

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 425.346	(10) AT
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

(14) PRIORIDADES (a) NUMERO	(15) FECHA	(16) PAIS
18184/73	16 de Abril de 1.973	Inglaterra
53582/73	19 de Noviembre de 1.973	"

(17) FECHA DE PUBLICACION	(18) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(19) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COBB	

(20) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS CON POLISULFONAS AROMATICAS.

(21) SOLICITANTE(S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

(22) INVENTOR(S)

TERENCE KING., JOHN BREWSTER ROSE

(23) ATRIBUCIONES

(24) ATRIBUCIONES

D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR  
QUALITY**

PATENTE DE INVENCION  
Ref. ICI CASE P. 26046/  
26587-SPAIN.  
=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS CON POLI-  
SULFONAS AROMATICAS.

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, enti-  
dad inglesa, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedi-  
miento para el revestimiento de artículos y, en parti-  
cular, para la producción de artículos revestidos con  
polímeros aromáticos que tienen un peso molecular incre-  
mentado.

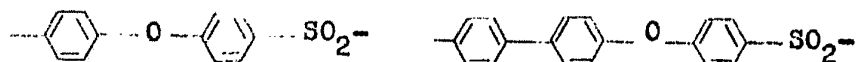
Según la presente invención, se proporciona un

artículo revestido con una polisulfona aromática que tiene un peso molecular incrementado tras calentar el artículo revestido con una polisulfona aromática termoplástica que posee una viscosidad reducida de como mínimo 0,3 (medida a 25°C en una solución en dimetilformamida conteniendo 1 g de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de solución) y que contiene por lo menos 0,2 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes poliméricas, a una temperatura de 330 a 450°C, preferiblemente 350 a 450°C, en presencia de oxígeno. El número de grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por cada 100 unidades recurrentes poliméricas contenidas en la polisulfona aromática, es con preferencia superior a 0,5 (convenientemente superior a 1) y ventajosamente no superior a 3,5 (preferiblemente no superior a 3).

El oxígeno necesario para incrementar el peso molecular, puede ser oxígeno gaseoso que puede ser empleado por sí solo o en mezcla con otro gas, por ejemplo, nitrógeno, argón, o como aire, y se emplea convenientemente a presión atmosférica, o puede ser producido químicamente in situ a partir de mezclas de la polisulfona con compuestos que producen oxígeno a 330 - 450°C.

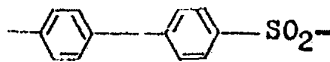
Las polisulfonas aromáticas termoplásticas, que tienen grupos hidroxilo aromáticamente enlazados, pueden prepararse a partir de los productos descritos en las Patentes británicas Nos. 1.153.035, 1.153.528, 1.177.183, 1.234.301 y 1.298.821 por acidificación de los grupos oxígeno aniónicos. Alternativamente, puede obtenerse una polisulfona aromática con una preponderancia de grupos hidroxilo, mediante la reacción de un fenol dihidrico (o su sal doble de metal alcalino) con un compuesto dihalobencenoide, tal y como se des-

cribe y reivindica en la Patente británica No. 1.136.766  
(o más detalladamente en las Patentes británicas Nos.  
1.078.234 y 1.133.561) a condición de que la sal doble de me-  
tal alcalino del fenol dihidrico esté presente en exceso y  
de que la reacción de polimerización venga seguida por una  
acidificación. Puede emplearse un fenol dihidrico en lugar  
de su sal doble de metal alcalino en el caso de que la con-  
densación se efectúe en presencia de un carbonato de metal  
alcalino, como se describe en la Patente británica No.  
1.264.900 y Patente canadiense No. 847.963, o en presencia  
de fluoruro de potasio. La polisulfona deseada puede obtener-  
se también a partir de la auto-condensación de una sal de me-  
tal alcalino de un halofenilsulfonilfenol, como se describe  
y reivindica en las Patentes británicas Nos. 1.153.035,  
1.153.528, 1.177.183, 1.234.381 y 1.298.821 en presencia de  
una cantidad menor de una sal doble de metal alcalino de un  
fenol dihidrico, seguido por acidificación. Se prefieren  
aquellos polímeros que tienen grupos finales predominantemen-  
te hidroxílicos y basados en la unidad recurrente que tiene  
la fórmula I ó II, bien solos o en combinación entre sí y/o  
con hasta 80 % de unidades que tienen la fórmula III,



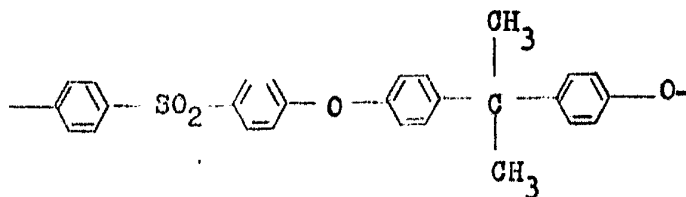
I

II



III

o los polímeros basados en la unidad recurrente de fórmula IV:



IV

en cuyas fórmulas los átomos de hidrógeno de los anillos aromáticos pueden estar opcionalmente sustituidos por átomos o grupos inertes.

