



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008133605/05, 16.01.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.01.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
16.01.2006 GB 0600823.9

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2010 Бюл. № 6

(45) Опубликовано: 27.11.2011 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 3803108 A, 09.04.1974. US 6355391 B1,
12.03.2002. JP 08-185865, 16.07.1996. DE
10126649 A1, 12.12.2002.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.08.2008

(86) Заявка РСТ:
GB 2007/000116 (16.01.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/080426 (19.07.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

КОУТС Майкл (US),
УИТЛОУ Роберт Ян (GB),
АНДЕРСОН Терри (GB)

(73) Патентообладатель(и):

УИТФОРД ПЛЭСТИКС ЛИМИТЕД (GB)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения порошкообразных материалов из фторсодержащих полимеров. Суспензию твердых частиц фторсодержащего полимера в жидком носителе, предпочтительно воде, замораживают, а затем замороженный носитель удаляют сублимацией при

субатмосферном давлении для получения сухого порошка частиц фторсодержащего полимера. Способ позволяет получать порошкообразные материалы из жидкой суспензии твердых частиц фторсодержащего полимера, который при нормальных условиях не поддается перекачке насосом из-за способности к фибриллованию. 12 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08J 3/12 (2006.01)
F26B 5/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008133605/05, 16.01.2007**

(24) Effective date for property rights:
16.01.2007

Priority:

(30) Priority:
16.01.2006 GB 0600823.9

(43) Application published: **27.02.2010 Bull. 6**

(45) Date of publication: **27.11.2011 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **18.08.2008**

(86) PCT application:
GB 2007/000116 (16.01.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/080426 (19.07.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**KOUTS Majkl (US),
UITLOU Robert Jan (GB),
ANDERSON Terri (GB)**

(73) Proprietor(s):

UITFORD PLEhSTIKS LIMITED (GB)

(54) METHOD OF PRODUCING POWDERED MATERIALS FROM FLUORINE-CONTAINING POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: suspension of solid particles of a fluorine-containing polymer in a liquid carrier, preferably water, is frozen and the frozen carrier is then removed via sublimation at subatmospheric pressure to obtain dry powder of fluorine-containing

polymer particles.

EFFECT: method enables to obtain powdered materials from a liquid suspension of solid particles of a fluorine-containing polymer which, at normal conditions, cannot be pumped by a pump due to fibrillation capacity.

13 cl

R U 2 4 3 4 8 9 5 C 2

R U 2 4 3 4 8 9 5 C 2

Данное изобретение относится к способу получения порошкообразных материалов из фторсодержащих полимеров.

Фторсодержащие полимеры представляют собой длинноцепочечные полимеры, в основном, включающие в себя линейные последовательности этиленовых
5 повторяющихся звеньев, в которых некоторые или все атомы водорода замещены атомами фтора. Примеры включают политетрафторэтилен, простой полифторметилвиниловый эфир (MFA), полифторэтиленпропилен (FEP), полиперфторалкокси (PFA), полихлортрифторэтилен и поливинилфторид. Они
10 являются одними из наиболее химически инертных полимеров и характеризуются исключительной устойчивостью по отношению к воздействию кислот, оснований и растворителей. Они обладают исключительно низкими фрикционными свойствами и обладают способностью выдерживать экстремальные температуры. Соответственно, фторсодержащие полимеры используют в широком спектре применений, в которых
15 необходима устойчивость в экстремальных условиях окружающей среды. Современные применения включают получение материалов для труб и упаковочных материалов для химических заводов, полупроводникового оборудования, деталей автомобилей и конструктивной облицовки.

Существуют некоторые способы применения, в одном из которых необходимо использовать фторсодержащий полимер в порошкообразном виде. При этом фторсодержащий полимер обычно наносят на поверхность электростатическим
20 распылением порошка. Применения включают покрытия для бытовой кухонной посуды для повышения антипригарных свойств и устойчивости к истиранию, а также покрытия для деталей автомобилей для повышения устойчивости к разрушению под
25 влиянием воздействий условий окружающей среды.

В настоящее время для получения порошкообразной формы фторсодержащего полимера применяют два способа. Способы сушки распылением включают в себя
30 нагнетание насосом водной дисперсии сырья фторсодержащего полимера в распылительную систему, расположенную, как правило, сверху камеры для сушки. Жидкость распыляют в поток нагретого газа для испарения воды и получения сухого порошка. Этот способ обладает несколькими ограничениями. Требование того, чтобы водную дисперсию нагнетали насосом в распылительную систему, ограничивает
35 применение этого способа материалами, которые поддаются перекачке насосом, а высушенные в результате распыления агломераты крепко связаны друг с другом и устойчивы к последующей агломерации. Кроме того, можно применять только материалы, не способные к фибриллированию, так как распыление может вызвать
40 образование волокон фторсодержащего полимера, приводящего к образованию трудноперерабатываемого материала в виде «пастилы», с которым тяжело работать.

