



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0905879-6 B1**



**(22) Data do Depósito: 06/02/2009**

**(45) Data de Concessão: 13/10/2020**

**(54) Título:** ARTIGO DE ACABAMENTO ANTIADERENTE DE FLUOROPOLÍMERO E RESISTENTE A RISCOS

**(51) Int.Cl.:** A47J 36/02; B05D 5/08; C09D 127/18; C08K 7/10; C08L 79/08.

**(30) Prioridade Unionista:** 07/02/2008 US 61/026,811.

**(73) Titular(es):** E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

**(72) Inventor(es):** NELSON LEONARDO GIANI CARDOSO; PHILIPPE ANDRE FERNAND THOMAS.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2009033292 de 06/02/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/100266 de 13/08/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 06/08/2010

**(57) Resumo:** ARTIGO A presente invenção se refere a um artigo que inclui um acabamento antiaderente resistente a riscos aderido ao substrato. O acabamento antiaderente resistente a riscos inclui uma camada primária (base), uma camada média e uma camada superior. A camada primária está aderida ao substrato e inclui um primeiro aglutinante de polímero e partículas grandes de cerâmica, a camada média inclui uma primeira composição de fluoropolímero e filamentos inorgânicos, e a camada superior inclui uma segunda composição de fluoropolímero. Uma composição líquida de revestimento para um acabamento antiaderente inclui um fluoropolímero, um aglutinante de polímero e filamentos inorgânicos. Uma composição de filamentos inorgânicos está no intervalo de cerca de 1 a 40% em peso da composição líquida de revestimento.

## “ARTIGO DE ACABAMENTO ANTIADERENTE DE FLUOROPOLÍMERO E RESISTENTE A RISCOS”

### CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere aos artigos com acabamento antiaderente de fluoropolímero exibindo melhor resistência a riscos.

### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A tecnologia de formação de um revestimento antiaderente de fluoropolímero sobre um substrato, tal como o alumínio, para formar uma superfície de liberação para tais aplicações, como em utensílios de cozinha, tipicamente envolve o uso de pelo menos duas camadas sobre o substrato, um revestimento inferior normalmente denominado camada primária (*primer*) para aderir ao substrato, e uma camada superior para fornecer o revestimento antiaderente (acabamento).

[003] Tornou-se conhecido incorporar partículas relativamente grandes de partículas inorgânicas, não-metálicas na camada primária para aumentar a resistência à abrasão do acabamento antiaderente. A patente EP 0724915 de Bignami descreve a utilização de cristobalita, que é um mineral  $\text{SiO}_2$  com uma dureza Moh de 6,5 (corresponde a uma dureza Knoop de 820), na camada primária. As patentes US 6.291.054, de Thomas *et al.*, e US 6.761.964, de Tannenbaum, descrevem a utilização de partículas grandes de cerâmica, de preferência, com uma dureza Knoop de pelo menos 1200, na camada primária.

[004] Além da resistência à abrasão, é desejável melhorar a resistência a arranhões de acabamentos antiaderentes. No pedido de patente US 2004/0261932 de Buffard *et al.*, pequenas partículas de cerâmica inferiores a 4  $\mu\text{m}$  de diâmetro com um formato “quase-esférico” são utilizadas na camada primária de um acabamento antiaderente em uma tentativa de melhorar a resistência a riscos e à abrasão.

[005] Outros têm sugerido, incluindo outros tipos de partículas, tal

como filamentos (*whiskers*), melhorar o desempenho dos acabamentos antiaderentes. Por exemplo, os filamentos de materiais têm sido utilizados em camadas primárias de sistemas de revestimento antiaderente para melhorar a aderência dos revestimentos superiores subsequentes. A patente US 5.560.978 de Leech descreve um sistema de duas camadas com uma camada de base (isto é, camada primária) que inclui uma resina aglutinante de alta temperatura e um pó filamentoso, por exemplo, um pó de níquel filamentoso, para formar um material do tipo esponjoso com uma superfície áspera e uma estrutura interna contendo canais integrados. A vantagem de criar este material do tipo esponja com uma superfície áspera é permitir que um revestimento superior de fluoropolímero seja ancorado no mesmo e, assim, melhorar a aderência do revestimento superior ao revestimento de base.

[006] Alternativamente, os materiais de filamentos têm sido utilizados em revestimentos superiores de acabamentos antiaderentes para melhorar a resistência ao desgaste. Na patente JP 3.471.562 (B2) de Maeda *et al.*, os filamentos de hexatitanato de potássio são utilizados no revestimento superior de fluoropolímero de sistemas de um revestimento e de dois revestimentos para melhorar a resistência ao desgaste e a riscos da superfície antiaderente. Os revestimentos de Maeda incluem ainda os pigmentos esférico de cerâmica (ou seja, esferas de vidro contendo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para melhorar a resistência à abrasão.

#### **Descrição Resumida Da Invenção**

[007] Em um primeiro aspecto, a presente invenção está relacionada a um artigo que inclui um acabamento antiaderente resistente a riscos aderido a um substrato. O acabamento antiaderente resistente a riscos inclui uma camada primária, uma camada intermediária e uma camada de revestimento superior. A camada primária adere ao substrato e inclui um primeiro aglutinante de polímero e partículas grandes de cerâmica, a camada

intermediária inclui uma primeira composição de fluoropolímero e filamentos inorgânicos, e a camada de revestimento superior inclui uma segunda composição de fluoropolímero.

[008] Em um segundo aspecto, a presente invenção está relacionada a uma composição líquida de revestimento para um acabamento antiaderente que inclui um fluoropolímero, um aglutinante de polímero e filamentos inorgânicos. A composição de filamentos inorgânicos está em um intervalo de cerca de 1 a 40% em peso da composição líquida de revestimento.

#### **DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[009] Em um primeiro aspecto, um artigo inclui um acabamento antiaderente resistente a riscos aderido a um substrato. O acabamento antiaderente resistente a riscos inclui uma camada primária, uma camada intermediária e uma camada de revestimento superior. A camada primária é aderida ao substrato e inclui um primeiro aglutinante de polímero e partículas grandes de cerâmica, a camada intermediária inclui uma primeira composição de fluoropolímero e filamentos inorgânicos, e a camada de revestimento superior inclui uma segunda composição de fluoropolímero.

[010] Em uma realização do primeiro aspecto, os filamentos inorgânicos incluem o carbeto de silício. Em uma outra realização do primeiro aspecto, os filamentos inorgânicos possuem uma relação de aspecto de fibra de pelo menos 3,3. Em ainda outra realização do primeiro aspecto, os filamentos inorgânicos tem um diâmetro no intervalo de cerca de 0,45 a 3  $\mu\text{m}$ . Em ainda outra realização do primeiro aspecto, os filamentos inorgânicos têm um comprimento no intervalo de cerca de 5 a 80  $\mu\text{m}$ .

[011] Em uma realização adicional do primeiro aspecto, uma composição da camada intermediária inclui os filamentos inorgânicos no intervalo de 0 a 55% em peso em um filme seco. De preferência, os filamentos inorgânicos em um filme seco estão em um intervalo de 0 a 35% em peso. De

maior preferência, os filamentos inorgânicos em um filme seco estão em um intervalo de 2,2 a 27,7% em peso, de preferência ainda, um intervalo de 5,2 a 19,3% em peso e, de maior preferência um intervalo de 6,3 a 14,0% em peso do peso de filme seco total. Ainda, em outra realização mais do primeiro aspecto, as partículas grandes de cerâmica incluem o carbeto de silício.

[012] Em ainda outra realização do primeiro aspecto, a camada intermediária ainda inclui um segundo aglutinante de polímero. Em uma realização mais específica, uma composição da camada intermediária inclui o segundo aglutinante de polímero no intervalo de cerca de 1 a 20% em peso em um filme seco. Em outra realização mais específica, o segundo aglutinante de polímero inclui a poliamida imida.