5 Los polímeros pueden mezclarse con los aditivos convencionales, tales como, por ejemplo, cargas, pigmentos, estabilizantes, auxiliares de procesado y lubricantes.

10 Las anteriores polisulfonas aromáticas pueden ser termo-conformadas en ausencia de oxígeno, por ejemplo, mediante moldeo por compresión, moldeo por inyección y extrusión, a artículos conformados tales como, por ejemplo, láminas, películas, tubos, varillas y artículos de moldeo. Los polímeros pueden ser también fundidos, a partir de sus soluciones, para formar películas. En la solicitud de Patente holandesa No.

15 71 08260, se describe un uso particular de los polímeros como revestimientos o adhesivos; la adhesión a sustratos metálicos y vítreos es particularmente fuerte.

20 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que calentando los materiales poliméricos anteriores en presencia de oxígeno, preferiblemente aire, a temperaturas de 330 a 450°C, durante por lo menos 10 minutos, preferiblemente 15 a 60 minutos, se obtiene un incremento del peso molecular. El incremento de peso molecular es evidenciado por un punto de reblandecimiento elevado y/o una solubilidad disminuida en disolventes apróticos dipolares inertes, tal como, por ejemplo, dimetilformamida. Debido a que el incremento de peso molecular está  
25 asociado con la presencia de oxígeno, la cantidad de polímero en una forma dada que muestre tal incremento cuando el oxígeno se encuentra en forma gaseosa, dependerá del espesor y forma y periodo de calentamiento. Una película delgada mostrará, en  
30 esas circunstancias, un incremento más completo y homogéneo de

peso molecular que un revestimiento más grueso, después de calentar durante periodos idénticos y bajo iguales condiciones.

5 Este hallazgo inesperado hace posible la utilización de los polímeros en aplicaciones en donde se requiere un comportamiento incluso más mejorado, por ejemplo, resistencia a las temperaturas elevadas ambientales, por ejemplo 250°C, disolventes, similares. El sustrato para el revestimiento puede ser una película, por ejemplo, una película metálica, alambre 10 o un artículo conformado, por ejemplo, a base de metal, por ejemplo, componentes eléctricos, o un artículo que ha de ser decorado, por ejemplo, tubuladuras metálicas, utensilios de cocina, o a base de material vítreo, por ejemplo, cristal, cerámica, china o porcelana, o a base de materiales termoendurecibles o termoplásticos a elevada temperatura. Las aplicaciones 15 particulares son las de componentes eléctricos, tales como, por ejemplo, dieléctricos de capacitadores, aisladores revestidos y primarios de bobinas, adhesivos de alta temperatura y aislamientos de hilos eléctricos.

20 El artículo revestido de la presente invención puede producirse, por ejemplo, mediante revestimiento en polvo, o revestimiento, inmersión o aplicación a brocha sobre el artículo de una solución de la polisulfona aromática termoplástica en un disolvente inerte, por ejemplo, dimetilformamida, o preferiblemente un sistema disolvente que proporcione una solución 25 con una vida de servicio larga.

El artículo revestido se seca entonces, convenientemente en un horno de aire, a temperaturas de hasta 150°C, y a continuación se calienta para producir un artículo revestido 30 con una polisulfona aromática que posee un peso molecular in-

crementado según la presente invención.

De acuerdo con otra versión de esta invención, se mezcla de 10 a 90 % en peso de por lo menos una polisulfona aromática termoplástica que tiene una viscosidad reducida de como mínimo 0,3 (medida a 25°C en una solución en dimetilformamida que contiene 1 g de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de solución) y conteniendo por lo menos 0,2 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes poliméricas, con 90 a 10 % en peso de por lo menos un polímero fluorcarbonado, antes de calentar en presencia de oxígeno. Por consiguiente, en este otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo revestido con una composición derivada por calentamiento de una mezcla que comprende (a) 10 a 90 % en peso de por lo menos una polisulfona aromática termoplástica que tiene una viscosidad reducida de como mínimo 0,3 (medida a 25°C en una solución en dimetilformamida que contiene 1 g de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de solución) y conteniendo por lo menos 0,2 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes poliméricas, y (b) 90 a 10 % en peso de por lo menos un polímero fluorcarbonado, a una temperatura de 330 a 450°C, en presencia de oxígeno. La composición comprende de 10 a 90% en peso de polisulfona aromática termoplástica, con preferencia más del 15 % y menos de 85 % y deseablemente menos de 60 %.

