



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 790**

51 Int. Cl.:
C09D 179/08 (2006.01)
C09D 181/00 (2006.01)
A47J 36/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00930742 .2**
86 Fecha de presentación : **11.05.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1187887**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.03.2002**

54 Título: **Capa inferior altamente cargada para acabado antiadherente.**

30 Prioridad: **14.05.1999 US 134358 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Huesmann, Peter, L.**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

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

DESCRIPCIÓN

Capa inferior altamente cargada para acabado antiadherente.

5 **Ámbito de la invención**

Esta invención se refiere a imprimaciones y capas base destinadas a ser usadas con recubrimientos de fluoropolímeros antiadherentes.

10 **Antecedentes de la invención**

Las resinas de fluoropolímeros, y especialmente las resinas de perfluoropolímeros, son conocidas por su baja energía superficial y sus propiedades antiadherentes, así como por su resistencia térmica y a las sustancias químicas. Hace mucho tiempo que ha venido siendo deseable lograr duraderos recubrimientos de polímeros antiadherentes sobre los de una variedad de sustratos. Como se expone en la patente U.S. 5.562.991 concedida a nombre de Tannenbaum, fue desarrollada una imprimación que estaba destinada a ser usada sobre los de una variedad de sustratos, incluyendo sustratos lisos, y presenta una adecuada adherencia tanto al sustrato como a una capa de recubrimiento superior de fluoropolímero. Tannenbaum alcanzó este objetivo aplicando una imprimación que comprendía fluoropolímero y aglutinante de polímero en una proporción en peso de 0,5 a 2,0:1 y adicionalmente de un 5 a un 30% en peso de un endurecedor de película inorgánico. Sigue habiendo necesidad de recubrimientos de fluoropolímero que presenten una mejorada adherencia a los sustratos, así como una mejorada resistencia al rayado, a la abrasión y al desgaste.

Sin embargo, a fin de alcanzar un mejor nivel de adherencia, sería deseable desarrollar un sistema de recubrimiento que presente una reducida contracción durante los procesos de secado y de curado que van normalmente asociados a la aplicación de sistemas de fluoropolímeros. Más específicamente, tales procesos que requieren la aplicación de calor para retirar los componentes volátiles del sistema de recubrimiento así como para dar fluidez por fusión y curar a los componentes poliméricos orgánicos crean cambios dimensionales en el recubrimiento y afectan desfavorablemente a la adherencia a los materiales de los sustratos.

Tienen particular importancia en la industria de los utensilios de cocina los utensilios de cocina decorativos en los que un recubrimiento de cerámica cubre al menos una parte del interior del utensilio de cocina. Esto puede ocurrir cuando se aplica intencionalmente una "frita" de cerámica al interior del utensilio de cocina para endurecer la superficie. Esto puede también ocurrir cuando se aplica un recubrimiento de cerámica al exterior de una preforma metálica que es geométricamente compleja y el enmascaramiento del interior es difícil y costoso. En estos casos, el recubrimiento de cerámica aplicado por pulverización puede recubrir parcialmente el interior de la preforma e interferir con la adherencia de un recubrimiento antiadherente que es aplicado a continuación.

Breve exposición de la invención

La presente invención aporta una composición que es aplicable como capa inferior para hacer un recubrimiento antiadherente sobre un sustrato y comprende (a) carga inorgánica que consta de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partículas de 1 micra o menos y una relación de forma de no más de 2,5, (b) promotor de la adherencia, estando la proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia situada dentro de la gama de proporciones que va desde la de 5:1 hasta la de 1,7:1, y (c) de un 0 a un 25% en peso de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa de recubrimiento inferior tras el estufado.

En otra realización, la presente invención incluye un sustrato recubierto que tiene un recubrimiento antiadherente, comprendiendo el recubrimiento una capa inferior y una capa superior de fluoropolímero, conteniendo la capa inferior (a) carga inorgánica que consta de partículas cerámicas que tienen un tamaño de partículas de 1 micra o menos y una relación de forma de no más de 2,5, (b) al menos un promotor de la adherencia, estando la proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia situada dentro de la gama de proporciones que va desde la de 5:1 hasta la de 1,7:1, y (c) de un 0 a un 25% en peso de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa de recubrimiento inferior tras el estufado.

55 **Descripción detallada**

En algunas de sus realizaciones, la presente invención aporta un sistema de recubrimiento que comprende un sustrato con un recubrimiento antiadherente multicapas que consta de una imprimación y una capa final con una o varias capas intermedias y opcionalmente una capa base aplicada directamente al sustrato debajo de la imprimación. Se llama a la capa base y a la imprimación capas inferiores. Se llama al (a los) recubrimiento(s) intermedio(s) y a la capa final capas superiores.

La Carga Inorgánica

65 El componente principal de la composición de capa inferior de la presente invención es una carga inorgánica de partículas cerámicas. La carga inorgánica junto con una pequeña cantidad de promotor de la adherencia sorprendentemente produce una película continua lisa que presenta una superior adherencia a los de una variedad de sustratos,