Альтернативный способ включает коагуляцию частиц в водной дисперсии. Коагуляцию облегчают, используя значительное механическое сдвигающее усилие, добавляя кислоты или добавляя реагенты, способствующие гелеобразованию, и далее
45 подвергая обработке не смешивающимся с водой органическими жидкостями. Скоагулировавшие частицы можно отделить от остающейся жидкости фильтрованием и затем сушить, используя, как правило, поддон, ленточный конвейер или сушильные аппараты с мгновенным испарением. Скоагулировавшие гранулы обычно
50 цементируют для удобства обращения. Однако образование агломератов приводит к тому, что размер частиц оказывается слишком большим для применения традиционных методик нанесения порошков способом распыления. Измельчение, которое традиционно используют для регулирования распределения частиц по

размерам, может вызывать образование частицами волокон, приводящего к получению трудноперерабатываемого материала, с которым тяжело обращаться. Цементированный материал также вызывает образование компактного агломерата, который устойчив к последующей дисагломерации.

5 Цель настоящего изобретения заключается в предоставлении способа получения порошкообразных материалов из фторсодержащего полимера, при котором частицы фторсодержащего полимера не связаны прочно в агломераты и при котором порошкообразный материал можно получать из жидкой суспензии твердых частиц
10 фторсодержащего полимера, который при нормальных условиях не поддается перекачке насосом из-за своей способности к фибриллированию.

Согласно настоящему изобретению предоставляется способ получения порошкообразных материалов из фторсодержащего полимера, причем данный способ
15 включает в себя замораживание суспензии твердых частиц фторсодержащего полимера в жидком носителе и последующее отделение частиц фторсодержащего полимера посредством сублимации замороженного носителя для получения сухого порошка.

Данный способ является в особенности подходящим для переработки
20 нижеследующих полимеров: политетрафторэтилена, простого полиперфторметилвинилового эфира (MFA), полифторэтиленпропилена (FEP), полиперфторалкокси (PFA).

Предпочтительно, чтобы частицы порошкообразных материалов из фторсодержащего полимера обладали размером, который достаточно мал для
25 возможности применения традиционных методик нанесения порошков распылением. Полученные агломераты (с размером первичных частиц около 0,2 мкм) могут обладать средним диаметром от 1 до 100 мкм, более желательно от 20 до 30 мкм.

Предпочтительно, чтобы суспензию твердых частиц фторсодержащего полимера в
30 жидком носителе замораживали в морозильнике при температуре ниже 0°C. Более желательно, чтобы данную суспензию замораживали при температуре в диапазоне от -60°C до -20°C. Обычно замораживание можно завершить за промежуток времени от 6 часов до 24 часов.

Предпочтительно, чтобы суспензию твердых частиц фторсодержащего полимера в
35 жидком носителе наливали, вычерпывали или иначе переносили в поддон перед замораживанием. Желательно, чтобы поддон, содержащий суспензию твердых частиц фторсодержащего полимера, затем помещали в морозильник и замораживали в поддоне.

Предпочтительно, чтобы жидкий носитель был на водной основе и содержал
40 поверхностно-активное вещество или не содержал его, а также содержал совмещающие растворители (органический растворитель, используемый в целях содействия диспергированию/сольватированию дополнительных полимеров) или не содержал их. При использовании совмещающих растворителей они должны
45 присутствовать в достаточно низкой концентрации и обладать достаточно высокими температурами плавления для того, чтобы не препятствовать замораживанию.

Предпочтительно, чтобы сублимацию проводили, используя субатмосферное
50 давление или вакуум. Использование пониженного давления приводит к сублимации носителя из замороженного состояния непосредственно в газовую фазу, без перехода из твердого состояния в жидкое и из жидкого состояния в газообразное. Желательно, чтобы пониженное давление создавали с помощью вакуумного насоса.

Предпочтительно, чтобы значение пониженного давления находилось в диапазоне

от 0,01 атмосферы до 0,99 атмосферы, более желательно от 0,04 атмосферы до 0,08 атмосферы. Обычно сублимацию можно завершить за промежуток времени от 12 часов до 48 часов.