Como polímeros fluorcarbonados se incluyen politetrafluoretileno (PTFE) y copolímeros de tetrafluoretileno con hasta 15 % en peso de otros monómeros, tales como etileno, cloruro de vinilo y hexafluorpropeno. Los polímeros fluorcarbonados preferidos son politetrafluoretileno y copolímeros de tetrafluoretileno con hasta 5 %, especialmente 0,05 a 2 %,

en peso de otros monómeros, tales como etileno, cloruro de vinilo y hexafluorpropeno.

Las composiciones de revestimiento pueden prepararse, por ejemplo, mediante mezcla en polvo o mediante fusión de la polisulfona con polvo de polímero fluorcarbonado o añadiendo el polvo de polímero fluorcarbonado a una solución de polisulfona, para formar una dispersión, o mezclando dispersiones líquidas acuosas u orgánicas de la polisulfona y polímero fluorcarbonado. Más convenientemente, la composición de revestimiento se prepara como una dispersión. La solución de polisulfona puede formarse a partir de cualquier disolvente conveniente, tal como, por ejemplo, dimetilformamida, dialquil o diarilsulfonas y sulfóxidos, incluyendo 1,1-dioxotiolano (sulfolano). Puede prepararse una dispersión acuosa de polisulfona, por ejemplo, molturando con bolas polvo de polisulfona o gránulos de polisulfona con agua, en presencia de un emulsionante, o por precipitación a partir de una solución, preferiblemente una solución diluida. Se prefiere la molturación con bolas en presencia de agua a causa de que la eliminación del disolvente es necesaria traduciéndose en un tamaño de partícula más inferior.

Por lo tanto, las composiciones pueden prepararse mediante el empleo de una dispersión del polímero fluorcarbonado en agua, la cual puede obtenerse mediante un proceso de polimerización en una forma acuosa del polímero en un medio acuoso.

En la preparación de dispersiones acuosas de PTFE preparadas mediante un proceso de polimerización acuoso, el tetrafluoretileno se polimeriza normalmente en presencia de un agente emulsionante, por ejemplo, mediante los procesos

descritos en las Patentes británicas Nos. 689.400 y 821.353. El agente emulsionante es preferiblemente del tipo aniónico en forma de un compuesto de ácido carboxílico fluorado, tal como perfluorooctanoato de amonio. Para emplearse en esta invención, y después de la polimerización, la dispersión se estabiliza adicionalmente por medio de un surfactante y, si es necesario, se concentra. Estabilizadores adecuados son los surfactantes no iónicos, tales como octilfenolpolioxietilado conteniendo 1 ó 9-10 moles de óxido de etileno por mol de octilfenol, vendido por Rohm and Haas Company con la marca registrada "Triton" X15 y X100, respectivamente, o un surfactante vendido por Rohm and Haas Company con la marca registrada "Triton" DN65 y descrito por los fabricantes como un alcohol de cadena recta etoxilado, modificado.

Alternativamente, las composiciones acuosas que contienen PTFE pueden prepararse mezclando un polvo de PTFE en un medio acuoso para formar una dispersión que se mezcla entonces con la polisulfona o dispersión de polisulfona. Por otra parte, pueden prepararse mezclando el PTFE directamente en un medio acuoso que contiene la polisulfona o en una solución que contiene polisulfona. Puede necesitarse también una etapa de molienda adecuada antes o al mismo tiempo que tiene lugar el mezclado. El PTFE puede encontrarse en la forma de un polvo de calidad lubricante. Por el término polvo de PTFE de calidad lubricante se quiere dar a entender un polvo de PTFE de tamaño medio de partícula inferior a 20  $\mu$ m (medido ópticamente) que ha sido preparado mediante procesos que incluyen una molienda de un PTFE de alto peso molecular.

