



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 392**

51 Int. Cl.:
B05D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02715251 .1**

96 Fecha de presentación : **28.03.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1377393**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2004**

54 Título: **Revestimientos no pegajosos de fluoropolímeros.**

30 Prioridad: **02.04.2001 US 280894 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2011

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

72 Inventor/es: **Tannenbaum, Harvey, P.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 392 T3

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

Revestimientos no pegajosos de fluoropolímeros

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento no pegajoso de fluoropolímero y a sustratos revestidos con composiciones de ese tipo.

Descripción de la técnica relacionada

10 La EP 1 016 466 A2 describe composiciones de revestimiento no pegajoso y su aplicación a sustratos para producir revestimientos no pegajosos muy resistentes a la abrasión. En la realización de múltiples capas (capa inferior de fluoropolímero mas una capa superior de fluoropolímero), la capa inferior contiene grandes partículas cerámicas que se extienden desde la capa inferior para telegrafiar su presencia a través del espesor de la capa superior, formando por ello puntos de desviación en la superficie de la capa superior. El dispositivo logra su gran resistencia a la abrasión por estos puntos de desviación que funcionan desviando la fuerza de abrasión fuera del revestimiento. El Ejemplo 3 describe la disposición preferida del revestimiento no pegajoso que consiste en una capa de imprimación, una capa intermedia y una capa de cobertura, en donde las grandes partículas cerámicas son proporcionadas por la capa de imprimación. Los espesores de la capa son 15-20/15/5-10 micrómetros respectivamente. El 8,3% del peso total de partículas SiC en la composición de imprimación "húmeda" se corresponde con el 27,4% en peso de SiC en la composición seca en estufa. El Ejemplo 4 repite el Ejemplo 3, pero reemplaza el 8,3% en peso (base húmeda) de partículas de SiC por partículas de SiC de diferente tamaño de partícula, que muestra en la Fig. 3 que a medida que el tamaño de partícula se incrementa desde 3 a 20 micrómetros así lo hace la resistencia a la abrasión. El Ejemplo 5 muestra el efecto sobre la resistencia a la abrasión de la cantidad de SiC al mismo gran tamaño o grandes tamaños de partículas en la composición de imprimación. Las cantidades de 1% en peso, 3% en peso, 6% en peso y 8,3% en peso (base húmeda) de SiC se corresponden con 4,3% en peso, 12% en peso, 21% en peso y 27% en peso, respectivamente, basadas en el peso después de la cocción de la composición de imprimación. Como se muestra en la Fig. 4, los revestimientos en los que la imprimación contenía 6% en peso y 8,3% en peso de SiC (21% en peso y 27% en peso, base seca en estufa) mostraba mucha mejor resistencia a la abrasión que los revestimientos que contenían menores cantidades de SiC. La capa de imprimación puede contener también endurecedor de película inorgánico de pequeñas partículas pero, preferiblemente, al menos el 30% en peso de tal endurecedor es de partículas cerámicas grandes.

30 Aunque el revestimiento no pegajoso de múltiples capas de la EP 1 016 466 destaca en resistencia a la abrasión, siempre está presente el deseo de tener disponibles revestimientos no pegajosos incluso mejores. El problema con el que se enfrenta la presente invención era cómo proporcionar un revestimiento no pegajoso con excelente propiedad de no pegajosidad incluso después de ser sometido a abrasión, sin sacrificar la característica de gran resistencia a la abrasión de la EP 1 016 466. Antes, lograr gran resistencia a la abrasión de los revestimientos no pegajosos significaba un sacrificio de la propiedad de no pegajosidad.

