varia tra 99/1 e 90/10, preferibilmente tra 99/1 e 95/5 in peso.
- 9) Miscele di dispersioni secondo le rivendicazioni 1-8 comprendenti altre dispersioni acquose di resine scelte fra resine acriliche, resine siliconiche, resine poliammidoammidiche; pigmenti, tensioattivi, cariche inorganiche ed altri additivi.

Milano, 2.7.1998

per AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