Ejemplos de polvos lubricantes en seco, comercialmente disponibles, son "Fluon" L169, L170 y L171 vendidos por

Imperial Chemical Industries Limited. El "Fluon" L170 es un polvo de PTFE friable de un tamaño medio de partículas de  $4\ \mu\text{m}$  que puede ser disgregado a un tamaño de partícula más pequeño (tan bajo como  $0,1\ \mu\text{m}$ ) cuando se procesa en varios medios, por ejemplo, mediante un mezclador de elevado esfuerzo cortante. De este modo, el "Fluon" L170 puede añadirse a un medio acuoso y disgregarse mediante el empleo de un mezclador de elevado esfuerzo cortante, para producir una dispersión coloidal del polímero en el medio en el cual ya está presente la polisulfona o al cual se ha de añadir posteriormente.

Los sustratos a los cuales se aplican las composiciones de revestimiento deberán estar limpios y libres de grasas y a menos de que tengan una superficie fritada son preferiblemente embastecidos, por ejemplo, por abrasión mediante un chorro de arena o mediante un ataque químico. Los revestimientos pueden aplicarse por cualquiera de las técnicas convencionales, incluyendo pulverización, inmersión, y aplicación a brocha, seguido, si es necesario, por un secado. El revestimiento es entonces sinterizado, preferiblemente en presencia de oxígeno, a temperaturas de  $330$  a  $450^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente  $350$  a  $400^{\circ}\text{C}$  cuando el polímero fluorocarbonado es un polvo lubricante de PTFE y preferiblemente  $380$  a  $420^{\circ}\text{C}$  cuando el polímero fluorocarbonado empleado para preparar la composición, tiene la forma de una dispersión.

Las composiciones pueden aplicarse como revestimientos a distintos sustratos, incluyendo cristal, por ejemplo para revestimientos de artículos de hornos y autoclaves, no pegajosos; productos cerámicos; superficies compuestas tales como un metal; metales tales como metales férreos, por ejemplo fundición, acero suave, acero inoxidable y aluminio y sus

aleaciones; y superficies compuestas tales como metales que tienen un revestimiento reforzante, tal como un revestimiento pulverizado de polvo cerámico y/o metálico.

5

Las composiciones son particularmente adecuadas para revestir artículos de cocina, por ejemplo sartenes, cacerolas y ollas o para el revestimiento de hornos. En la fabricación de los utensilios de cocina, puede revestirse un modelo y conformarse a continuación o puede revestirse un utensilio ya formado.

10

Las composiciones se pueden emplear para formar revestimientos adherentes, no pegajosos, de baja función, sobre otros muchos artículos incluyendo los equipos de procesamiento industriales, por ejemplo moldes, laminadores, agitadores, mezcladores, tolvas y mordazas de termo-sellado, artículos domésticos tales como platos de hierro, mezcladores de alimentos y separadores de hielo, así como herramientas tales como hojas de sierra, aplicaciones eléctricas, por ejemplo, para el aislamiento de hilos eléctricos.

15

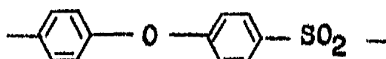
La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

20

EJEMPLO 1

25

Mediante el método del ejemplo 1 de la solicitud de Patente holandesa No. 71/08260, se prepara una polisulfona aromática termoplástica que tiene un grupo hidroxilo aromáticamente enlazado por 100 unidades recurrentes poliméricas y una viscosidad reducida de 0,53 (medida a 25°C en una solución de polímero en dimetilformamida conteniendo 1 g de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de solución) y teniendo las unidades recurrentes de fórmula:



5

el polímero seco se esparce sobre una hoja de aluminio para dar un revestimiento de 1 mm aproximadamente de espesor. La hoja se calienta entonces bajo las condiciones dadas en la siguiente tabla. Después de calentar, la película de polímero no pudo separarse de la hoja; por lo tanto porciones de la hoja revestida fueron sumergidas en dimetilformamida para averiguar la viscosidad reducida y la solubilidad del polímero.

Ciclo de calentamiento		Atmósfera	Solubilidad (en dimetilformamida)
Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)		
270	30	aire	soluble
300	30	aire	soluble <sup>III</sup>
330	30	aire	soluble <sup>IV</sup>
350	30	ausencia de aire (moldeo por compresión)	soluble <sup>III</sup>
350	10	aire	soluble <sup>IIII</sup>
350	15	aire	insoluble
350	20	aire	insoluble
350	30	aire	insoluble

10

<sup>II</sup> La viscosidad reducida a 25°C fue de 0,58

<sup>III</sup> La viscosidad reducida a 25°C fue de 0,53

<sup>IIII</sup> La viscosidad reducida a 25°C fue de 0,64.