5 Для некоторых фторсодержащих полимеров процесс осуществляют при температуре, которая, на практике, ниже температуры стеклования фторсодержащего полимера. Температура стеклования, T_g , полимера представляет собой температуру, при которой он переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Измеряемое значение T_g будет зависеть от молекулярной массы полимера, его

10 термической предыстории и возраста, а также от скорости нагревания и охлаждения. Обычными значениями являются примерно 130°C для PTFE, примерно 75°C для PFA, примерно -208°C для FEP, примерно -45°C для PVDF.

Температуру регулируют для облегчения процесса сублимации и предотвращения

15 плавления жидкого носителя. Благоприятным совпадением является то, что такое регулирование также сохраняет температуру ниже значений T_g некоторых из перечисленных материалов. Таким образом, процесс можно осуществлять при комнатной температуре. Альтернативно процесс можно осуществлять при температуре выше комнатной температуры для уменьшения времени, необходимого

20 для завершения процесса.

Частицы фторсодержащего полимера можно модифицировать перед замораживанием, после завершения сублимации или на любом этапе процесса по

настоящему изобретению. Такая модификация может включать введение

25 наполнителей, измельчение или облучение фторсодержащего полимера. Введение наполнителей осуществляют перед сушкой для повышения стабильности смеси, измельчение осуществляют после сушения.

Облучение фторсодержащего полимера проводят после измельчения для облегчения регулирования размера частиц.

30 Введение наполнителей на стадии существования жидкости позволяет эффективно диспергировать частицы наполнителя, придавая, таким образом, желаемые свойства конечному порошковому покрытию. Пост-измельчение или облучение высушенных лиофильной сушкой материалов из фторсодержащих полимеров может также

35 повысить их возможность применения в качестве материалов для порошковых покрытий.

Наполнители включают в себя те вещества, которые улучшают или модифицируют конкретные физические характеристики фторсодержащего полимера. Например, наполнители могут изменять цвет, адгезионные характеристики, твердость или

40 коррозионную устойчивость фторсодержащего полимера. Примеры наполнителей включают термостабильные пигменты, связующие, стеклянные шарики, порошок бронзы и вольфрам. Другие конкретные наполнители включают карбид кремния, полифениленсульфид (PPS), фосфат цинка, полиамидимид (PAI), полиэфиримид (PEI), полиэфирэфиркетон (PEEK), а также другие конструкционные полимеры.

45 Способ может дополнительно включать в себя измельчение частиц фторсодержащего полимера. Измельчением регулируют распределение частиц фторсодержащего полимера по размерам, например, уменьшая средний размер частиц для получения более высокодисперсного порошка. Обычно измельчение

50 осуществляют традиционным способом в штифтовой дробилке или струйной мельнице.

Способ может дополнительно включать в себя облучение частиц фторсодержащего полимера, обычно в виде порошка, но, альтернативно, и в суспензии. Облучением регулируют характеристики фторсодержащего полимера, относящиеся к плавлению,

например, для понижения температур плавления/температур стеклования и повышения скорости течения расплава.

Процесс по настоящему изобретению не сопровождается сильной агломерацией частиц, приводя вместо этого к получению высокодисперсного порошка, который является подходящим для применения с использованием традиционных методик нанесения порошков распылением или для повторного диспергирования в водных или органических средах. Рассыпчатый порошок можно легко раздробить для изменения размера частиц.

В отличие от известных способов, включающих сушку распылением и коагуляцию, для которых необходимы температуры, значительно превосходящие 100°C, процесс по данному изобретению можно осуществлять при температуре ниже температуры стеклования фторсодержащего полимера. Проведение процесса при комнатной температуре позволяет более рационально использовать энергию, тогда как осуществление процесса при температурах выше комнатной температуры, но ниже температуры стеклования, позволяет повысить скорость сублимации. Проведение процесса при температурах выше комнатной позволяет также облегчить вторичную сушку, осуществляемую для удаления любых следов оставшегося жидкого носителя.

Способ по данному изобретению можно применять для получения порошкообразных материалов из фторсодержащего полимера, которые либо способны к фибриллированию, либо не способны к этому. Способные к фибриллированию материалы представляют собой те, которые образуют волокна при воздействии силы сдвига. В известных способах, которые включают сушку распылением и коагуляцию, твердые частицы фторсодержащего полимера также подвергают воздействию силы сдвига, что может приводить к получению трудноперерабатываемого материала. Настоящее изобретение не включает применение сил сдвига на какой-либо стадии и, поэтому, является подходящим для использования в случае способных к фибриллированию фторсодержащих полимеров.