Breve resumen de la invención

40 La presente invención resuelve este problema proporcionando un revestimiento no pegajoso dinámico en el que la superficie del revestimiento no pegajoso se adapta en respuesta a la fuerza de abrasión, más que desgastarse como sería el caso si el revestimiento fuera estático. Así, la superficie expuesta del revestimiento es renovable in situ para proporcionar una propiedad no pegajosa ideal excelente. La adaptación del revestimiento no pegajoso se observa a simple vista por la superficie no característica lisa original que forma un tipo ondulado. Esta adaptación se observa además en el corte transversal microscópica de la capa de cobertura del revestimiento que llega a engranarse por medios mecánicos con la capa intermedia del revestimiento después de aplicar una fuerza de abrasión al revestimiento.

45 Así, la presente invención puede describirse como un sustrato que tiene un revestimiento no pegajoso sobre él sometido a cocción, comprendiendo dicho revestimiento no pegajoso

(a) una capa de imprimación adherida a dicho sustrato, conteniendo dicha capa de imprimación un fluoropolímero, un aglutinante de polímero y un endurecedor de película inorgánico, incluyendo dicho endurecedor de película inorgánico pequeñas partículas cerámicas y grandes partículas cerámicas fundamentalmente encapsuladas por dicha capa de imprimación y ancladas en dicho lugar,

50 (b) una capa intermedia adherida a dicha capa de imprimación, extendiéndose las partículas grandes encapsuladas en dicha capa de imprimación hasta dicha capa intermedia, conteniendo dicha capa intermedia un fluoropolímero, y

(c) una capa de cobertura que contiene un fluoropolímero adherido a dicha capa intermedia, caracterizada porque dichas grandes partículas cerámicas constituyen 5% en peso a 20% en peso de dicha capa de imprimación y al menos uno de:

(i) dicha capa intermedia que contiene al menos 8% en peso de partículas de endurecedor de película inorgánica completamente contenida dentro de dicha capa intermedia en dicho revestimiento no pegajoso sometido a cocción, y

5 (ii) dicha capa intermedia que es más gruesa que dicha capa de imprimación en dicho revestimiento no pegajoso sometido a cocción;

10 por lo que el anclaje de dichas grandes partículas por dicha capa de imprimación y el refuerzo de dicha capa intermedia cooperan trasladando la fuerza de abrasión aplicada a dicha capa de cobertura en ajuste mecánico entre dicha capa de cobertura y la capa intermedia más que desgastando dicha capa de cobertura, por lo que dicha capa de cobertura permanece disponible en dicho revestimiento no pegajoso para continuar proporcionando la propiedad no pegajosa a dicho revestimiento después de aplicar dicha fuerza de abrasión.

15 La capa de cobertura aplicada originalmente a la capa intermedia en la formación de revestimiento no pegajoso forma una interfaz lisa pero adherente entre las capas. En ajuste mecánico entre la capa de cobertura y la capa intermedia resultante de la fuerza de abrasión incluye penetración de la capa de cobertura en la capa intermedia. Esta relación de entrelazado ayuda a retener la capa de cobertura en el revestimiento. La reordenación de la capa de cobertura se ve mejor cuando el revestimiento se somete a la fuerza de abrasión aplicada por el Ensayo de Abrasión MTP descrito más adelante en este documento, ensayo que incluye someter el revestimiento a una abrasión oscilante aleatoria controlada. En la zona de tal abrasión, la superficie sin forma definida lisa de la capa de cobertura se transforma con el aspecto de una forma ondulada, que es único para revestimientos no pegajosos, que incluye la novedad sobre la de la EP 1 016 466 A2. Los revestimientos no pegajosos hasta ahora diferentes a los de la Patente Europea muestra una mediocre evaluación MTP después de menos de 150 min de ser sometida al Ensayo de Abrasión MTP. Los revestimientos de la presente invención (y de la Patente Europea) muestran excelentes valoraciones después de al menos 240 min en el Ensayo de Abrasión MTP, preferiblemente después de al menos 420 min. Como se describe más adelante en esta memoria, el ensayo de cocción acelerado ATP revela la superior resistencia a la abrasión incluso en los revestimientos de la patente europea.