[013] Em ainda outra realização do primeiro aspecto, a camada primária inclui uma terceira composição de fluoropolímero. Ainda em outra realização do primeiro aspecto, as partículas grandes de cerâmica possuem um tamanho médio de partícula no intervalo de cerca de 10 a 50 µm.

[014] Em um segundo aspecto, uma composição líquida de revestimento para um acabamento antiaderente inclui um fluoropolímero, um aglutinante de polímero e filamentos inorgânicos. Uma composição dos filamentos inorgânicos está em um intervalo de 0 a 40% em peso da composição líquida de revestimento.

[015] Foi verificado que uma melhora inesperada no desempenho da resistência a riscos é obtida em um sistema de acabamento antiaderente de três camadas com a combinação de partículas grandes de cerâmica na camada primária e filamentos inorgânicos na camada intermediária. A melhora combinada na resistência a riscos, juntamente com o bom desempenho da resistência à abrasão é maior do que o esperado com base nas contribuições individuais dos filamentos inorgânicos na camada intermediária e as partículas grandes de cerâmica na camada primária. Conforme utilizado na presente

invenção, o termo “resistência à abrasão” se refere à capacidade de um sistema de acabamento antiaderente em resistir às forças de abrasão que resultam em um desgaste de um volume do sistema de revestimento que entra em contato com as forças de abrasão. A aplicação repetida das forças de abrasão pode levar a uma grave perda da espessura do sistema de revestimento. Conforme utilizado na presente invenção, o termo “resistência a riscos” se refere à capacidade de um sistema de acabamento antiaderente em resistir à deformação plástica do sistema de revestimento que entra em contato com uma força de arranhão. A deformação plástica de uma força de arranhão resulta na perda de volume do sistema de revestimento.

[016] Com relação aos filamentos inorgânicos na camada intermediária, o material do qual as partículas são produzidas é um ou mais materiais dos materiais do tipo fibra de cerâmica ou metálica que são inertes em relação aos outros componentes do sistema de acabamento antiaderente e termicamente estável na sua temperatura de cozimento eventual, que funde o fluoropolímero. Os filamentos inorgânicos são insolúveis em água de modo que eles normalmente são uniformemente dispersos, mas não dissolvidos em meio aquoso ou orgânico no qual o fluoropolímero é disperso. Os filamentos inorgânicos possuem, de preferência, um diâmetro médio de partícula (nominal) no intervalo de cerca de 0,45 a 3  $\mu\text{m}$ , e um comprimento médio (nominal) no intervalo de cerca de 5 a 80  $\mu\text{m}$ .

[017] Os filamentos inorgânicos normalmente possuem uma relação de aspecto de fibra superior a 3,3. Por “relação de aspecto de fibra” entende-se uma relação do comprimento ou dimensão da fibra (eixo principal do comprimento) de um filamento para o diâmetro de menor dimensão (largura). A relação de aspecto de fibra é um meio de quantificar um formato de partícula, e pode ser utilizada para diferenciar a forma da fibra do filamento de outras morfologias da partícula (por exemplo, esferas, placas ou a forma irregular das

partículas grandes de cerâmica descritas abaixo).

[018] Os filamentos inorgânicos podem ser caracterizados por seu módulo elástico medido em gigapascals (GPa). Os exemplos de filamentos inorgânicos com um alto módulo elástico que são úteis para melhorar a resistência a riscos em um sistema de acabamento antiaderente incluem os óxidos inorgânicos, carbonetos, boretos e nitretos, metais, tais como o aço inoxidável e suas combinações. Os preferidos são os óxidos inorgânicos, nitretos, boretos e carbonetos de zircônio, tântalo, titânio, tungstênio, boro, alumínio e berílio. Os valores típicos dos módulos elásticos para as composições preferidas são: nitreto de silício (310 GPa), aço inoxidável (180 a 200 GPa), alumina (428 GPa), carboneto de boro (483 GPa), carbeto de silício (480 GPa). Os filamentos inorgânicos também podem ser considerados como óxidos, nitretos, boretos ou carbonetos de um elemento metálico. Os filamentos inorgânicos podem ser partículas de uma cerâmica simples ou metal, ou uma mistura de filamentos de diferentes cerâmica ou metais. Um filamento inorgânico preferido é o SiC. Outro filamento preferido inorgânico é Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[019] Com relação ao fluoropolímero, a seguinte descrição se aplica às composições de fluoropolímero que podem estar presentes na camada primária, na camada intermediária e na camada de revestimento superior. O fluoropolímero é uma resina de fluorocarbono. O fluoropolímero pode ser o fluoropolímero fabricado não fundido com uma viscosidade de deformação em fusão de pelo menos  $1 \times 10^7$  Pa.s. Uma realização é o politetrafluoretileno (PTFE) com uma viscosidade de deformação em fusão de pelo menos  $1 \times 10^7$  Pa.s a 380° C com a maior estabilidade térmica entre o fluoropolímero. Tal PTFE fabricado não fundido também pode conter uma pequena quantidade do modificador de comonômero que melhora a capacidade de formação de filme durante o cozimento (fusão), tal como a perfluoroolefina, nomeadamente o hexafluoropropileno (HFP) ou perfluoro (alquil vinil) éter, principalmente em que

o grupo alquila contém de 1 a 5 átomos de carbono, com perfluoro (propil vinil éter) (PPVE), sendo preferido. A quantidade de tal modificador será insuficiente para conferir a capacidade de fabricação em fusão ao PTFE, sendo geralmente não superior a 0,5% em mol. O PTFE, também para simplificar, pode possuir uma única viscosidade de deformação em fusão, geralmente, pelo menos, de  $1 \times 10^8$  Pa.s, mas uma mistura de PTFE possuindo diferentes viscosidades pode ser utilizada para formar o componente antiaderente.

[020] O fluoropolímero também pode ser o fluoropolímero fabricado em fusão, combinado (misto) com o PTFE, ou em seu lugar. Os exemplos de tais fluoropolímeros fabricados em fusão incluem os copolímeros de TFE e pelo menos um monômero copolimerizável fluorado (comonômero) presente no polímero em uma quantidade suficiente para reduzir o ponto de fusão do copolímero substancialmente inferior ao do homopolímero TFE, politetrafluoretileno (PTFE), por exemplo, a uma temperatura de fusão não superior a 315° C. Os comonômeros preferidos com TFE incluem os monômeros perfluorados tal como as perfluoroolefinas possuindo de 3 a 6 átomos de carbono e perfluoro (alquil vinil éteres) (PAVE), em que o grupo alquila contém de 1 a 5 átomos de carbono, especialmente, de 1 a 3 átomos de carbono. Os comonômeros especialmente preferidos incluem o hexafluoropropileno (HFP), perfluoro (etil vinil éter) (PEVE), perfluoro (propil vinil éter) (PPVE) e perfluoro (metil vinil éter) (PMVE). Os copolímeros de TFE preferidos incluem o FEP (copolímero de TFE/ HFP), PFA (copolímero de TFE/ PAVE), TFE/ PSF/ PAVE em que PAVE é PEVE e/ou PPVE e MFA (TFE/ PMVE/ PAVE em que o grupo alquila de PAVE possui, pelo menos, dois átomos de carbono). O peso molecular dos copolímeros de tetrafluoroetileno fabricados em fusão não é importante, exceto que ele é suficiente para ser formador de filme e ser capaz de sustentar uma forma moldada de forma a ter integridade na aplicação da camada inferior. Normalmente, a viscosidade de fusão será de pelo menos  $1 \times 10^2$  Pa.s, e pode

variar até cerca de  $60 - 100 \times 10^3$  Pa.s, determinado a 372º C, de acordo com a norma ASTM D-1238.