así como al fluoropolímero aplicado como capa superior a la capa inferior. La expresión “capa inferior” significa ya sea la capa base aplicada directamente a un sustrato o bien una imprimación aplicada ya sea a la capa base o bien al sustrato. La expresión “capa superior” significa uno o varios recubrimientos intermedios o bien una capa final que son aplicados sobre la capa de imprimación. El alto nivel de carga inorgánica que está presente reduce el nivel de contracción que se produce durante las operaciones de recubrimiento y de secado normales. Al reducirse los niveles de tensión en un recubrimiento, se ve incrementada la adherencia del recubrimiento a un sustrato. Esta reducción se da debido al hecho de que los niveles de tensión que contribuyen a la contracción están en directa oposición a la fuerza que es necesaria para fijar la capa de recubrimiento al sustrato. Al incrementarse la cantidad de carga inorgánica, que no contribuye o contribuye muy poco a la contracción, el recubrimiento que consta de componentes inorgánicos y orgánicos experimenta un reducido cambio dimensional al ser efectuada la aplicación de calor. La carga inorgánica se compone de partículas cerámicas, teniendo las partículas un tamaño medio de partículas de 1 micra o menos, y estando la proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia situada dentro de la gama de proporciones que va desde la de 5:1 hasta la de 1,7:1. Así, la carga inorgánica está habitualmente presente en una cantidad de un 45 - 85% en peso, preferiblemente de un 60 - 85% en peso, y más preferiblemente de un 48 - 72% en peso de la composición de la capa inferior sobre la base del peso tras el estufado, en dependencia de la cantidad de componente de fluoropolímero opcional. Debe reconocerse que los niveles de carga inorgánica en la presente invención son considerablemente más altos que los de las composiciones que son convencionalmente conocidas, tales como las descritas en el estado de la técnica representado por la patente U.S. 5.562.991 concedida a nombre de Tannenbaum, y por la patente U.S. 5.250.356 concedida a nombre de Batzar. Adicionalmente, el alto nivel de carga inorgánica contribuye a que se vea incrementada la resistencia al rayado, al desgaste y a la abrasión.

El componente de la carga inorgánica es uno o varios materiales tipo carga que son inertes con respecto a los otros componentes de la composición y térmicamente estables a la temperatura de estufado final que vitrifica por fusión a la composición de capa inferior y/o a las subsiguientes capas superiores de fluoropolímero. La carga inorgánica es insoluble en agua, por lo cual es típicamente dispersable de manera uniforme pero no se disuelve en la forma de dispersión acuosa de la composición de la invención. Típicamente, la carga inorgánica de esta invención preferiblemente comprende partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partículas de 1 micra o menos, y preferiblemente un tamaño medio de partículas que está situado dentro de la gama de tamaños que va desde 0,1 micras hasta 1,0 micras.

Se prefiere asimismo que las partículas cerámicas tengan una relación de forma de no más de 2,5, y preferiblemente de no más de 1,5. La expresión “relación de forma” significa la relación del máximo diámetro de la partícula a la máxima distancia de una dimensión medida perpendicularmente al diámetro máximo (al eje mayor) de la partícula. La relación de forma es una manera de cuantificar una forma de partícula preferida. Las partículas con una alta relación de forma son del tipo de filamentos cristalinos o tienen forma de varilla, a diferencia de las partículas preferidas de esta invención, que son preferiblemente más esféricas y se aproximan más a una relación de forma ideal de 1. Asimismo, la distribución del tamaño de partículas es preferiblemente estrecha, siendo la más preferida una distribución monodispersa. La forma y la distribución del tamaño de las partículas son importantes a fin de maximizar la densidad de aglomeración del recubrimiento resultante.

La carga inorgánica es preferiblemente seleccionada de entre los miembros de un grupo que consta de nitruros, carburos, boruros y óxidos inorgánicos. Los ejemplos de partículas cerámicas que pueden ser especialmente útiles incluyen partículas de óxidos inorgánicos tales como óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cinc y óxido de estaño, y carburos inorgánicos tales como carburo de silicio.

El Promotor de la Adherencia

El componente que constituye el promotor de la adherencia de la composición de capa inferior se compone preferiblemente de polímero orgánico que es peliculígeno al ser sometido a calentamiento hasta la fusión, y es también térmicamente estable. Este componente es perfectamente conocido en las aplicaciones como capa inferior para acabados antiadherentes, para adherir una capa de recubrimiento inferior con contenido de fluoropolímero a los sustratos y para formar película dentro de una capa de recubrimiento inferior y como parte de la misma. El fluoropolímero por sí mismo tiene poca o ninguna adherencia a un sustrato liso. El promotor de la adherencia no contiene en general flúor, y sin embargo se adhiere al fluoropolímero. En esta invención, el promotor de la adherencia es usado como componente secundario en conjunción con una importante cantidad de carga inorgánica. Como se expone más adelante, el fluoropolímero puede también ser usado como componente secundario adicional. Son promotores de la adherencia preferidos aquéllos que son solubles o dispersables en agua o una mezcla de agua y disolvente orgánico para el promotor de la adherencia, siendo dicho disolvente miscible con agua. Esta solubilidad ayuda a la mezcla del promotor de la adherencia con el componente de fluoropolímero (cuando el mismo esté presente) en la forma de dispersión acuosa.

Un ejemplo del componente que constituye el promotor de la adherencia es la sal de ácido poliámico que se convierte en poliamidaimida (PAI) al ser efectuado el estufado de la composición para formar la capa de recubrimiento inferior. Este promotor de la adherencia es preferido porque en la forma plenamente imidizada que se obtiene estufando la sal de ácido poliámico, este aglutinante tiene una temperatura de servicio continuo de más de 250°C. La sal de ácido poliámico está generalmente disponible como ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,1 según medición efectuada en forma de solución al 0,5% en peso en N,N-dimetilacetamida a 30°C. Dicho ácido se disuelve en un agente coalescente tal como N-metilpirrolidona y un agente reductor de la viscosidad, tal como alcohol furfurílico, y se le hace reaccionar con amina terciaria, y preferiblemente con trietilamina, para formar la sal, la cual es soluble en agua, como se describe más detalladamente en la Patente U.S. 4.014.834 (Concannon). El medio de

reacción resultante, que contiene la sal de ácido poliámico, puede ser entonces mezclado con una dispersión acuosa de fluoropolímero, y debido al hecho de que el agente coalescente y el agente reductor de la viscosidad son miscibles en agua, la mezcla produce una composición de recubrimiento uniforme. La mezcla puede lograrse simplemente mezclando los líquidos entre sí sin usar demasiada agitación, para evitar la coagulación de la dispersión acuosa de fluoropolímero, en caso de estar la misma presente. Otros promotores de la adherencia que pueden ser usados incluyen la polietersulfona (PES) y el sulfuro de polifenileno (PPS).