25 En una realización de la presente invención, el revestimiento no pegajoso cuenta con la presencia de grandes partículas cerámicas que están presentes en la capa de imprimación como lo hace la EP 1 016 466, pero ni mucho menos la cantidad óptima descrita en la Patente Europea, junto con un mayor efecto de refuerzo aplicado por la capa intermedia. Preferiblemente, la capa de imprimación contiene 5 a 20% en peso de dichas grandes partículas cerámicas. La capa de imprimación ancla las grandes partículas cerámicas dentro del revestimiento, y este anclaje es reforzado por la capa intermedia. La cantidad relativamente pequeña de grandes partículas cerámicas traslada a un mayor espaciado entre ellas en sus posiciones ancladas. Estas grandes partículas cerámicas ancladas resisten la fuerza de abrasión aplicada a la capa de cobertura, es decir, desvían tal fuerza lejos del revestimiento. Al mismo tiempo, estas partículas ancladas resisten el flujo de la capa de cobertura en la dirección de la fuerza de abrasión aplicada pasados los puntos de anclaje proporcionados por las grandes partículas cerámicas.

35 Cuando la capa intermedia contiene endurecedor de película inorgánico, preferiblemente la capa intermedia contiene al menos 8% en peso de dicho endurecedor de película inorgánica. A pesar del mayor refuerzo de la capa intermedia de la presente invención, comparado con la capa intermedia en la patente europea, que contiene 5,4% en peso de alúmina (Tabla 8 de la EP 1 016 466 A2), basada en el peso sometido a cocción de la capa, la reordenación de la capa de cobertura originada por la fuerza de abrasión es trasladada a un movimiento de la capa de cobertura en la capa intermedia, en una relación intercalada. Esta junto con la protección de anclaje proporcionada por las grandes partículas cerámicas origina que la capa de cobertura resista el desgaste. Así, la capa de cobertura permanece presente en el revestimiento no pegajoso para continuar proporcionando la característica no pegajosa, incluso después de ser sometida a la abrasión.

45 Por sencillez y reflejar la principal aplicación del revestimiento no pegajoso de la presente invención, la propiedad no pegajosa del revestimiento se describirá generalmente en términos de deslizamiento de los alimentos. Los porcentajes en peso expresados en la presente memoria se basan en el peso sometido a cocción de la capa particular en cuestión a menos que se indique lo contrario; la cocción desaloja todos los materiales volátiles en la composición de revestimiento original, que no se considerarán por tanto para determinar tal porcentaje en peso.

50 Aunque la resistencia a la abrasión mejorada por un revestimiento no pegajoso se ha visto acompañada hasta ahora por un peor deslizamiento de alimentos, el revestimiento de la presente invención muestra tanto excelente resistencia a la abrasión como excelente deslizamiento de alimentos, incluso después de haber sido sometido a la abrasión. El Ejemplo 3 en este documento muestra un mejor deslizamiento de los alimentos del revestimiento de la presente invención después de la abrasión de la capa de cobertura.

55 En otra realización preferida de la presente invención, la capa intermedia es más gruesa que dicha capa de imprimación.

Todavía en otra realización preferida, la capa de imprimación es relativamente delgada, por ejemplo, no mayor que 14 micrómetros de espesor. Sin embargo, la capa de imprimación es capaz de encapsular las grandes partículas cerámicas y junto con la capa intermedia reforzada anclarlas firmemente en su lugar para resistir la fuerza de

abrasión. La combinación de la capa de imprimación delgada con la capa intermedia más gruesa, junto con el refuerzo de la capa intermedia, transmite el efecto de anclaje de las grandes partículas cerámicas de la capa de imprimación a la capa intermedia, permitiendo que la capa intermedia, a su vez, ancle la capa de cobertura. Preferiblemente, la combinación de las capas intermedia y de cobertura es al menos 200% el espesor de la capa de imprimación. Preferiblemente el espesor total del revestimiento es no mayor que 50 micrómetros.