[021] Uma composição de fluoropolímero preferida é uma mistura de fluoropolímero fabricado não fundido com, por exemplo, uma viscosidade de deformação em fusão no intervalo de  $1 \times 10^7$  a  $1 \times 10^{11}$  Pa.s e fluoropolímero fabricado em fusão com, por exemplo, uma viscosidade no intervalo de  $1 \times 10^3$  a  $1 \times 10^5$  Pa.s.

[022] A composição de fluoropolímero é selecionada nas camadas primárias e superior (isto é, camada intermediária e camada de revestimento superior), de modo a ser suficientemente compatível entre si para realizar a adesão intercamadas no cozimento quando o fluoropolímero está presente nas camadas adjacentes. A composição de fluoropolímero de cada camada individual pode ser uma mistura de um ou mais fluoropolímeros. Em algumas realizações, cada camada (isto é, camada primária, intermediária e de revestimento superior) inclui uma composição de fluoropolímero, enquanto que em outras realizações, apenas uma ou duas destas camadas inclui uma composição de fluoropolímero. Em algumas realizações, a composição de fluoropolímero em dois ou até três camadas é a mesma, enquanto que em outras realizações, cada camada contendo uma composição de fluoropolímero possui uma composição diferente de fluoropolímero.

[023] O componente de fluoropolímero está, em geral, comercialmente disponível como uma dispersão do polímero em água, que é a forma preferida para as composições primária, intermediária e de revestimento superior utilizadas na presente invenção para facilitar a aplicação e aceitabilidade ambiental. Por “dispersão” entende-se que as partículas da resina de fluoropolímero são de tamanho coloidal e estavelmente dispersas em meio aquoso, de modo que a sedimentação das partículas não ocorre no momento em que a dispersão será utilizada. Isto é conseguido devido ao pequeno

tamanho das partículas de fluoropolímero, tipicamente da ordem de menos de 0,5 µm, além do uso do tensoativo na dispersão aquosa pelo fabricante da dispersão. Tais dispersões podem ser obtidas diretamente pelo processo conhecido como polimerização da dispersão aquosa, opcionalmente seguido da concentração e/ou adição posterior do tensoativo.

[024] Outra forma líquida do fluoropolímero ser utilizados para formar uma das camadas descritas acima é a dispersão de fluoropolímero em um líquido orgânico. Isso é particularmente útil quando o fluoropolímero é o pó micronizado de PTFE, que é um PTFE de baixo peso molecular que possui fluidez na fusão. O pó micronizado de PTFE também pode ser utilizado na forma de uma dispersão aquosa. As dispersões aquosas do fluoropolímero descrito acima podem incluir o líquido orgânico miscível.

[025] Com relação ao componente de partículas grandes de cerâmica, a cerâmica a partir da qual as partículas são produzidas é um ou mais materiais do tipo excipiente inorgânico, não metálico que são inertes em relação aos outros componentes da composição e termicamente estáveis à temperatura de cozimento eventual, que funde o fluoropolímero. As partículas grandes de cerâmica são insolúveis em água tal que, normalmente, são uniformemente dispersas, mas não dissolvidas em meio aquoso ou orgânico no qual o fluoropolímero é disperso. As partículas grandes de cerâmica, de preferência, possuem um tamanho médio de partícula de pelo menos cerca de 10 µm, mas não superior a cerca de 50 µm.

[026] As partículas grandes de cerâmica, de preferência, possuem uma dureza Knoop de pelo menos 1.200 e, de maior preferência, de pelo menos 1.500. A dureza Knoop é uma escala para descrever a resistência de um material à reentrância ou arranhões. As partículas de cerâmica grande geram resistência à abrasão ao revestimento antiaderente, desviando as forças abrasivas aplicadas na superfície do revestimento.

[027] As partículas grandes de cerâmica possuem, tipicamente, uma relação de aspecto superior a 1,5, o que denota alguma irregularidade na forma, mas de preferência, não superior a 2,5 para não ser do tipo placa. Por “relação de aspecto” de uma partícula grande de cerâmica entende-se uma relação do maior diâmetro ou dimensão (maior eixo ou comprimento) de uma partícula à maior distância da menor dimensão (altura), medida perpendicularmente ao maior diâmetro de uma partícula, conforme mostrado na Figura 1 da patente US 6.291.054. A relação de aspecto é um meio de quantificar um formato de partícula.

[028] Os exemplos de endurecedores filme de excipientes inorgânicos incluem os óxidos inorgânicos, carbonetos, boretos e nitretos com uma dureza Knoop de pelo menos 1.200. São preferidos os óxidos inorgânicos, nitretos, boretos e carbonetos de zircônio, tântalo, titânio, tungstênio, boro, alumínio e berílio. Particularmente preferidos são o carbeto de silício e o óxido de alumínio. Os valores típicos de dureza Knoop para as composições inorgânicas preferidas são: zircônia (1.200); nitreto de alumínio (1.225), óxido de berílio (1.300), nitreto de zircônio (1.510); boreto de zircônio (1.560); nitreto de titânio (1.770), carboneto de tântalo (1.800); carboneto de tungstênio (1.880), alumina (2.025), carboneto de zircônio (2.150), carboneto de titânio (2.470), carbeto de silício (2.500); boreto de alumínio (2.500); boreto de titânio (2.850). A cerâmica também pode ser considerada como um óxido, nitreto, boreto ou carboneto de um elemento metálico. As partículas grandes de cerâmica podem ser partículas de cerâmica simples ou uma mistura de partículas de cerâmicas diferentes. Uma partícula grande de cerâmica preferida é o SiC. Outra partícula grande de cerâmica preferida é o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[029] Os componentes adicionais podem estar presentes no revestimento antiaderente utilizado na presente invenção. Por exemplo, uma ou mais camadas podem conter pequenas partículas endurecedoras de filme

inorgânicas, ou seja, endurecedor de filme inorgânico com um tamanho médio de partícula inferior a 5 µm, de preferência, inferior a cerca de 3 µm, e de maior preferência, inferior a cerca de 1 µm. A identidade do endurecedor de filme inorgânico de tamanho de partícula pequeno pode ser a mesma para as partículas grandes de cerâmica, exceto que as partículas grandes e pequenas não possuem a mesma identidade de partícula. A presença de pequenas partículas do endurecedor de filme inorgânico tende a não aumentar a resistência à abrasão do revestimento antiaderente obtida a partir da composição utilizada na presente invenção, mas não aumenta a dureza do revestimento e, portanto, pode continuar a melhorar a sua resistência a riscos.

[030] O acabamento antiaderente pode ainda conter um promotor de adesão. Um promotor de adesão é um material normalmente presente na camada primária para aderir a camada primária ao substrato não revestido, tal como o material de metal, vidro ou cerâmico. Devido à sua propriedade antiaderente, o fluoropolímero na camada primária não se adere ao substrato não revestido e, portanto, não apresenta a função de promotor de adesão. O fluoropolímero presente na camada intermediária e camada de revestimento superior também não é um promotor de adesão, apesar disto, este fluoropolímero irá aderir uma camada a uma camada adjacente que contém fluoropolímero durante o processo de cozimento, isto é, para fornecer a adesão intercamadas. Uma pequena quantidade do promotor de adesão pode estar presente na composição da camada intermediária utilizada na presente invenção para obter a adesão intercamadas quando a camada primária sobre a qual a composição da camada intermediária é revestida não contém fluoropolímero. Dado que a presença do promotor de aderência da camada formada a partir de tal composição tende (a) a depreciar a propriedade antiaderente da superfície exposta de tal camada e (b) aumentar a dificuldade na aplicação por pulverização da composição na forma de uma dispersão aquosa, a quantidade

do promotor de adesão deve ser a menor possível. De preferência, a quantidade de promotor de adesão presentes na composição, se houver, não é superior a cerca de 8% em peso, de maior preferência, não superior a cerca de 5% em peso, com base no peso do fluoropolímero na camada intermediária. A composição também pode ser substancialmente livre de promotor de adesão, ou seja, contendo menos de 2% em peso, de preferência, menos de 1,5% em peso e, de maior preferência, menos de 1% em peso do promotor de adesão, estes pesos sendo com base no peso do fluoropolímero na composição.