Cuando la composición de capa inferior es aplicada en forma de medio líquido en el que el líquido es agua y/o disolvente orgánico, las propiedades de adherencia que han sido descritas anteriormente se manifestarán tras el secado y estufado de la capa de recubrimiento inferior junto con el estufado de la capa de fluoropolímero aplicada a continuación para formar el recubrimiento antiadherente del sustrato.

En aras de la sencillez, puede usarse solamente un promotor de la adherencia para formar el componente que constituye el promotor de la adherencia de la composición de la presente invención. Sin embargo, se contemplan también promotores de la adherencia múltiples para ser usados en esta invención, especialmente cuando se deseen determinadas propiedades de uso final tales como flexibilidad, dureza o protección contra la corrosión. Las combinaciones comunes incluyen las de PAI/PES, PAI/PPS y PES/PPS.

La proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia es preferiblemente una relación en peso de 5:1 a 1,7:1. Las relaciones en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia que aquí se indican están basadas en el peso de estos componentes en la capa aplicada formada estufando la composición tras la aplicación a su sustrato. El estufado expulsa los materiales volátiles que están presentes en la composición de recubrimiento, incluyendo la mitad de sal de la sal de ácido poliámico, al formarse los enlaces imida durante el estufado. Por comodidad, el peso de promotor de la adherencia, cuando el mismo es sal de ácido poliámico que es convertida en poliamidaimida por el paso de estufado, puede tomarse como el peso de ácido poliámico en la composición de partida.

El Fluoropolímero

Además de la carga inorgánica y del promotor de la adherencia, la composición de capa inferior de esta invención puede contener de un 0 a un 25% en peso, y preferiblemente de un 1 a un 15% en peso, de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición tras el estufado, y más preferiblemente de un 4 a un 8% en peso de un fluoropolímero. El componente de fluoropolímero de la composición de esta invención puede ser fluoropolímero no elaborable por fusión con una viscosidad en estado de fusión de al menos 1×10^7 Pa·s. Una realización es politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una viscosidad en estado de fusión de al menos 1×10^8 Pa·s a 380°C con la más alta termoestabilidad entre los fluoropolímeros. Tal PTFE puede también contener una pequeña cantidad de modificador de comonomero que mejore la capacidad de formación de película durante el estufado (la vitrificación por fusión), tal como perfluoroolefina, y notablemente hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquilveril)éter, notablemente en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, siendo preferido el perfluoro(propilveril)éter (PPVE). La cantidad de tal modificador será insuficiente para conferir elaborabilidad por fusión al PTFE, siendo dicha cantidad en general de no más de un 0,5% molar. El PTFE, también en aras de la sencillez, puede tener una única viscosidad en estado de fusión, habitualmente de al menos 1×10^9 Pa·s, pero puede usarse para formar el componente de fluoropolímero una mezcla de PTFEs que tengan distintas viscosidades en estado de fusión.

El componente de fluoropolímero puede también ser fluoropolímero elaborable por fusión, ya sea combinado (mezclado) con el PTFE, o bien en lugar del mismo. Los ejemplos de tales fluoropolímeros elaborables por fusión incluyen copolímeros de TFE y al menos un monómero (comonomero) copolimerizable fluorado presente en el polímero en cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero considerablemente por debajo del del homopolímero de TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), p. ej., hasta una temperatura de fusión de no más de 315°C. Los comonomeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados tales como perfluoroolefinas que tienen 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquilveril)éteres (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, y especialmente 1-3 átomos de carbono. Los comonomeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etilveril)éter (PEVE), perfluoro(propilveril)éter (PPVE) y perfluoro(metilveril)éter (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero de TFE/HFP), PFA (copolímero de TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE donde PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE donde el grupo alquilo del PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno elaborables por fusión carece de importancia siempre que sea suficiente para que dichos copolímeros sean peliculígenos y sean capaces de mantener la forma moldeada presentando integridad en la aplicación como capa inferior. Típicamente, la viscosidad en estado de fusión será de al menos 1×10^2 Pa·s, y puede llegar a ser de hasta aproximadamente $60-100 \times 10^3$ Pa·s según determinación efectuada a 372°C según la norma ASTM D-1238. Una composición preferida es una mezcla de fluoropolímero no elaborable por fusión con una viscosidad en estado de fusión situada dentro de la gama de valores que va desde 1×10^7 hasta 1×10^{11} Pa·s y fluoropolímero elaborable por fusión con una viscosidad situada dentro de la gama de valores que va desde 1×10^3 hasta 1×10^5 Pa·s.

El componente de fluoropolímero está en general disponible comercialmente en forma de dispersión del polímero en agua, que es la forma preferida para la composición de la invención en aras de la facilidad de aplicación y de la aceptabilidad medioambiental. El vocablo "dispersión" significa que las partículas de fluoropolímero están dispersadas de manera estable en el medio acuoso, de manera que no se produce una sedimentación de las partículas dentro del periodo de tiempo dentro del cual será usada la dispersión; lográndose esto por medio del pequeño tamaño de las

partículas de fluoropolímero, que es típicamente del orden de 0,2 micras, y del uso de agente superficiactivo en la dispersión acuosa por parte del fabricante de la dispersión. Tales dispersiones pueden ser obtenidas directamente por medio del proceso que es conocido como polimerización en dispersión, siendo opcionalmente efectuada a continuación una concentración y/o adicional adición de agente superficiactivo.