Un revestimiento preferido de la presente invención puede ser descrito como un sustrato que tiene un revestimiento no pegajoso sometido a cocción sobre él, comprendiendo dicho revestimiento no pegajoso:

(a) una capa de imprimación adherida a dicho sustrato, conteniendo dicha capa de imprimación un fluoropolímero, un aglutinante de polímero y un endurecedor de película inorgánico, comprendiendo dicho endurecedor de película inorgánico grandes partículas cerámicas fundamentalmente encapsuladas por dicha capa de imprimación y ancladas en dicho lugar, conteniendo también dicha capa de imprimación partículas más pequeñas de endurecedor de película inorgánico contenido dentro del espesor de dicha capa de imprimación,

(b) una capa intermedia adherida a dicha capa de imprimación, extendiéndose las grandes partículas cerámicas encapsuladas en dicha capa de imprimación hasta dicha capa intermedia, conteniendo dicha capa intermedia un fluoropolímero, y

(c) una capa de cobertura que contiene un fluoropolímero adherido a dicha capa intermedia, caracterizada porque:

(i) dicha capa intermedia contiene al menos 8% en peso de partículas de endurecedor de película inorgánico completamente contenido dentro de dicha capa intermedia,

(ii) dicha capa intermedia es más gruesa que dicha capa de imprimación, y

(iii) dichas grandes partículas cerámicas no constituyen más del 20% en peso de dicha capa de imprimación.

Preferiblemente, dichas grandes partículas cerámicas comprenden menos del 30% en peso del peso total de endurecedor de película inorgánico en la capa de imprimación.

Todavía otra realización de la presente invención es el revestimiento preferido recién descrito que no requiere la presencia del endurecedor de película en la capa intermedia. La combinación de la cantidad relativamente pequeña de grandes partículas cerámicas en la imprimación junto con la presencia de la capa intermedia relativamente gruesa, preferiblemente al menos 50% más gruesa que la capa de imprimación, proporciona un revestimiento no pegajoso que muestra tanto excelente resistencia a la abrasión como carácter no pegajoso (deslizamiento de los alimentos).

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra en alzado frontal el aparato de ensayo de abrasión para realizar el Ensayo de Abrasión MTP sobre sustratos revestidos no pegajosos.

La Fig. 2 muestra el aparato de ensayo de abrasión de la Fig. 1 en alzado lateral.

La Fig. 3 es una imagen de un utensilio de cocina con un revestimiento no pegajoso colocado dentro del aparato de ensayo de abrasión de la Fig. 1, que muestra el patrón de abrasión obtenido para revestimientos no pegajosos convencionales.

La Fig. 4 es una imagen de un utensilio de cocina que contiene el revestimiento no pegajoso de la presente invención que muestra el patrón de abrasión, que incluye la formación de un patrón ondulado, obtenido usando el aparato de ensayo de abrasión de la Fig. 1.

La Fig. 5 es otra imagen del revestimiento no pegajoso de la EP 1016466 sobre un artículo de utensilio de cocina después de ser sometido al aparato de ensayo de abrasión de la Fig. 1.

Las Fig. 6A y 6B son fotomicrografías ampliadas 860 veces del corte transversal de un revestimiento no pegajoso de la presente invención.

Las Fig. 7A y 7B son fotomicrografías ampliadas 860 veces de una longitud diferente de corte transversal de un revestimiento no pegajoso de la presente invención.

La Fig. 8 es una fotomicrografía ampliada 860 veces del corte transversal de revestimiento no pegajoso de la presente invención después de que el revestimiento no pegajoso se ha sometido al aparato de ensayo de abrasión de la Fig. 1.