Способ по данному изобретению можно использовать для получения порошкообразного материала из фторсодержащего полимера из поддающейся перекачке насосом суспензии твердых частиц фторсодержащего полимера в жидком носителе или не способной к этому суспензии. Суспензия может не поддаваться перекачке насосом из-за высокой вязкости или чувствительности к сдвигу, а примеры включают высокомолекулярный PTFE или нестабилизированные дисперсии PFA, MFA и FEP. Процесс не включает какие-либо стадии, на которых суспензию необходимо перекачивать насосом. Вместо этого суспензию можно наливать или вычерпывать в поддон для замораживания, а твердый замороженный блок можно переносить в вакуумную камеру.

На практике данное изобретение можно осуществлять различными способами и некоторые варианты осуществления будут теперь описаны примерами.

Общее описание

При типичном процессе фторсодержащий полимер (модифицированный или немодифицированный), размер частиц которого составляет примерно 0,2 мкм, переводят в дисперсию в воде размешиванием, желателен с использованием поверхностно-активного вещества и/или совмещающего растворителя в зависимости от природы полимера. Дисперсию разливают по поддонам обычно так, чтобы глубина слоя составляла от 1 до 1,5 см. Затем загруженные поддоны замораживают при температуре, находящейся в диапазоне от -60 до -20°C. При загрузке замороженных поддонов в вакуумную камеру давление уменьшают до величины,

находящейся в диапазоне от 0,01 до 0,99 атмосферы, более типично в диапазоне 0,04-0,08 атмосферы. При таких условиях происходит сублимация жидкого носителя. Можно применять дополнительное нагревание для облегчения процесса сублимации при предотвращении плавления замороженного вещества носителя и для облегчения вторичной сушки.

Последовательные стадии процесса могут включать измельчение, облучение и прессование для модификации свойств порошков и адаптации к конкретным требованиям.

Конкретные дисперсии, полученные и обработанные, как описано, указаны ниже.

Фторсодержащие полимеры

Дисперсия PFA в воде с содержанием твердых веществ 23-27% (вес.) и определяемой при температуре 372°C скоростью течения расплава 7,2 г/10 мин.

Дисперсия FEP в воде с содержанием твердых веществ 23-27% (вес.) и определяемой при температуре 372°C скоростью течения расплава 6,5 г/10 мин.

Дисперсия MFA в воде с содержанием твердых веществ 28-32% (вес.) и определяемой при температуре 372°C скоростью течения расплава 5,4 г/10 мин.

Дисперсия PTFE в воде с содержанием твердых веществ 30-60% (вес.) и определяемой при температуре 372°C скоростью течения расплава 1-10 г/10 мин.

Другие компоненты

Другие компоненты, которые можно включать в упомянутые дисперсии, включают: карбид кремния, средний размер частиц 3 микрона, доступный от фирмы CARBOREX.

Полифениленсульфид (PPS), доступный от фирмы RYTON.

Пигмент оксид железа Red 120, доступный от фирмы BAYFEROX.

Охровый пигмент РК 6075, доступный от фирмы FERRO.

Черный минеральный пигмент 34E23, доступный от фирмы JOHNSON.

Формула изобретения

1. Способ получения модифицированного порошкообразного материала из фторсодержащего полимера, который включает в себя стадии: замораживание суспензии твердых частиц фторсодержащего полимера и, по меньшей мере, одного наполнителя в жидком носителе на водной основе и сублимация замороженного носителя с получением модифицированного фторсодержащего полимера в виде сухого порошка.

2. Способ по п.1, в котором сублимации замороженного носителя достигают, используя субатмосферное давление.

3. Способ по п.2, в котором значение пониженного давления находится в диапазоне от 0,01 до 0,99 атмосферы.

4. Способ по п.1, в котором стадию сублимации осуществляют при температуре ниже температуры стеклования фторсодержащего полимера.

5. Способ по п.4, в котором стадию сублимации осуществляют при комнатной температуре.

6. Способ по п.4, в котором стадию сублимации осуществляют при температуре между комнатной температурой и температурой стеклования фторсодержащего полимера.

7. Способ по п.1, в котором суспензию твердых частиц фторсодержащего полимера и наполнителя в жидком носителе замораживают при температуре в диапазоне от -60°C до -20°C.

8. Способ по п.1, в котором суспензию твердых частиц фторсодержащего полимера и наполнителя в жидком носителе замораживают в поддонах.

9. Способ по п.1, в котором наполнитель выбирают из числа пигментов, связующих и их комбинаций.

5 10. Способ по п.1, в котором твердые частицы фторсодержащего полимера дополнительно модифицируют посредством измельчения.

11. Способ по п.1, в котором твердые частицы фторсодержащего полимера дополнительно модифицируют посредством облучения.

10 12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фторсодержащий полимер способен к фибриллированию.

13. Способ по п.1, в котором фторсодержащий полимер не поддается перекачке насосом.

15

20

25

30

35

40

45

50