Los fluoropolímeros útiles también incluyen aquéllos que son comúnmente conocidos como micropolvos. Estos fluoropolímeros tienen en general una viscosidad en estado de fusión de 1×10^2 Pa·s a 1×10^6 Pa·s a 372°C. Aunque sin quedar limitados a los mismos, tales polímeros incluyen a los que están basados en el grupo de polímeros que son conocidos como polímeros de tetrafluoroetileno (TFE). Los polímeros pueden ser directamente polimerizados, o bien pueden hacerse mediante la degradación de resinas de PTFE de peso molecular más alto. Los polímeros de TFE incluyen homopolímeros de TFE (PTFE) y copolímeros de TFE con concentraciones de comonómeros modificadores copolimerizables tan pequeñas ($< 1,0$ por ciento molar) que las resinas siguen siendo no elaborables por fusión (PTFE modificado). El monómero modificador puede ser, por ejemplo, hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(propilvinil)éter (PPVE), perfluorobutiletileno, clorotrifluoroetileno u otro monómero que introduzca grupos laterales en la molécula.

La invención se refiere a sustratos recubiertos que tienen una capa inferior y una capa superior de fluoropolímero, conteniendo la capa inferior (a) una carga inorgánica de partículas cerámicas, teniendo las partículas un tamaño de partículas de 1 micra o menos y una relación de forma de no más de 2,5, (b) al menos un promotor de la adherencia, estando la proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia situada dentro de la gama de proporciones que va desde la de 5:1 hasta la de 1,7:1, y (c) de un 0 a un 25% en peso de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa de recubrimiento inferior tras el estufado. La invención se refiere adicionalmente a sustratos recubiertos en los que la capa superior contiene carga inorgánica de partículas cerámicas, teniendo las partículas un tamaño medio de partículas de 1 micra o menos. La invención se refiere adicionalmente a sustratos recubiertos en los que la capa superior contiene promotor de la adherencia orgánico.

La Aplicación del Recubrimiento

Las composiciones de la presente invención pueden ser aplicadas a los sustratos por procedimientos convencionales. Los de aplicación por pulverización y con rodillo son los métodos de aplicación más convenientes, en dependencia del sustrato que se recubra. Son adecuados otros métodos de recubrimiento perfectamente conocidos, entre los que se incluyen los de recubrimiento por inmersión y recubrimiento de material continuo en bobina.

El sustrato puede ser de cualquier material que pueda resistir la temperatura de estufado, tal como metal y cerámica, incluyendo los ejemplos de dichos materiales el aluminio, el aluminio anodizado, el acero laminado en frío, el acero inoxidable, el esmalte, el vidrio y el piroceram. El sustrato puede ser liso, es decir que puede tener una rugosidad superficial de menos de 50 micropulgadas (1,25 micras) según medición efectuada con un rugosímetro del modelo RT 60 fabricado por la Alpa Co. de Milán, Italia, y tiene que estar limpio. La composición de la presente invención es especialmente útil para adherir recubrimientos antiadherentes a una preforma metálica que tiene un cerco de recubrimiento cerámico aplicado por pulverización en su interior.

Los productos que tienen acabados antiadherentes hechos usando composiciones de la presente invención incluyen los utensilios de cocina, los utensilios de cocción en horno, los utensilios para cocer arroz y los suplementos para los mismos, las regaderas, las suelas de planchas, los transportadores, las rampas, las superficies de rodillos, las cuchillas de corte, etc.

Métodos de ensayo

Ensayo de verificación de la adherencia con la uña tras inmersión en agua hirviendo (PWA)

Los sustratos recubiertos que van a ser sometidos al ensayo son sumergidos en agua hirviendo por espacio de 15 minutos. Se deja que el agua entre completamente en ebullición tras haber introducido el sustrato recubierto, antes de empezar a contar el tiempo. Tras el tratamiento con el agua hirviendo, el sustrato es enfriado hasta la temperatura ambiente y secado a fondo. En el ensayo de rayado con la uña se usa la uña del dedo para hacer que el recubrimiento se desprenda o se pele desde el borde de una raya hecha de manera deliberada por rayado con una cuchilla en la película, para verificar el grado de adherencia de la película. La mejorada adherencia es enjuiciada sobre la base de la claramente incrementada dificultad para hacer que la película se desprenda por pelado del panel. En algunos casos, la película no puede ser desprendida del panel. El artículo de batería de cocina supera el ensayo si no puede ser desprendido el recubrimiento incluso al seguir tirando del mismo.

Determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y cinta adhesiva

Los sustratos recubiertos que van a ser sometidos al ensayo son sumergidos en agua hirviendo por espacio de 15 minutos. Se deja que el agua entre plenamente en ebullición tras haber introducido el sustrato recubierto, antes de empezar a contar el tiempo. Tras el tratamiento con el agua en ebullición, el sustrato es enfriado hasta la temperatura ambiente y secado a fondo. Usando una plantilla y una cuchilla de afeitar se cortan once líneas paralelas en la superficie del sustrato recubierto. Entonces se gira la plantilla 90 grados y se hacen otros once cortes, formando así 100 cuadrados en la superficie. Se aplica cinta adhesiva reforzada de una a otra parte de los cuadrados, y se aplica firmemente presión para fijar la cinta a los cuadrados. Entonces se tira rápidamente de la cinta para desprenderla de los cuadrados, y se

ES 2 274 790 T3

anota el número de cuadrados para los cuales ha sido retirado el recubrimiento (en caso de haberlos). Entonces se gira la cacerola y se aplica de nuevo cinta reforzada y se ejerce presión sobre la misma y se tira de la misma, anotando el número de cuadrados para los cuales ha sido retirado el recubrimiento. El artículo de batería de cocina supera este estado si se desprende en la cinta un cuadrado o si no se desprende cuadrado alguno, dependiendo del tipo de recubrimiento.