15

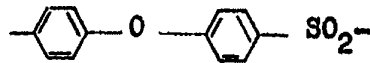
Los resultados demuestran que por debajo de 330°C, el calentamiento en aire tiene poco efecto sobre las propiedades del polímero; que el calentamiento a 350°C, en ausencia de aire, es similarmente ineficaz; pero que el calentamiento

en aire, por encima de 330°C, incrementa inicialmente el peso molecular y a continuación, tras el calentamiento adicional, hace que el polímero sea insoluble en dimetilformamida.

5 Un polímero similar que contiene 0,06 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes poliméricas y una viscosidad reducida de 0,53, no mostró incremento alguno en la viscosidad reducida cuando el calentamiento en aire a 350°C, durante 30 minutos.

EJEMPLO 2

10 Una muestra (24 g) de polisulfona aromática termoplástica que tiene unidades recurrentes de fórmula:



15 y una viscosidad reducida de 0,49 (a 25°C) en una solución de polímero en dimetilformamida (conteniendo 1 g de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de solución) y 1,02 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes poliméricas, se disuelve en dimetilformamida (139,6 g) por calentamiento a 70°C en un recipiente sellado. La solución se enfría a unos 20°C y se añade, con agitación, un surfactante no iónico (6 g),  
20 "Triton" X100. En la solución se agita el "Fluon" L171 (24 g, polvo lubricante de PTFE de un diámetro medio de partículas de 3-4 μm, medido ópticamente). La mezcla se agita durante 3 minutos en un mezclador Silverson, Modelo No. L2R, empleando un tamiz que tiene un diámetro de abertura de 1 cm,  
25 tras lo cual el tamiz se reemplaza por uno que tiene un diámetro medio de abertura de 0,8 mm, y la mezcla se agita durante otros 5 minutos. La velocidad de agitación se varía de modo que se obtenga un mezclado vigoroso sin que queden atrapadas

burbujas de aire en la mezcla.

Una porción de la mezcla (A) se esparce sobre un calibre "Hegman" de acero inoxidable (un aparato conocido que permite la medición de espesores de películas de un material de revestimiento), se seca a 120°C durante 15 minutos y se sinteriza a 350°C durante 30 minutos. La inspección del revestimiento demuestra que se obtuvo un espesor de 50  $\mu\text{m}$  sin lodo-rotura. Los espesores de los revestimientos fueron evaluados por un "permascopio" (Helmut Fischer GmbH, Stuttgart, Germany).

La adhesión fue evaluada pulverizando la mezcla sobre una placa de aluminio (previamente chorreada con arena con alúmina de malla 60) tras lo cual se secó a 150°C durante 15 minutos y se sinterizó en aire a 350°C durante 15 minutos. La lectura del "permascopio" sobre la superficie revestida proporcionó un valor de 32  $\mu\text{m}$ . La adhesión fue evaluada según los siguientes ensayos:

(1) Cortando a través del revestimiento y hasta el metal con una hoja de afeitar, para dar un diseño rayado de corte, proporcionando cuadrados de 3 mm x 3 mm aproximadamente en un área de 625 mm<sup>2</sup>. La adhesión del revestimiento es evaluada entonces prensando firmemente una longitud de cinta adhesiva, sensible a la presión, de 25 mm de ancho, sobre el área rayada y a continuación tirando de la cinta fuertemente hacia atrás en un ángulo de 45° con respecto a la dirección de aplicación. El área de aplicación se repite con una nueva cinta adhesiva hasta que existe evidencia de que el revestimiento se desune del metal o, en el caso de que no se observe fallo alguno, hasta un máximo de 15 veces.

(2) Se repite el procedimiento de rayado del ensayo 1 y la

placa de ensayo se sumerge entonces en un aceite de cocinado, de base vegetal, a 200°C durante 3 horas. Se lleva a cabo el ensayo de la cinta adhesiva, después de lavar y secar la placa, hasta un máximo de 15 veces.

5

En el caso del presente ejemplo, no se observó fallo alguno de la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta tanto antes como después del ensayo con aceite caliente. Un revestimiento fue considerado como de una adhesión satisfactoria en el caso de que soportara más de cinco aplicaciones de cinta adhesiva.

10

Se preparó otra serie de mezclas de polisulfona/PTFE empleando el procedimiento y materiales anteriores, a excepción de que las cantidades se variaron del modo siguiente:

	Polisulfona (g)	Dimetilformamida (g)	PTFE "Fluon" I171 (g)	"Triton" X100 (g)
B	18,0	137,6	18,0	20,0
C	18,0	151,6	18,0	6,0
D	18,0	155,6	18,0	2,0
E	30,0	127,6	30,0	6,0

15

Se pulverizaron porciones de las mezclas sobre placas de aluminio que habían sido chorreadas con arena con alúmina de malla 60 o bien atacadas químicamente con hidróxido sódico (solución acuosa al 10 % p/p). Las placas pulverizadas fueron secadas a 150°C durante 15 minutos y sinterizadas a 350°C en aire durante 15 minutos. En la siguiente tabla se presentan las lecturas de espesor ( $\mu\text{m}$ ) obtenidas para cada revestimiento empleando un "pernascopio".