[031] O promotor de adesão, geralmente não contém flúor. Os promotores de adesão típicos são aqueles utilizados em camadas primária, tais como sílica coloidal e/ou polímeros termicamente estáveis, geralmente denominados aglutinantes de polímero. Embora o aglutinante de polímero geralmente não contenha flúor, ele se adere ao fluoropolímero, bem como ao substrato no qual a camada primária é aplicada. Na presente invenção, o promotor de adesão promove a aderência intercamadas, especialmente quando a camada primária, embora contendo aglutinante de polímero, não contém fluoropolímero. Os aglutinantes de polímeros preferidos são aqueles que são solúveis ou dissolvidos em água ou uma mistura de água e solvente orgânico para o aglutinante, cujo solvente é miscível em água. Esta solubilidade auxilia na mistura do aglutinante com o componente de fluoropolímero na forma de dispersão aquosa.

[032] Um exemplo do componente aglutinante é o sal de ácido poliâmico, que se converte em poliamidaimida (PAI) no cozimento da composição. Este aglutinante é preferido porque, na forma totalmente imidizada obtida pelo cozimento do sal de ácido poliâmico, este aglutinante tem uma temperatura de serviço contínuo superior a 250º C. O sal de ácido poliâmico está geralmente disponível como ácido poliâmico com uma viscosidade inerente de pelo menos 0,1 conforme medido como uma solução de 0,5% em peso de N,N-

dimetilacetamida a 30° C. Ele é dissolvido em um agente coalescente, tal como a N-metilpirrolidona, e um agente de redução de viscosidade, tal como o álcool furfúlico e reagido com amina terciária, de preferência, a trietilamina, para formar o sal, que é solúvel em água, conforme descrito com mais detalhes na patente US 4.014.834 (Concannon). O meio de reação resultante contendo o sal do ácido poliâmico pode ser misturado com a dispersão aquosa de fluoropolímero, e porque o agente de coalescência e o agente redutor de viscosidade são miscíveis em água, a mistura produz uma composição de revestimento uniforme. A mistura pode ser obtida pela simples mistura dos líquidos juntos sem o uso de agitação em excesso, de modo a evitar a coagulação da dispersão aquosa de fluoropolímero. Os exemplos de outros aglutinantes adequados para uso com a presente invenção incluem a poliimida (PI), sulfeto de polifenileno (PPS), poliéster sulfona (PES), poliarileno etercetona, poliéterimida, e poli(1,4(2,6-dimetilfenil) óxido) comumente conhecido como óxido de polifenileno (PPO). Todas estas resinas são termicamente estáveis a uma temperatura de pelo menos 140° C. A polietersulfona é um polímero amorfo com uma temperatura de uso contínuo (estabilidade térmica) de até 190° C e temperatura de transição vítreia de 220° C. A poliamidaimida é termicamente estável em temperaturas de pelo menos 250° C e funde em temperaturas de pelo menos 290° C. O sulfeto de polifenileno funde a 285° C. As poliarilenoéter cetonas são termicamente estáveis em temperaturas de pelo menos 250° C e fundem em temperaturas de pelo menos 300° C.

[033] Para simplificar, apenas um aglutinante de polímero pode ser utilizado para formar o componente promotor de adesão, se houver, da camada intermediária. No entanto, vários aglutinantes de polímeros também são contemplados para a utilização na presente invenção. Isto é particularmente verdadeiro para a utilização do aglutinante de polímero na camada primária. Os aglutinantes de polímeros preferidos são pelo menos um polímero selecionado

a partir do grupo que consiste em PAI, PES e PPS. Esta preferência se aplica ao aglutinante de polímero utilizado na camada primária e média, se o promotor de adesão estiver presente na camada intermediária.

[034] O revestimento antiaderente da presente invenção pode conter outros materiais excipientes com um valor de dureza Knoop inferior a 1.200 em uma ou mais camadas que compõem o revestimento antiaderente. Os excipientes adicionais apropriados incluem os flocos de vidro, esferas de vidro, fibra de vidro, silicato de alumínio ou zircônio, mica, flocos de metal, fibra de metal, pó cerâmico fino, dióxido de silício, sulfato de bário, talco, etc, que possam ser utilizados na camada primária, camada intermediária e/ou camada de revestimento superior. O revestimento antiaderente também pode conter pigmento, cuja quantidade dependerá da cor desejada e do pigmento específico a ser utilizado.

[035] Cada uma das camadas do revestimento antiaderente da presente invenção pode ser aplicada sequencialmente ao substrato por meios convencionais, de preferência, na forma de um meio líquido e, de maior preferência, onde o líquido do meio compreende a água e a composição a ser aplicada ao substrato é uma dispersão aquosa. A camada primária pode ser qualquer uma das camadas primárias descritas no estado da técnica, normalmente contendo o promotor de adesão, tal conforme descrito acima, e o fluoropolímero como os ingredientes essenciais. Diversos aglutinantes de polímeros podem ser utilizados na camada primária, especialmente quando certas propriedades de uso final são desejadas, tais como a flexibilidade, dureza ou a proteção contra a corrosão. As combinações mais comuns incluem PAI/PES, PAI/PPS, PAI/PPS/PES PES/PPS. O promotor de adesão, na camada primária também pode incluir uma combinação de diferentes promotores de adesão, por exemplo, de sílica coloidal e aglutinante de polímero.

[036] A camada primária contém o promotor de adesão e os

promotores de adesão, descritos acima como possivelmente sendo utilizado na camada intermediária, podem ser utilizados na camada primária. Os promotores de adesão preferidos utilizados na camada primária incluem pelo menos um PAI, PES e PPS. As partículas grandes de cerâmica (tamanho médio de pelo menos 10 µm) utilizadas na camada primária estão presentes em uma quantidade eficaz para aumentar a resistência à abrasão do revestimento antiaderente. Normalmente, isso exigirá a presença de pelo menos 3% em peso das partículas grandes de cerâmica na camada primária, com base no peso total da camada primária (base de sólidos secos). A camada primária também pode conter até 60% em peso das partículas grandes de cerâmica, com base no peso da camada primária (base de sólidos secos). A camada primária também pode conter o endurecedor de filme inorgânico com um tamanho médio de partícula inferior a 5 µm, conforme descrito acima. O uso de um fluoropolímero na camada primária é preferível, mas não é necessário para a prática da presente invenção. Assim, a camada primária pode ser substancialmente livre de fluoropolímero, ou seja, irá conter menos de 10% em peso de fluoropolímero, de preferência, menos de 5% em peso de fluoropolímero, com base no peso de sólidos na composição da camada primária. A referência aos pesos sólidos se refere na presente invenção ao peso após o cozimento.

[037] Em geral, o fluoropolímero compreende de 10 a 45% em peso da camada primária, quando presentes na camada primária, pelo menos 70% em peso da camada de média, e pelo menos 90% em peso da camada de revestimento superior. Todas estas percentagens em peso estão baseadas nos sólidos.

[038] Em uma realização, uma composição de revestimento líquido para a camada intermediária pode incluir uma composição de fluoropolímero, um aglutinante de polímero e filamentos inorgânicos. A quantidade de filamentos inorgânicos nesta composição de revestimento pode

ser selecionada para otimizar o desempenho de resistência a riscos do acabamento antiaderente. Em algumas realizações, uma pequena quantidade de filamentos inorgânicos pode ser suficiente para conferir uma melhor resistência a riscos do sistema de acabamento antiaderente, enquanto que em outras realizações, mais filamentos inorgânicos podem ser utilizados. Uma quantidade ideal de filamentos inorgânicos para uso em um sistema de acabamento antiaderente também pode depender das dimensões físicas dos filamentos. Um limite pode ser atingido em que a adição de filamentos inorgânicos à composição de revestimento líquido pode afetar negativamente as propriedades reológicas da composição líquida de revestimento, e em alguns casos, fazer a composição líquida de revestimento formar um gel. No caso de uma composição geleificada, a aplicação da composição para formar um revestimento uniforme pode revelar-se difícil utilizando os métodos conhecidos de revestimento líquido. Em uma realização, a composição líquida de revestimento contém de cerca de 0 a 40% em peso de filamentos inorgânicos.