Ejemplos

Ejemplos 1 y 2

Los Ejemplos 1 y 2 son ejemplos de un sistema de recubrimiento de cuatro capas en el que se usan dos capas inferiores que son una capa base hecha según la presente invención y una imprimación y dos capas superiores que son un recubrimiento intermedio y una capa final. Se prepara según los ingredientes que se enumeran en la Tabla 1 una dispersión de óxido de aluminio que está destinada a ser usada para formar las capas base para los Ejemplos 1 y 2. Se prepara según los ingredientes que se enumeran en la Tabla 2 una dispersión de óxido de aluminio que está destinada a ser usada para formar una capa de imprimación y un recubrimiento intermedio para los Ejemplos 1 y 2. Una capa base para el Ejemplo 1 como la indicada en la Tabla 3 y una capa base como la indicada en la Tabla 4 son respectivamente aplicadas por pulverización sobre dos sustratos lisos de aluminio 3004 independientes que han sido limpiados a fondo pero no sometidos a limpieza con chorro de granalla cortante ni sometidos a otro tratamiento químico. Los recubrimientos son secados a 150°F (66°C). Los recubrimientos son luego estufados a 300°F (149°C) por espacio de 5 minutos y luego a 800°F (427°C) por espacio de 5 minutos. El recubrimiento de color pardo resultante es según medición de 0,26 milésimas de pulgada (6,6 micras) y de 0,16 milésimas de pulgada (4,1 micras) respectivamente. Se lleva a cabo un ensayo de verificación de la adherencia inicial con la uña, y se comprueba que es muy buena la adherencia del recubrimiento. El ensayo de verificación de la adherencia inicial con la uña es llevado a cabo efectuando un rayado con una cuchilla pero sin la inmersión en agua hirviendo según lo descrito anteriormente en la descripción del ensayo de verificación de la adherencia con la uña tras inmersión en agua hirviendo (PWA). Puede hacerse una raya tan sólo tras haber sido superado un considerable grado de dificultad, y tras mucho esfuerzo no puede lograrse desprender el recubrimiento.

Ambos sustratos con las capas base son a continuación recubiertos por pulverización con la formulación de imprimación que se indica en la Tabla 6, y son secados a 150°F (66°C). Los sustratos son luego recubiertos con la formulación de recubrimiento intermedio que se indica en la Tabla 7, y a continuación con la formulación de capa final que se indica en la Tabla 8. La imprimación es aplicada con un espesor de 0,32 y 0,37 milésimas de pulgada (8,1 y 9,4 micras) respectivamente; el recubrimiento intermedio es aplicado con un espesor de 0,62 y 0,77 milésimas de pulgada (15,8 y 19,6 micras) respectivamente, y la capa final es aplicada con un espesor de 0,30 y 0,31 milésimas de pulgada (7,6 y 7,9 micras) respectivamente. Los sustratos recubiertos son estufados a 300°F (149°C) por espacio de 5 minutos y luego a 800°F (427°C) por espacio de 5 minutos.

Para las composiciones de capa base del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2, la relación de carga inorgánica a promotor de la adherencia es de 4,5:1 y 1,79:1, respectivamente.

Los sustratos recubiertos son sometidos a los ensayos de determinación de la adherencia inicial, de verificación de la adherencia con la uña tras inmersión en agua hirviendo y de determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y cinta adhesiva que han sido descritos anteriormente. No se observa remoción alguna del recubrimiento.

Ejemplo Comparativo 1

Para compararlo con la presente invención, se prepara un sustrato de aluminio que tiene un sistema de recubrimiento de cuatro capas (capa base, imprimación, recubrimiento intermedio y capa final), teniendo la capa base partículas de carga inorgánica de un tamaño considerablemente mayor que el de la invención. Una capa base para el Ejemplo Comparativo 1 como la que se indica en la Tabla 5 es aplicada como recubrimiento por pulverización sobre un sustrato liso de aluminio 3004 que ha sido limpiado a fondo pero no sometido a limpieza con chorro de granalla cortante ni a otro tratamiento químico. La capa base usa una dispersión de partículas de óxido de aluminio en la que las partículas tienen un tamaño medio de partículas de 2,7 - 3,7 micras. La capa base es secada a 150°F (66°C). El recubrimiento es luego estufado a 300°F (149°C) por espacio de 5 minutos y luego a 800°F (427°C) por espacio de 5 minutos. El recubrimiento resultante es según la medición efectuada de aproximadamente 0,3 milésimas de pulgada (8 micras).

El sustrato con capa base es a continuación recubierto por pulverización con la formulación de imprimación que se indica en la Tabla 6 y secado a 150°F (66°C). El sustrato es luego recubierto con la formulación de recubrimiento intermedio que se indica en la Tabla 7, siendo a continuación aplicada como recubrimiento la formulación de capa final que se indica en la Tabla 8. La imprimación es aplicada con un espesor de aproximadamente 0,3 milésimas de pulgada (8 micras); el recubrimiento intermedio es aplicado con un espesor de aproximadamente de 0,7 milésimas de pulgada (18 micras) respectivamente; y la capa final es aplicada con un espesor de aproximadamente 0,3 milésimas de pulgada (8 micras). El sustrato recubierto es estufado a 300°F (149°C) por espacio de 5 minutos y luego a 800°F (427°C) por espacio de 5 minutos.

Para la composición de capa base del Ejemplo Comparativo 1, la relación de carga inorgánica a promotor de la adherencia es de 2,3:1.

ES 2 274 790 T3

El sustrato recubierto es sometido al ensayo de verificación de la adherencia con la uña tras inmersión en agua hirviendo que ha sido descrito anteriormente. Se observó que fallaba el recubrimiento al ser el mismo fácilmente retirado en la superficie de unión con el sustrato.

TABLA 1

Dispersión de óxido de aluminio para la capa base de los Ejemplos 1 y 2

<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
Agua desionizada	59,80
Agente surfactante Triton® X100	0,20
Óxido de aluminio alfa (AKP-30, fabricado por la Sumitomo Chemical Co. El D50 era según indicación del fabricante de 0,39 micras con un 96% < 1 micra; relación de forma < 2,5)	40,00
Total	100,00
Premezclada y dispersada con un Mini Motor Mill, Modelo 250, fabricado por la Eiger Machinery Inc.	