20

	Placa chorreada con arena	Placa atacada químicamente
B	22	25
C	26	20
D	22	12
E	46	30

No se observó fallo alguno en la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta, tanto antes como después del ensayo con aceite caliente, en ninguno de los ocho revestimientos anteriores.

EJEMPLO 3

Se empleó el procedimiento descrito en el ejemplo 2 (mezcla A) a excepción de que el surfactante no iónico era "Triton" X15.

Las lecturas del permascopio sobre las superficies revestidas de placa chorreada con arena y placas atacadas químicamente con hidróxido sódico, fueron de 22 y 21  $\mu$ m respectivamente. No se observó fallo alguno en la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta, tanto antes como después del ensayo con aceite caliente.

EJEMPLO 4

Una muestra (36 g) de polisulfona descrita en el ejemplo 2, se molturó con agua (144 g) conteniendo 1 % en peso de "Triton" X100 en un molino de bolas de acero inoxidable, durante 7 días. Se mezcló una porción de la dispersión (131,8 g) con PTFE ("Fluon" L169B; 5,65 g) empleando un mezclador Silverson. La mezcla resultante contenía 23,3 % en peso de sólidos y una relación PTFE:polisulfona de 1,5:7 (es decir,

17,6 % en peso de PTFE, basado en el polímero total).

5 Dos placas de aluminio (una de ellas atacada químicamente con una solución de sosa cáustica y la otra chorreada con arena) se pulverizaron con porciones de la dispersión anterior. Las placas fueron secadas en un horno de aire a 150°C durante 15 minutos, tras lo cual se sometieron a cocción en aire a 360°C durante 15 minutos.

10 Los revestimientos resultantes mostraron una buena adhesión al metal. Revestimientos similares, pero no conteniendo polisulfona, mostraron una adhesión pobre.

EJEMPLO 5

15 Una porción (97,77 g) de la dispersión PTFE/polisulfona del ejemplo 4, se mezcló con PTFE (14,77 g, "Fluon" L169B) y agua (2,25 cm<sup>3</sup>) conteniendo 33 % en peso de "Triton" X100, empleando el mezclador Silverson. La mezcla resultante contenía 33 % en peso de sólidos y una relación PTFE:polisulfona de 1:1 (es decir, 50 % en peso de PTFE, basado en el polímero total).

20 Dos placas de aluminio, atacadas químicamente con sosa cáustica, fueron pulverizadas con porciones de la dispersión, secándose una de las placas a 80-150°C y la otra a 150°C. Ambas placas fueron entonces sometidas a cocción en aire a 350°C durante 15 minutos. Los revestimientos eran casi  
25 continuos y mostraron una buena adhesión al metal. Revestimientos similares, pero no conteniendo polisulfona, mostraron una pobre adhesión.

EJEMPLO 6

30 Una porción de la mezcla (A) descrita en el ejemplo 2, se pulverizó sobre una placa de aluminio que había sido desengrasada y atacada químicamente con hidróxido sódico acu-

so (10 % en peso) durante 10 minutos. El revestimiento así formado se secó a 150°C durante 15 minutos y se sinterizó en aire a 350°C durante 15 minutos. Una lectura con el "permascopio" sobre la superficie revestida, mostró un espesor de revestimiento de 35  $\mu\text{m}$ . No se observó fallo alguno en la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta, tanto antes como después del ensayo con aceite caliente (ensayo 2 del ejemplo 2).

#### EJEMPLO 7

Una muestra de polisulfona aromática descrita en el ejemplo 2, resultó tener un tamaño de partícula de 550  $\mu\text{m}$ . El polvo fue sometido a una molienda con energía de fluido empleando un "Jet-o-Mizer" 0202 (Fluid Energy Processing and Processing and Equipment Company, Philadelphia, U.S.A), resultando tener el producto resultante un tamaño de partícula de 54,5  $\mu\text{m}$  y 123  $\mu\text{m}$ , a velocidades de alimentación de 2 kg/hora y 4 kg/hora respectivamente.