[039] As aplicações de pulverização e de rolo que formam cada camada são os métodos de aplicação mais convenientes, dependendo do substrato a ser revestido com a camada primária. Outros métodos de revestimento bem conhecidos, incluindo o revestimento por imersão e por bobinas são adequados. A camada intermediária pode ser aplicada pelos métodos convencionais sobre a camada primária antes da sua secagem. No entanto, quando as composições da camada primária e média são dispersões aquosas, a composição da camada intermediária pode ser aplicada na camada primária, de preferência, após a secagem ao toque. O mesmo é verdadeiro para a aplicação da camada de revestimento superior na camada intermediária. A composição de revestimento superior pode ser qualquer uma das composições de fluoropolímero de revestimento superior publicadas. Quando a camada primária é produzida através da aplicação da composição da camada primária

de um solvente orgânico, e a camada intermediária é aplicada a partir de um meio aquoso, a camada primária deve ser seca de modo que todo o solvente incompatível com a água seja removido antes da aplicação na camada intermediária. As propriedades de aderência da camada primária ao substrato e aderência intercamadas irão se manifestar após a secagem e o cozimento da camada intermediária juntamente com a secagem e o cozimento da camada primária e de revestimento superior para formar o acabamento antiaderente sobre o substrato.

[040] A estrutura em camadas composta resultante pode ser cozida para fundir todos os revestimentos ao mesmo tempo, para formar um acabamento antiaderente sobre o substrato. Quando o fluoropolímero é o PTFE, uma temperatura de cozimento rápida e elevada é preferível, por exemplo, por 5 minutos em uma temperatura a partir de 800° F (427° C) e elevando para 815° F (435° C). Quando o fluoropolímero na camada primária ou média é uma mistura de PTFE e FEP, por exemplo, de 5 a 70% em peso de PTFE e de 50 a 30% em peso de FEP, a temperatura de cozimento pode ser reduzida para 780° F (415° C), elevando para 800° F (427° C) em 3 minutos (tempo de cozimento total).

[041] O substrato revestido resultante possui, de preferência, uma camada primária que não é superior a 0,8 mils (20 µm) de espessura, de maior preferência, de 0,4 a 0,8 mils (10 a 20 µm) de espessura. De preferência, a camada intermediária é mais espessa do que a camada primária e é, de maior preferência, pelo menos 50% mais espessa. De preferência, a camada intermediária é de 0,6 a 1,2 mils (15 a 30 µm) e a camada de revestimento superior é de 0,2 a 0,5 mils (5 a 12 µm) de espessura. A espessura das camadas que contêm grandes partículas cerâmicas é medida pelo princípio da corrente de Foucault (ASTM B244) após o cozimento. Os valores da corrente de Foucault refletem uma média de valores pelo substrato, incluindo a altura da partícula grande e a profundidade dos vales entre as partículas. Este método é ainda

descrito nos Métodos de Teste aplicados à constituição das camadas de revestimento em um substrato na formação do revestimento antiaderente. A espessura da camada primária também pode ser medida no revestimento antiaderente cozido ao seccionar o substrato revestido, por exemplo, a frigideira, e medir a espessura a partir de uma micrografia obtida por um microscópio eletrônico de varredura (SEM). Ao utilizar o SEM, uma distinção pode ser feita entre a altura das partículas grandes e a profundidade do vale entre as partículas. Os valores SEM que informam a espessura da camada primária na depressão entre as partículas são de cerca de 50% dos valores da corrente de *eddy* relatados.

[042] O substrato utilizado na presente invenção pode ser um metal ou uma cerâmica, os exemplos dos quais incluem o alumínio, alumínio anodizado, aço laminado a frio, aço inox, esmalte, vidro e PyroCeram. Esses materiais podem formar todo o substrato ou, no caso de materiais compostos, apenas a superfície do substrato.

[043] O substrato pode ser liso, ou seja, ter um perfil de superfície inferior a 50 micropolegadas ( $1,25 \mu\text{m}$ ) conforme medido por um modelo de teste de superfície RT 60 feito pela Alpa Co. de Milão, Itália, e precisa ser limpo. Para o PyroCeram e alguns vidros, melhores resultados são obtidos pela ativação da superfície do substrato, tal como por um ataque químico leve, que não é visível a olho nu, ou seja, a superfície é ainda lisa. O substrato também pode ser quimicamente tratado com um agente de adesão, tal como uma camada de névoa de sal ácido poliâmico, conforme descrito na patente US 5.079.073 de Tannenbaum.

[044] Os produtos com acabamentos antiaderente da presente invenção incluem panelas, assadeiras, panelas de arroz e seus encaixes, cântaros, chapas de ferro única, transportadores, rampas, superfícies de rolo, lâminas cortantes, etc.

## MÉTODOS DE TESTE

### TESTE DE ABRASÃO DA PATA DE TIGRE MECÂNICA (TESTE DE ABRASÃO MTP)

[045] Um substrato revestido é avaliado quanto a resistência à abrasão pelo movimento de rotação contínuo de três pontas de caneta esferográfica ponderadas sobre a superfície do substrato revestido, enquanto o substrato é aquecido e oscilou para trás e para frente sobre uma mesa de agitação. O equipamento de teste utilizado para realizar o Teste de Abrasão MTP é apresentado e descrito nas Figuras 1, 2 e 3 da patente US 6.761.964.

[046] Na operação, um teste da panela com um substrato de alumínio revestido é lavado com detergente suave para remover qualquer sujeira ou óleo. O teste da panela é colocado sobre uma chapa quente com o auxílio de uma haste de centralização removível temporariamente instalada em um eixo central. A haste de centralização age como um fio de prumo para a colocação da panela sobre uma superfície da placa quente depois do qual a haste é removida. A panela de teste é submetida à ação de uma cabeça de pata de tigre. A cabeça de pata de tigre é um disco com canais para a inserção de três recargas de caneta esferográfica que estão livres de danos antes do uso. Para cada teste, três novas recargas de caneta são instaladas nos canais da cabeça de pata de tigre de modo que cada recarga se estende para baixo 3/4 polegada (1,9 cm) da parte inferior de um disco giratório. A cabeça da pata de tigre é conectada a um eixo flutuante, que se estende para baixo do disco guia ligado ao eixo motor. O peso da cabeça da pata de tigre e do eixo flutuante é regulado. No equipamento ilustrado na patente US 6.761.964, o peso é de cerca de 400 g. O peso combinado do eixo flutuante e das lavadoras (todas de cerca de 115 g), a cabeça da pata de tigre (cerca de 279 g), e as pontas da caneta esferográfica (cerca de 10 g) totaliza 404 g. O peso de contrapeso também totaliza cerca de 400 g.

[047] A placa de aquecimento é ativada e o substrato teste (panela de teste) é aquecido a uma temperatura de 400° F +/- 10° F (204° C +/- 6° C).

Quando a panela atinge a temperatura de teste, conforme determinado pela medida da temperatura de infravermelho na superfície do substrato, as recargas da caneta são rebaixadas sobre a panela e o equipamento é ativado para iniciar a oscilação da mesa de agitação e a rotação da cabeça da pata de tigre. Desta forma, o equipamento de teste gira as canetas contra e ao redor da superfície do substrato revestido. A velocidade de rotação da cabeça da pata de tigre é controlada em 30 rotações por minuto. A velocidade da mesa de agitação é controlada por 30 oscilações por minuto para frente e para trás. Um contador registra o número de ciclos completos. Um temporizador conta cada período de 15 minutos de rotação da pata de tigre em uma determinada direção. Os dados são registrados em intervalos de 15 minutos. A rotação da cabeça da pata de tigre é revertida após cada período de 15 minutos. Periodicamente, as pontas de recarga da caneta são inspecionadas para acúmulo de revestimento. O acúmulo de revestimento é removido quando necessário.