TABLA 2

Dispersión de óxido de aluminio para la imprimación y el recubrimiento intermedio de los Ejemplos 1 y 2 y del Ejemplo Comparativo 1

<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
Agua desionizada	59,80
Agente surfactante Triton® X100	0,20
Óxido de aluminio alfa (AKP-20, fabricado por la Sumitomo Chemical Co. El D50 era según indicación del fabricante de 0,54 micras con un 95% < 1 micra; relación de forma < 2,5)	40,00
Total	100,00
Premezclada y dispersada con un Mini Motor Mill	

TABLA 3

Formulación de capa base para el Ejemplo 1

<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
Ácido poliámico	4,564
Agua desionizada	66,479
Agente surfactante Triton® X100	0,101
Dietilalcoholamina	0,637
Trietilamina	1,274
Alcohol furfurílico	3,516
N-metilpirrolidona	2,959
Óxido de aluminio Alfa AKP-30 (% de sólidos en dispersión, Tabla 1)	20,470
Total	100,000

ES 2 274 790 T3

TABLA 4

Formulación de capa base para el Ejemplo 2

5	<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
	Ácido poliámico	5,727
	Agua desionizada	73,427
10	Agente surfactante Triton® X100	0,051
	Dietilalcoholamina	0,799
	Trietilamina	1,598
	Alcohol furfurílico	4,411
15	N-metilpirrolidona	3,713
	Óxido de aluminio Alfa AKP-30	10,274
	(% de sólidos en dispersión, Tabla 1)	
	Total	100,000

TABLA 5

Formulación de capa base para el Ejemplo Comparativo 1

25	<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
	Ácido poliámico	7,204
	Agua desionizada	62,593
	Dietilalcoholamina	1,005
30	Trietilamina	2,010
	Alcohol furfurílico	5,554
	N-metilpirrolidona	4,671
	Naftalensulfato sódico	0,311
35	Hidroxipropilcelulosa	0,072
	Óxido de aluminio 2430-137*	16,580
	*(50,0% de sólidos en dispersión; tamaño medio de partículas = 2,7-3,7 micras)	
	Total	100,000

TABLA 6

Formulación de imprimación para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1

45	<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
	Pigmento negro	1,366
	Pigmento azul ultramarino	3,074
50	Sílice coloidal Ludox®	0,309
	Óxido de cinc	0,004
	PTFE (sólidos en disp. acuosa)	4,237
	FEP (sólidos en disp. acuosa)	2,799
55	Ácido poliámico	4,779
	Agua desionizada	70,675
	Trietanolamina	0,055
	Agente surfactante Triton® X100	0,633
60	Polinaftalensulfonato sódico	0,102
	Dietilalcoholamina	0,667
	Trietilamina	1,334
	Alcohol furfurílico	3,684
	N-metilpirrolidona	3,098
65	Óxido de aluminio alfa AKP-20	3,184
	(% de sólidos en dispersión, Tabla 2)	
	Total	100,000

ES 2 274 790 T3

TABLA 7

Formulación de recubrimiento intermedio para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1

5	<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
	Pigmento negro	1,059
	Pigmento azul ultramarino	0,307
10	Mica recubierta con titania, EM Ind.	0,743
	Octoato de cerio	0,497
	PTFE (sólidos en disp. acuosa)	28,736
	PFA (sólidos en disp. acuosa)	5,074
15	Agente surfactivo Triton® X100	2,721
	Polinaftalensulfonato sódico	0,079
	Ácido oleico	1,043
	Agua desionizada	40,238
20	Dietilenglicolmonobutiléter	2,062
	Trietanolamina	3,955
	Disolvente hidrocarbúrico	2,526
	Acrílico (sólidos en disp. acuosa)	4,106
25	(Terpolímero con 39 partes en peso de acrilato de metilo/57 partes en peso de acrilato de etilo/4 partes en peso de ácido metacrílico)	
	Óxido de aluminio alfa AKP-20	6,854
	(% de sólidos en dispersión, Tabla 2)	
	Total	100,000

TABLA 8

Formulación de capa final transparente para todos los Ejemplos

35	<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>
	Mica recubierta con titania, EM Ind.	0,371
	Octoato de cerio	0,583
40	PTFE (sólidos en disp. acuosa)	39,677
	PFA (sólidos en disp. acuosa)	2,089
	Agente surfactivo Triton® X100	3,110
	Ácido oleico	1,224
45	Agua desionizada	37,804
	Dietilenglicolmonobutiléter	2,419
	Trietanolamina	4,591
	Disolvente hidrocarbúrico	2,962
50	Acrílico (sólidos en disp. acuosa)	4,106
	(Terpolímero con 39 partes en peso de acrilato de metilo/57 partes en peso de acrilato de etilo/4 partes en peso de ácido metacrílico)	
		5,170
	Total	100,000

Ejemplos 3, 4, 5

Los Ejemplos 3, 4 y 5 son ejemplos de un sistema de recubrimiento de tres capas que usa una capa inferior que es una imprimación hecha según la presente invención y dos capas superiores que son un recubrimiento intermedio y una capa final. Tres distintos sustratos lisos de aluminio 3004 que han sido limpiados a fondo pero no sometidos a limpieza con chorro de granalla cortante ni a otro tratamiento químico son recubiertos parcialmente con un recubrimiento de esmalte basado en cerámica negra con un porcentaje de cubrimiento del área superficial de entre un 40 y un 50% para que dicho recubrimiento fuese representativo de los recubrimientos de esmalte aplicados por pulverización que se hacen en la fabricación de utensilios de cocina decorativos. Se aplican respectivamente por pulverización sobre los tres sustratos capas de imprimación para los Ejemplos 3, 4 y 5 que tienen las fórmulas que se indican en la Tabla 9. Las imprimaciones son aplicadas con espesores de película que están situados dentro de la gama de espesores de 0,25-0,4 milésimas de pulgada (6,4-10 micras) y son secadas a 150°F (66°C) por espacio de 5 minutos.