Una porción (227,6 g) de la polisulfona con un tamaño de partícula más pequeño, se molturó con 946,4 g de una solución acuosa de "Triton" X100 (1,9 % p/p) en un molino de bolas cerámicas (5 dm<sup>3</sup>) durante 178 horas, para producir la dispersión F (19,3 % de sólidos). El tamaño de partícula del polímero en la dispersión F fue de 14,5  $\mu\text{m}$  mientras que el de una dispersión acuosa similar, pero con un contenido en sólidos del 25 %, fue de 18  $\mu\text{m}$ , después de 202 horas de molienda. Una dispersión similar a la F, pero producida mediante molienda con rodillos de ataque, resultó tener un tamaño de partícula de 16  $\mu\text{m}$  después de 104 horas, pero las pérdidas por evaporación habían de ser reconstituídas. La molienda con bolas, en seco, produjo un polvo que tenía un tamaño de partícula de 45  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula fue determinado empleando un

micromerografo, (Pennwalt Corporation, Pennsylvania, U.S.A)..

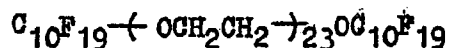
5 A una porción (200 g) de la dispersión F, se añadieron 6,4 g de una solución acuosa de perfluoroctanoato de amonio (1,4 % p/p) seguido por PTFE (20,0 g; "Fluon" L171). La  
mezcla se agitó durante 3 minutos en un mezclador Silverson,  
Modelo No. L2R empleando un tamiz que poseía un diámetro de  
abertura de 1 cm, tras lo cual el tamiz fue reemplazado por  
otro que tenía un diámetro medio de abertura de 0,8 mm, y la  
mezcla se agitó durante otros 1,5 minutos. La velocidad de  
10 agitación se varió de modo que se obtuviera un mezclado vigoroso sin que quedaran atrapadas burbujas de aire en la mezcla.

Una porción de la mezcla se pulverizó sobre una placa de aluminio (previamente chorreada con arena de alúmina de  
15 malla 60) y también sobre una placa de aluminio (previamente atacada químicamente durante 10 minutos con hidróxido sodico acuoso p/p). El revestimiento fue secado a 150°C durante 15 minutos y sinterizado en aire a 360°C durante 15 minutos. Las lecturas del permascopio sobre las superficies revestidas,  
dieron valores de 56  $\mu\text{m}$  (para el revestimiento sobre las placas chorreadas con arena) y de 46  $\mu\text{m}$  (para el revestimiento  
20 sobre la superficie atacada químicamente). No se observó fallo alguno en la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta, tanto antes como después del ensayo con aceite caliente.

25 Se pudieron cocinar con éxito huevos, hamburguesas y frutas de sartén, sobre las superficies revestidas de dichas placas, sin que dichos productos se pegaran.

#### EJEMPLO 8

30 A una porción (200 g) de dispersión F del ejemplo 7, se añadieron surfactantes fluorquímicos no iónicos (2,7 g) de fórmula:



disueltos en agua (6,4 g). Se observó una notable disminución en la viscosidad de la solución de polisulfona. A continuación, se mezclaron con esta dispersión 20 g de PTFE ("Fluon" L171) empleando el mezclador Silverson, como se ha descrito en el ejemplo 2, para producir una mezcla de revestimiento final.

Una porción de esta mezcla de revestimiento final se pulverizó sobre placas de aluminio chorreadas con arena y atacadas químicamente, se secó a 150°C durante 15 minutos y se sinterizó en aire a 360°C durante 15 minutos. Las lecturas del permascopio sobre las superficies revestidas fueron de 68 μm (para la superficie chorreada con arena) y de 48 μm (para la superficie atacada químicamente). No se observó fallo alguno en la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta, tanto antes como después del ensayo de aceite caliente, cuando se utilizó un sustrato chorreado con arena. Sin embargo, el revestimiento falló en el sustrato atacado químicamente después de dos aplicaciones de cinta adhesiva antes del ensayo con aceite caliente.

#### EJEMPLO 9

Una muestra (166,5 g) de la mezcla de revestimiento final descrita en el ejemplo 8, se mezcló con dióxido de titanio (7,3 g; "Hombitan" R101D, Sachtleben, Leverkusen, Alemania Occidental) empleando un mezclador Silversol Modelo L2R, durante 5 minutos, con un tamín de 0,8 mm de abertura.