[048] A falha do revestimento sobre o substrato (panela teste) é monitorada pela observação dos caminhos de formato oval, que evoluem a medida que as pontas de recargas da caneta penetram através do revestimento para atingir o substrato de metal exposto. Ao aquecer o substrato, o tempo até a falha é acelerado. Assim, quanto maior o tempo até a falha, maior a durabilidade do revestimento antiaderente.

[049] No final de cada ciclo de 15 minutos, a panela é avaliada de acordo com a seguinte classificação numérica MTP:

10	--	Panela Nova
9	--	Ranhuras no revestimento
8	--	Primeiro corte no metal (para substratos lisos) Rugosidade da superfície (para substratos jateados)
7	--	Linhos no metal (fora e/ou dentro)
6	--	Oval começando fora

5 -- Oval completo

#### **TESTE DE ARRANHÃO Do UTENSÍLIO MECÂNICO (MUST)**

[050] O objetivo do MUST é quantificar a resistência ao corte e a riscos de um revestimento de PTFE reforçado. Neste teste, o revestimento é aplicado em um recipiente, panela, pote, chapa de cozimento, etc, produzido de aço inoxidável ou alumínio. A superfície do revestimento é arranhada repetidamente com uma ponta (por exemplo, um refil de caneta esferográfica) em um trajeto linear até que o substrato seja alcançado, indicando o ponto final do teste. O número de ciclos para o ponto final é contado e utilizado para avaliar a resistência a riscos. Assim, quanto mais duro e mais resistente a riscos for um revestimento, maior será o número de ciclos.

[051] Uma máquina SBAR modificada é utilizada para realizar o teste MUST substituindo o elemento abrasivo por uma cabeça para riscar que detém a ponta. Esta cabeça para arranhar pode ser um refil de caneta Paper Mate 91534 com uma esfera de carboneto de tungstênio de 1,0 mm; tal como recomendado pelo British Standard Specification for Cookware BS 7069:1988.

[052] A barra possui um peso de 630 g, e pode ainda ser carregada para aumentar o rigor do teste ou ser descarregada para diminuir o rigor do teste ser o mesmo for muito rígido. A temperatura do recipiente é de 200º C, ajustando a potência de uma placa quente utilizada para aquecer o recipiente. Nesses Exemplos, a barra é utilizada sem carga extra. O MUST é realizado cinco vezes em cada panela teste e um novo refil de caneta é utilizado para cada teste de arranhão. As arranhadas são realizadas no meio da panela com uma separação de 1 cm entre cada teste. Assim, para uma panela de 24 cm, os quatro testes podem ser de 10,0 cm, 11,0 cm, 12,0 cm, 13,0 cm e 14,0 cm de um lado da borda da panela.

#### **ESPESSURA Do FILME SECO (DFT)**

[053] A espessura da camada cozida é medida com um

instrumento de espessura do filme, por exemplo, Fisherscope, com base no princípio da corrente de Foucault (norma ASTM B244). Devido à presença de partículas grandes de revestimentos, a determinação da espessura é realizada em cupons colocados na panela teste. Para preparar os cupons, um cupom é anexado à panela teste e dois pontos adjacentes são colados antes da aplicação do revestimento. A camada primária é aplicada e uma fita é removida para expor o substrato de metal exposto da panela teste sobre a qual um segundo cupom é colocado. A camada intermediária é posteriormente aplicada e a segunda fita é removida para expor novamente o substrato de metal exposto sobre o qual um terceiro cupom é aplicado. A medida do primeiro cupom fornece a espessura total dos três revestimentos - primária, intermediária e de revestimento superior. A medida do segundo cupom fornece a espessura da camada intermediária e da camada de revestimento superior. A medida do terceiro cupom fornece a espessura da camada de revestimento superior. Os valores individuais para a espessura da camada primária e a espessura da camada intermediária são calculados a partir das diferenças na espessura dos três cupons. A espessura da camada primária é determinada subtraindo o valor da espessura do segundo cupom a partir do primeiro cupom. A espessura da camada intermediária é determinada subtraindo a espessura do terceiro cupom a partir do segundo cupom.

#### FLUOROPOLÍMERO

[054] Dispersão PTFE: a dispersão do fluoropolímero PTFE da DuPont com um teor de sólidos de 59 a 61% em peso e RDPS de 200 a 240 nm. A dispersão do fluoropolímero PTFE grau 30 está disponível pela DuPont Company, Wilmington, DE.

[055] Dispersão FEP: a dispersão do fluoropolímero TFE/HFP com um teor de sólidos de 54,5 a 56,5% em peso e RDPS de 160 a 220 nm, a resina possuindo um teor HFP de 9,3 a 12,4% em peso e uma taxa de fluxo de

fusão de 11,8 a 21,3 g/ 10 min medida a 372º C pelo método da norma ASTM D-1238 modificado conforme descrito na patente US 4.380.618.

[056] Dispersão PFA: a dispersão de fluoropolímero PFA da DuPont com um teor de sólidos de 58 a 62% em peso e RDPS de 180 a 220 nm, a resina possuindo um teor de PPVE de 2,9 a 3,6% em peso e uma velocidade de fluxo de fusão de 1 a 3 g/ 10 min medida a 372º C pelo método da norma ASTM D-1238 modificado conforme descrito na patente US 4.380.618. A dispersão de fluoropolímero PFA grau 335 está disponível pela DuPont, Wilmington, DE.

#### **AGLUTINANTE DE POLÍMERO**

[057] PAI é Torlon® AI-10 de poli (amida imida) (polímeros da Solvay Advanced), uma resina sólida (que pode ser revertida ao sal poliâmico) contendo de 3 a 5% de NMP residual.

[058] O sal do ácido poliâmico está geralmente disponível como ácido poliâmico com uma viscosidade inherente de pelo menos 0,1 conforme medido como uma solução de 0,5% em peso em N,N-dimetilacetamida a 30º C. Ele é dissolvido em um agente coalescente, tal como a N-metil-pirrolidona, e em um agente redutor de viscosidade, tal como o álcool furfurílico, e reagido com uma amina terciária, de preferência, a trietil amina para formar o sal que é solúvel em água, conforme descrito com mais detalhes na patente US 4.014.834 (Concannon).

#### **CARBETO DE SILÍCIO (PARTÍCULAS GRANDES DE CERÂMICA)**

[059] As partículas de carbeto de silício são fornecidas pela Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Munique, Alemanha.

P 600 = 21,6 ± 1,5 µm tamanho médio de partícula  $d_{s50}$

P 400 = 31,4 ± 1,5 µm tamanho médio de partícula  $d_{s50}$

P 320 = 43,1 ± 1,5 µm tamanho médio de partícula  $d_{s50}$

[060] O tamanho médio de partícula é medido pela sedimentação

utilizando FEPA-Padrão-43-GB 1984R 1993 resp. ISO 6344 de acordo com as informações prestadas pelo fornecedor.

**CARBETO DE SILÍCIO (FILAMENTOS INORGÂNICOS)**

[061] A fase beta (cúbica) dos filamentos de carbeto de silício, 99% (base metálica) são fornecidos pela Alfa Aesar (Johnson Matthey Co., Ward Hill, MA).

[062] Diâmetro – típico de 1 a 3  $\mu\text{m}$  (nominal)

[063] Comprimento – típico de 50 a 60  $\mu\text{m}$  (nominal).

**ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

[064] O óxido de alumínio (pequenas partículas) é fornecido pela Aluminum Corporation of America - Grau SG A-16 com um tamanho médio de partícula de 0,35 a 0,50  $\mu\text{m}$ .

**EXEMPLOS**

**EXEMPLO 1**

[065] O Exemplo 1 demonstra que a melhora inesperada na resistência a riscos é obtida em um sistema de acabamento antiaderente de 3 revestimentos com a combinação de partículas grandes de cerâmica na camada primária e filamentos inorgânicos na camada intermediária. A combinação da melhor resistência a riscos e do bom desempenho de resistência à abrasão é maior do que o esperado com base nas contribuições individuais de cada componente.

[066] Um representante do sistema antiaderente de três revestimentos da presente invenção é pulverizado sobre as panelas teste de alumínio liso que foram tratadas com lavagem para remover gorduras, mas não foram tornadas mecanicamente ásperas. As composições da dispersão aquosa da camada primária, camada intermediária e camada de revestimento superior estão listadas nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente. A camada primária é pulverizada e seca. A camada intermediária é pulverizada sobre a camada

primária seca, enquanto a camada de revestimento superior é aplicada molhada sobre a camada intermediária. O sistema de três revestimentos é curado por cozimento a 430º C. A espessura típica do filme seco (DFT) da camada primária varia de cerca de 10 a 20 µm, o DFT da camada intermediária é de cerca de 20 µm, a espessura de revestimento superior está em um intervalo de cerca de 5 a 12 µm.

**TABELA 1**

**COMPOSIÇÃO LÍQUIDA DA CAMADA PRIMÁRIA**

Ingrediente	P-I (g)	P-II (g)
Água	39,53	39,53
Álcool furfurílico	2,63	2,63
Tensoativo de alquiletóxi não iônico	0,14	0,14
Óxido de alumínio (40% de dispersão de sólidos)	16,79	16,79
Pigmento de negro de fumo (27% de dispersão de sólidos)	0,73	0,73
Pigmento Ultramarine blue (52,3% de dispersão de sólidos)	1,41	1,41
PAI (28,2% de dispersão de sólidos)	17,35	17,35
PTFE (60,0% de dispersão de sólidos)	4,88	4,88
FEP (55% de sólidos em dispersão aquosa)	3,56	3,56
Polissilicato Ludox AM (30% de dispersão de sólidos)	2,63	2,63
SiC P600	6,80	0
SiCP320	3,40	0
Tensoativo Surfynol 440	0,15	0,15

**TABELA 2**

**COMPOSIÇÃO LÍQUIDA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA**

Ingrediente	M-I (g)	M-II (g)
PTFE (60,0% de dispersão de sólidos)	51,80	51,80

Ingrediente	M-I (g)	M-II (g)
Água	7,6	7,6
Mica Iriodin 153 da Merck	0,63	0,63
Óxido de alumínio (40% de dispersão de sólidos)	5,19	5,19
Pigmento Ultramarine blue (52,3% de dispersão de sólidos)	0,44	0,44
Pigmento de negro de fumo (27,0% de dispersão de sólidos)	4,71	4,71
Resina acrílica (40% de dispersão de sólidos)	13,49	13,49
Trietanolamina	5,63	5,63
Octoato de cério	0,55	0,55
Ácido oleico	1,15	1,15
Butilcarbitol	1,46	1,46
Hidrocarboneto Solvesso 100	1,82	1,82
Filamentos de SiC	2,12	0
PAI (28,2% de dispersão de sólidos)	3,41	3,41

**TABELA 3****COMPOSIÇÃO LÍQUIDA DE REVESTIMENTO SUPERIOR**

Ingrediente	(g)
PTFE (60,0% de dispersão de sólidos)	63,51
Água	8,93
PFA (60,0% de dispersão de sólidos)	3,34
Mica Iriodin 153 da Merck	0,40
Octoato de cério	0,59
Ácido oleico	1,25
Butilcarbitol	1,57
Trietanolamina	6,04

Ingrediente	(g)
Hidrocarboneto Solvesso 100	1,97
Resina acrílica (40% de dispersão de sólidos)	12,40

[067] Quatro sistemas de acabamento antiaderente de 3 revestimentos diferentes são produzidos utilizando as combinações de camadas primárias, com (P-I) e sem (P-II) partículas grandes de cerâmica, e camadas médias com (M-I) e sem (M-II) filamentos inorgânicos. O revestimento superior é o mesmo em todos os casos. Todos os itens são testados no MUST. A composição de filme seco da camada intermediária M-I contendo filamentos de carbeto de silício é listada na Tabela 4.

**TABELA 4**

**COMPOSIÇÃO SECA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA M-I**

Ingrediente	Porcentagem em peso
PTFE	81,43
Mica Iridin 153 da Merck	1,57
Óxido de alumínio	5,15
Pigmento Ultramarine blue	0,56
Pigmento de negro de fumo	3,66
Filamentos de SiC	5,24
PAI	2,39
Total	100

[068] A tabela 5 mostra um resumo dos resultados para quatro sistemas diferentes (A-D). Todas as amostras foram pulverizadas em condições semelhantes e apresentaram valores DFT comparáveis. Os resultados são normalizados para um total de 40 µm DFT para os sistemas de revestimento de três camadas.

**TABELA 5**

<b>Sistema de revestimento</b>	<b>Camada Primária</b>	<b>Camada intermediária</b>	<b>Ciclos de MUST</b>	<b>Classificação de MTP (180 min)</b>
A	P-II	M-II	59	5
B	P-II	M-I	56	5
C	P-I	M-II	66	9
D	P-I	M-I	79	9

[069] Um sistema de revestimento A não possui partículas de carbeto de silício na camada primária nem filamentos de carbeto de silício na camada intermediária. No teste de resistência a riscos MUST, ele dura 59 ciclos, e a resistência à abrasão MTP é de 5 minutos após um teste de 180 minutos. A adição de filamentos de carbeto de silício sozinho na camada intermediária (sistema B) não impactou significativamente o desempenho sob qualquer resistência a riscos ou resistência à abrasão. Por outro lado, a adição de partículas de carbeto de silício na camada primária melhora o desempenho a riscos e à abrasão (sistema C), em que o sistema de revestimento apresenta algumas melhorias nos testes de arranhões, resistindo em 66 ciclos sob MUST, e uma melhora significativa no teste de abrasão, com uma classificação MTP de 9.

[070] O sistema D contém partículas de carbeto de silício na camada primária e filamentos de carbeto de silício na camada intermediária. A combinação desses dois fatores resulta em uma melhora significativa do desempenho de resistência a riscos a 79 ciclos sob MUST, junto com uma grande melhora na resistência à abrasão (classificação MTP de 9). Esta melhora na resistência a arranhões não teria sido prevista a partir das contribuições separadas dos filamentos inorgânicos na camada intermediária (sistema B) e

das grandes partículas de cerâmica na camada primária (sistema C). Embora não esteja restrito a esta teoria, acredita-se pelos Depositantes que existe uma interação entre as partículas na camada primária e filamentos na camada intermediária que resulta no aumento da propriedade de resistência a riscos do revestimento. Essa melhora pode ser explicada pela estrutura de revestimento obtida. As partículas grandes na camada primária estão fortemente ancoradas ao substrato pela camada primária, enquanto os filamentos na camada intermediária formam uma rede ao redor das partículas grandes. Quando uma ferramenta de arranhão é utilizada contra a superfície do revestimento do sistema de acabamento de três camadas, a força de arranhão é distribuída pelos filamentos em múltiplos componentes de menor força que são então transmitidos para as partículas grandes e, portanto, para o substrato. Por conseguinte, a estrutura de revestimento é capaz de dissipar efetivamente a força na matriz do revestimento, reduzindo os danos de superfície que poderiam ocorrer se a força não fosse dissipada.