ES 2 274 790 T3

A continuación se aplican para cada sustrato de los Ejemplos 3, 4 y 5 recubrimientos intermedios que tienen las fórmulas que se indican en la Tabla 10. Se aplica a los tres sustratos una capa final que tiene la formulación que se indica en la Tabla 8. El recubrimiento intermedio y la capa final son aplicados con unos espesores de película situados dentro de la gama de espesores de 0,5-0,8 milésimas de pulgada (13-20 micras) y de 0,3-0,5 milésimas de pulgada (8-13 micras) respectivamente, efectuándose a continuación secado a 300°F (149°C) por espacio de 5 minutos y luego estufado a 800°F (427°C) por espacio de 4-5 minutos.

Los sustratos recubiertos son sometidos al ensayo de determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y cinta adhesiva que ha sido descrito anteriormente, con la excepción de que la inmersión en agua hirviendo es por espacio de 20 minutos. Los resultados están indicados en la Tabla 11. La adherencia es excelente, siendo retirado por la cinta un cuadrado de recubrimiento o ninguno.

Ejemplos Comparativos 2, 3

Para compararlos con la presente invención, se preparan dos sustratos de aluminio que tienen un sistema de recubrimiento de tres capas (imprimación, recubrimiento intermedio y capa final), teniendo las capas de imprimación bastante menos carga inorgánica que las de la invención y un mayor contenido de fluoropolímero. Los sustratos se preparan como se describe en los Ejemplos 3, 4 y 5, incluyendo el recubrimiento por pulverización con esmalte en un 40-50% del área superficial. Están indicadas en la Tabla 9 las composiciones de las capas de imprimación. Están indicadas en la Tabla 10 las composiciones de los recubrimientos intermedios. La composición de la capa final que se indica en la Tabla 8 es la misma para ambos sustratos. La aplicación de los recubrimientos y las condiciones de elaboración son iguales a las que se describen en los Ejemplos 3, 4 y 5.

Los sustratos recubiertos son sometidos al ensayo de determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y cinta adhesiva que ha sido descrito anteriormente, con la excepción de que la inmersión en agua hirviendo es por espacio de 20 minutos. Se indican en la Tabla 11 los resultados, y resulta evidente que los recubrimientos aplicados en los Ejemplos Comparativos 2 y 3 presentan un mal comportamiento según queda puesto de manifiesto por el número de cuadrados de recubrimiento que son retirados por la cinta.

TABLA 9

Formulaciones de imprimación para los Ejemplos 3-5 y los Ejemplos Comparativos 2, 3

<u>Imprimaciones</u>	<u>Ej. Comp. 2</u>	<u>Ej. Comp. 3</u>	<u>Ej.3</u>	<u>Ej.4</u>	<u>Ej.5</u>
<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>				
Pigmento negro	1.423	0.305			
Pigmento azul ultramarino	3.204	1.770			
Óxido de cinc	0.004	0.002			
Fosfato de cinc		0.108			
Ácido poliámico	4.99	4.719	5.502	5.382	5.323
PTFE (sólidos en disp. ac.)	4.417	4.211		1.315	1.301
FEP (sólidos en disp. ac.)	2.916	2.863			
Sílice coloidal Ludox®	0.314	0.951			
Agua desionizada	69.337	66.368	62.431	61.86	67.532
Trietanolamina	0.14	0.214			
Agente surfactivo Triton®	0.659	0.578	0.187	0.262	0.552
X100					
Surfynol® 440		0.244			0.185
Polinaftalensulfonato sódico	0.106	0.023			
Dietilalcoholamina	0.696	0.659	0.768	0.751	0.743
Trietilamina	1.393	1.317	1.536	1.502	1.485
2-amino-2-metil-1-propanol		0.947			

ES 2 274 790 T3

	Alcohol furfurílico	3.842	3.595	4.240	4.147	3.634
5	N-metilpirrolidona	3.235	3.060	3.567	3.489	3.451
	Óxido de aluminio calcinado			21.769	21.292	15.794
10	Alcoa Calidad A 16 SG, fabricado por la Alcoa Industrial Chemical Division, tamaño medio de partículas 0,48 micras; relación de forma < 2,5			21.769	21.292	15.794
15	Óxido de aluminio alfa Ceralox HPA-0.5, óxido de aluminio calcinado al 99,98%, fabricado por la Condea Vista Co., tamaño medio de partículas 0,5 micras; relación de forma < 2,5	3.324	8.06			
20	Relación Al ₂ O ₃ /PAI	0.67	1.71	3.96	3.96	2.97
25	% de fluoropolímero de los sólidos	35.61	30.76	0.00	4.70	5.80
30						
35						

TABLA 10

Formulaciones de recubrimiento intermedio para los Ejemplos 3-5 y los Ejemplos Comparativos 2, 3

	<u>Recubrimientos Intermedios</u>	<u>Ej. Comp. 2</u>	<u>Ej. Comp. 3</u>	<u>Ej.3</u>	<u>Ej.4</u>	<u>Ej.5</u>
	<u>Ingrediente</u>	<u>% en Peso</u>				
40	Pigmento negro	1.032	1.172	0.833	0.797	0.764
45	Pigmento azul ultramarino	0.275	0.255	0.222	0.212	0.203
	Mica recubierta con titania, EM Ind.	0.724	0.217	0.584	0.559	0.537
50	PTFE (sólidos en disp. ac.)	28.003	39.75	22.594	21.628	20.743
	FEP (sólidos en disp. ac.)	4.945	2.863	3.989	3.819	3.662
55	Ácido poliámico	0.314	0.951	1.360	1.739	1.667
	Octoato de cerio	0.484	0.591	0.391	0.374	0.359
60	Trietanolamina	0.14	0.214			
	Agente surfactivo Triton® X100	2.651	3.124	2.159	2.067	1.982
65	Polinaftalensulfonato sódico	0.077	0.05	0.062	0.059	0.057
	Ácido oleico	1.017	1.241	0.820	0.785	0.753