El revestimiento fue pulverizado sobre placas de aluminio chorreadas con arena y atacadas químicamente las cuales, después de secar a 150°C (15 minutos) y sinterizar a

360°C (15 minutos), dieron lecturas en el permascopio de 53  $\mu$ m (revestimiento sobre el aluminio chorreado con arena) y de 42  $\mu$ m (revestimiento sobre el aluminio atacado químicamente). La evaluación de la adhesión, mediante los métodos empleados en el ejemplo 2, demostró que la composición de revestimiento tenía una buena adhesión a cada sustrato. No se observó fallo alguno en la adhesión después de 15 aplicaciones de cinta, tanto antes como después del ensayo con aceite caliente.

EJEMPLO 10

Se dispersó polvo lubricante de PTFE ("Fluon" L171, 24 g) en una solución que comprendía 6 g de "Triton" X100 y 163,3 g de dimetilformamida, empleando un mezclador Silverson Modelo No. L2R. Se utilizó, durante 3 minutos, un tamiz que tenía un diámetro de abertura de 1 cm y a continuación se empleó durante 5 minutos, otro tamiz con un diámetro de abertura de 0,8 mm. El PTFE se separó de la solución de dimetilformamida, a menos que se efectuara una agitación frecuente.

La mezcla se pulverizó sobre placas de aluminio de las cuales una de ellas había sido chorreada con arena empleando alúmina y la otra había sido desengrasada y atacada químicamente durante 10 minutos con una solución acuosa de hidróxido sódico (10 % en peso). El PTFE tendió a separarse de la dimetilformamida medida que se pulverizaba sobre las placas. Después de secar ambas placas a 150°C durante 15 minutos y sinterizarlas en aire a 350°C durante 15 minutos, se formaron revestimientos no continuos.

El ensayo de la adhesión se realizó como en el ejemplo 2. Se observó un fallo en la adhesión del revestimiento después de una sola aplicación de la cinta sensible a la pre-

sión, en el caso de la placa de aluminio atacada químicamente, y después de dos aplicaciones de la cinta en el caso de la placa de aluminio chorreada con arena.

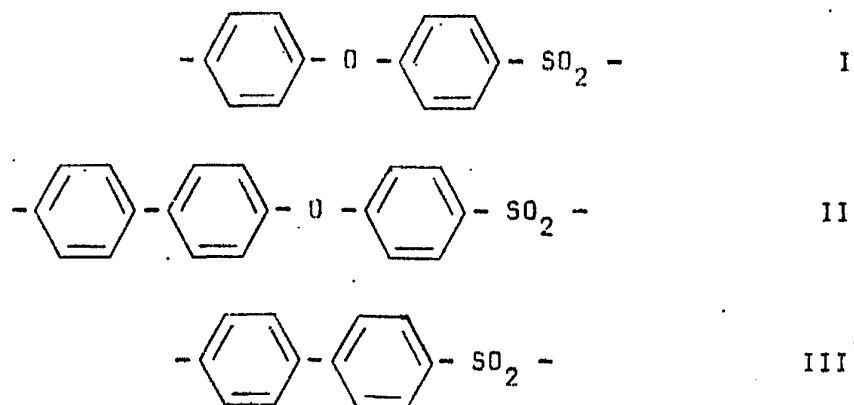
5 No se llevó a cabo el ensayo 2 del ejemplo 2 (es decir, inmersión de las placas en aceite a 200°C durante 3 horas) a causa de la pobre adhesión.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

#### REIVINDICACIONES

15 1ª.- Procedimiento para revestir artículos con polisulfonas aromáticas, caracterizado porque comprenden aplicar a dichos artículos una capa de una polisulfona aromática termoplástica que tiene una viscosidad reducida de por lo menos 0,3 (medida a 25°C en una solución en dimetilformamida conteniendo 1 g de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de solución) y que contiene por lo menos 0,2 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes de polímero; y calentar entonces 20 el artículo revestido a una temperatura de 330 a 450°C en presencia de oxígeno, para incrementar el peso molecular de dicha polisulfona aromática.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polisulfona aromática termoplástica está basada en unidades recurrentes que tienen la fórmula I ó II, por sí solas ó en combinación entre sí y/ó con hasta 80 % de unidades que tienen la fórmula III:



5

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la polisulfona aromática termoplástica contiene de 0,5 a 3 grupos hidroxilo aromáticamente enlazados por 100 unidades recurrentes de polímero.

10

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polisulfona aromática termoplástica se mezcla con al menos un polímero fluorcarbonado, para formar una mezcla de revestimiento que comprende de 10 a 90 % de por lo menos una polisulfona aromática termoplástica y 90 a 10 % de por lo menos un polímero fluorcarbonado.

15

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero fluorcarbonado es poli(tetrafluoretileno).

20

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el artículo tiene la forma de un utensilio de cocina.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el incremento del pe-