### **EXEMPLO 2**

[071] O Exemplo 2 mostra a mudança na resistência a riscos de um sistema de acabamento antiaderente de três camadas quando a quantidade de filamentos inorgânicos incluídos na camada intermediária é variada.

[072] Um sistema antiaderente de três camadas representativo da presente invenção é pulverizado sobre as panelas teste de alumínio liso que foram tratadas por lavagem, para remover gorduras, mas não foi tornada mecanicamente áspera. A composição da dispersão aquosa da camada primária (P-III) é listada na Tabela 6. Neste caso, três diferentes tamanhos de partículas de carbeto de silício são utilizados. Cinco camadas médias diferentes foram preparadas com base na formulação listada na Tabela 2 e alterando o teor dos filamentos de carbeto de silício em um intervalo de 0 a 20% em peso do peso total da formulação molhada. A camada primária é pulverizada e seca. A camada

intermediária é pulverizada sobre a camada primária seca, enquanto a camada de revestimento superior é aplicada molhada sobre a camada intermediária. O sistema de três camadas é curado pelo cozimento a 430º C. As espessuras típicas do filme seco (DFT) da camada primária varia de cerca de 10 a 20 µm, a camada intermediária DFT é de cerca de 20 µm, enquanto a espessura do revestimento superior está em um intervalo de cerca de 5 a 12 µm.

**TABELA 6**

**COMPOSIÇÃO P-III DA CAMADA PRIMÁRIA**

Ingrediente	Porcentagem em peso
Água	39,53
Álcool furfurílico	2,63
Tensoativo de alquiletóxi não iônico	0,14
Óxido de alumínio (40% de dispersão de sólidos)	16,79
Pigmento de negro de fumo (27% de dispersão de sólidos)	0,73
Pigmento Ultramarine blue (52,3% de dispersão de sólidos)	1,41
PAI (28,2% de dispersão de sólidos)	17,35
PTFE (60,0% de dispersão de sólidos)	4,88
FEP (55% de sólidos em dispersão aquosa)	3,56
Polissilicato Ludox AM (30% de dispersão de sólidos)	2,63
SiC P600	3,40
SiC P400	3,40
SiC P320	3,40
Tensoativo Surfynol 440	0,15
Total	100

[073] O teste MUST (por exemplo, mostrando a resistência a riscos) é aplicado nas amostras da panela teste revestida que são pulverizadas em condições similares e mostraram valores comparáveis ao DFT. Para os sistemas de revestimento contendo mais do que 0 a menos do que 40% em peso

de filamentos de SiC (no peso da composição líquida total da camada intermediária), o desempenho do ciclo MUST demonstra melhora na resistência a riscos. É preferível que os sistemas de revestimento tenham filamentos superiores a 0 a inferiores a 20% em peso de SiC; de maior preferência, de 1 a menos de 15% em peso de filamentos de SiC, de maior preferência, ainda, filamentos de 2,5 a 10% em peso de SiC para um melhor desempenho do ciclo MUST. É preferível para os sistemas de revestimento possuir de 3 a 7% em peso de filamentos de SiC para o melhor desempenho do MUST melhorado (ou seja, ótima resistência a riscos).

[074] Portanto, por exemplo, para um sistema de acabamento antiaderente de três camadas, acredita-se que a resistência a riscos ideal será obtida quando a camada intermediária tiver no intervalo de cerca de 3 a 7% em peso de filamentos de SiC na composição do líquido. Pode-se esperar que para um determinado sistema de acabamento antiaderente, a resistência a riscos pode ser otimizada, ajustando o teor de filamentos inorgânicos da camada intermediária com base no tamanho e na carga de partículas grandes de cerâmica na camada primária. Portanto, acredita-se que um intervalo ideal de filamentos inorgânicos na camada intermediária irá variar dependendo da composição da camada primária, bem como das morfologias de ambos os filamentos inorgânicos e as partículas grandes de cerâmica.

[075] Observe que nem todas as atividades descritas acima, na descrição geral ou nos exemplos são necessárias, que uma parte de uma atividade específica pode não ser necessária, e uma ou mais das atividades podem ser realizadas além daquelas descritas. Ainda mais, na ordem em que são enumeradas não são necessariamente a ordem em que elas são realizadas. Depois de ler este relatório descritivo, os técnicos no assunto serão capazes de determinar quais atividades podem ser utilizadas para suas necessidades específicas e desejos.

[076] No relatório descritivo anterior, a presente invenção foi descrita com referência à realização específica. No entanto, um dos técnicos no assunto considera que uma ou mais modificações ou a uma ou mais outras alterações podem ser realizadas sem se afastar do âmbito da presente invenção, tal conforme apresentado nas reivindicações abaixo. Assim, o relatório descritivo e as figuras devem ser considerados como ilustrativos ao invés de um sentido restritivo e qualquer e todas essas modificações e outras mudanças pretendem estar incluídas no âmbito da presente invenção.

[077] Qualquer um ou mais benefícios, uma ou mais outras vantagens, uma ou mais soluções para um ou mais problemas, ou qualquer combinação destes foi descrito acima no que diz respeito a uma ou mais realizações específicas. No entanto, o(s) benefício(s), vantagem(ns), solução(ões) de problema(s), ou qualquer/ quaisquer outro(s) elemento(s) que possa(m) causar qualquer benefício, vantagem ou solução ocorrem ou se tornam mais pronunciados, não devendo ser interpretados como uma característica crítica, necessária ou essencial ou elemento de uma ou todas as reivindicações.

[078] Deve ser considerado que certas características da presente invenção que são, para maior clareza, descritas acima e abaixo no contexto das realizações distintas, também podem ser fornecidas em combinação em uma única realização. Por outro lado, várias características da presente invenção que são, por brevidade, descritas no contexto de uma única realização, também podem ser fornecidas em separado ou em qualquer sub-combinação. Além disso, a referência aos valores declarados nos intervalos inclui todos e cada valor dentro desse intervalo.

### **REIVINDICAÇÕES**

1. ARTIGO DE ACABAMENTO ANTIADERENTE DE FLUOROPOLÍMERO E RESISTENTE A RISCOS, caracterizado por compreender um acabamento antiaderente resistente a riscos aderido a um substrato, em que o acabamento antiaderente resistente a riscos compreende uma camada primária, uma camada intermediária e uma camada de revestimento superior, em que:

a camada primária adere ao substrato e compreende (i) um primeiro aglutinante de polímero selecionado a partir de um ou mais dentre sal de ácido poliâmico, poliamidaimida (PAI), poliimida (PI), sulfeto de polifenileno (PPS), poliéster sulfona (PES), poliarileno etercetona, poliéterimida e óxido de polifenileno (PPO); e (ii) partículas grandes de cerâmica tendo um tamanho de partícula médio no intervalo de 10 a 50  $\mu\text{m}$  e uma relação de aspecto de 1,5 a 2,5;

a camada intermediária compreende uma primeira composição de fluoropolímero e filamentos inorgânicos tendo uma relação de aspecto de fibra de pelo menos 3,3;

a camada de revestimento superior compreende uma segunda composição de fluoropolímero.

2. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos filamentos inorgânicos compreenderem carbeto de silício.

3. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos filamentos inorgânicos possuírem um diâmetro no intervalo de 0,45 a 3  $\mu\text{m}$ .

4. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos filamentos inorgânicos possuírem um comprimento no intervalo de 5 a 80  $\mu\text{m}$ .

5. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uma composição da camada intermediária compreender filamentos inorgânicos

no intervalo de 0 a 55% em peso em um filme seco.

6. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas partículas grandes de cerâmica compreenderem carbeto de silício.

7. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela camada intermediária ainda compreender um segundo aglutinante de polímero.

8. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por uma composição da camada intermediária compreender o segundo aglutinante de polímero no intervalo de 1 a 20% em peso em um filme seco.

9. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo segundo aglutinante de polímero compreender poliamida imida.

10. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela camada primária ainda compreender uma terceira composição de fluoropolímero.