ES 2 274 790 T3

	Agua desionizada	41.62	38.593	49.160	50.231	52.281
	Dietilenglicolmonobutiléter	2.01	2.453	1.621	1.552	1.488
5	Trietanolamina	4.021	4.681	3.110	2.977	2.855
	Trietilamina			0.380	0.485	0.465
10	Alcohol furfurílico	3.842	3.595	0.190	0.243	0.233
	2-amino-2-metil-1-propanol			0.190	0.243	0.233
	Disolvente hidrocarbúrico	2.46	3.003	1.986	1.9	1.821
15	Alcohol furfurílico			1.048	1.187	1.138
	N-metilpirrolidona	3.235	3.060	0.882	1.127	1.081
20	Acrílico (sólidos en dispersión acuosa), terpolímero de 39 partes en peso de acrilato de metilo/57 partes en peso de acrilato de etilo/4 partes en peso de ácido metacrílico	4.002	4.87	3.228	3.100	2.964
25	Alcoa Calidad A 16 SG, fabricado por la Alcoa Industrial Chemical Division, tamaño medio de partículas 0,48 micras; relación de forma < 2,5			5.381	5.159	4.947
30	Óxido de aluminio alfa Ceralox HPA-0.5, óxido de aluminio calcinado al 99,98%, fabricado por la Condea Vista Co., tamaño medio de partículas 0,5 micras; relación de forma < 2,5	6.679				
35						
40						
45						
50						
55						
60						
65						

ES 2 274 790 T3

TABLA 11

Resultados de los ensayos de determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y cinta adhesiva para los Ejemplos 3-5 y los Ejemplos Comparativos 2, 3

	<u>Ej. Comp. 2</u>	<u>Ej. Comp. 3</u>	<u>Ej.3</u>	<u>Ej.4</u>	<u>Ej.5</u>
Espesor de película total (micras)	1.40	1.45	1.44	1.49	1.42
Ensayo 1	2/100	98/100	0/100	0/100	0/100
Ensayo 2	18/100	2/100	0/100	0/100	0/100
Ensayo 3	5/100	27/100	0/100	0/100	0/100
Ensayo 4			1/100		

El sistema de recubrimiento antiadherente de la presente invención, que está caracterizado por tener una capa inferior que contiene altos niveles de carga inorgánica de partículas cerámicas, promotor de la adherencia y de un 0 a un 25% en peso de fluoropolímero, presenta una reducida contracción durante los procesos de secado y curado que van normalmente asociados a la aplicación de sistemas de fluoropolímero. El sistema de recubrimiento presenta una superior adherencia y una superior resistencia al desgaste, al rayado y a la abrasión, y es especialmente útil en la aplicación a utensilios de cocina decorativos en los que un recubrimiento cerámico cubre al menos una parte del interior de los utensilios de cocina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que es aplicable como capa inferior para hacer un recubrimiento antiadherente sobre un sustrato y comprende (a) carga inorgánica que consta de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partículas de 1 micra o menos y una relación de forma de no más de 2,5, (b) promotor de la adherencia, estando la proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia situada dentro de la gama de proporciones que va desde la de 5:1 hasta la de 1,7:1, y (c) de un 0 a un 25% en peso de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa de recubrimiento inferior tras el estufado.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa inferior tras el estufado es de un 1 a un 15% en peso.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el tamaño de partículas de las partículas cerámicas está situado dentro de la gama de tamaños de partículas que va desde 0,1 micras hasta 1,0 micras.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que la carga inorgánica es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de nitruros, carburos, boruros y óxidos inorgánicos.
- 25 5. La composición de la reivindicación 4, en la que la carga inorgánica es óxido de aluminio.
- 30 6. Sustrato recubierto con un recubrimiento antiadherente, comprendiendo dicho recubrimiento una capa inferior y una capa superior de fluoropolímero, conteniendo dicha capa inferior (a) carga inorgánica que consta de partículas cerámicas que tienen un tamaño de partículas de 1 micra o menos y una relación de forma de no más de 2,5, (b) al menos un promotor de la adherencia, estando la proporción en peso de carga inorgánica a promotor de la adherencia situada dentro de la gama de proporciones en peso que va desde la de 5:1 hasta la de 1,7:1, y (c) de un 0 a un 25% en peso de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa de recubrimiento inferior tras el estufado.
- 35 7. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, en el que dicha capa inferior contiene de un 1 a un 15% en peso de un fluoropolímero sobre la base del peso de la composición de la capa inferior tras el estufado.
- 40 8. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, en el que la capa inferior es una capa base sobre dicho sustrato.
- 45 9. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, en el que la capa inferior es una imprimación sobre dicho sustrato.
- 50 10. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, en el que la capa inferior es una imprimación aplicada a una capa base.
- 55 11. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, en el que dicho sustrato es liso antes del recubrimiento.
- 60 12. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, que es un sustrato metálico.
- 65 13. El sustrato recubierto de la reivindicación 12, en el que está recubierta con un recubrimiento cerámico al menos una parte del sustrato metálico.
14. El sustrato recubierto de la reivindicación 6, en el que dicha capa superior contiene adicionalmente carga inorgánica de partículas cerámicas, teniendo las partículas un tamaño medio de partículas de 1 micra o menos.
15. El sustrato recubierto de la reivindicación 14, en el que dicha capa superior contiene adicionalmente promotor de la adherencia orgánico.