Detallada descripción de la invención

El fenómeno de la presente invención, excelente tanto en resistencia a la abrasión como al deslizamiento de los alimentos, puede comprenderse mejor con referencia a las Fig. 6A, 6B, 7A, 7B y 8. El corte transversal del revestimiento no pegajoso 50 adherido al sustrato 51 (después de secar en estufa) que se muestra en las Fig. 6A, 6B, 7A, y 7B revela la estructura interna del revestimiento. Para explicar en primer lugar la composición de las fotomicrografías, las Fig. 6A y 6B están en un espectro continuo del corte transversal, habiéndose cortado las fotomicrografías en los extremos 52 y mostradas como Figuras separadas, para ser capaces de mostrar una longitud mayor del corte transversal. Si los extremos 52 se reúnen, entonces se obtendría el espectro no cortado original. De forma similar las Fig. 7A y 7B son también un espectro continuo del corte transversal, pero de diferente longitud (a partir de un corte diferente del revestimiento 50), habiéndose cortado las fotomicrografías en los extremos 53. El sustrato 51 es una sección gruesa de aluminio con una superficie lisa a la que se adhiere el revestimiento 50. Debido a que la sección transversal del sustrato se fotografía "blanco", es invisible en la fotomicrografía. Por claridad, las fotomicrografías se han tratado superficialmente mediante la adición de una línea que representa la superficie lisa del sustrato a la que se adhiere el revestimiento 50. Esta línea se etiqueta como sustrato 51, comprendiéndose, sin embargo, que el actual sustrato tiene un espesor más de 100 veces el espesor del revestimiento. El sustrato revestido tiene una capa suprayacente 54 de resina epoxi que se añade después de la cocción del revestimiento para estabilizar el revestimiento cuando el sustrato revestido se sierra en dos cortes para revelar el corte transversal del revestimiento (y sustrato). Las líneas verticales rectas visibles en cada fotomicrografía son características no estructurales del revestimiento 50, pero son bordes de fotomicrografías montadas para formar los cortes transversales continuos mostrados.

Con respecto a la estructura interna del revestimiento 50 revelado en las fotomicrografías, la capa de imprimación 55 es la capa relativamente delgada adherida al sustrato 51 como se muestra en las Fig. 6A, 6B, 7A y 7B. Una capa intermedia relativamente gruesa 56 recubre y se adhiere a la capa de imprimación 55, y una capa de cobertura 57 recubre y se adhiere a la capa intermedia 55. La capa intermedia 55 es de aspecto claro en relación con el aspecto más oscuro de la capa intermedia 56. Tanto la capa de imprimación como la capa intermedia muestran un aspecto punteado, siendo esto de la presencia de pequeñas partículas de endurecedor de película inorgánico en cada capa. El aspecto de la capa de cobertura 57 se diferencia de la de las capas de imprimación e intermedia por no estar punteada, en virtud de que no está presente el endurecedor de película inorgánico en la capa de cobertura. La interfaz entre la capa intermedia 56 y la capa de cobertura 57 es lisa. Mientras la imprimación, la capa intermedia y la capa de cobertura se han denominado capas, debe comprenderse que cada capa de este tipo puede estar fabricada en múltiples capas, particularmente la capa intermedia relativamente gruesa, como puede requerirse en la aplicación en aerosol de la composición de la capa con el sustrato. Múltiples aplicaciones de la misma composición de capa para construir el espesor de capa deseado se integran después como una sola capa de esa composición particular después del secado y de la cocción.

Las Fig. 6A, 6B, 7A y 7B muestran, también, la presencia de grandes partículas cerámicas 58 en (encapsuladas por) la capa de imprimación 55 y se insertan en la capa intermedia gruesa 56. Mientras la capa de imprimación 55 es muy delgada en relación con el espesor de la capa intermedia 56, la capa de imprimación tiene regiones gruesas 59, que revela la estructura de la composición de la capa de imprimación alrededor de las grandes partículas 58, que junto con la encapsulación por la capa de imprimación, sirve para incrustar las grandes partículas en la capa de imprimación. Las grandes partículas cerámicas están separadas, formando pozos entre ellas, estando los pozos rellenos por la capa intermedia. La intrusión de las grandes partículas 58 en la capa intermedia 56 se acepta o completamente o casi completamente dentro del espesor de la capa intermedia, es decir, la presencia de alguna de las grandes partículas es apenas visible en la superficie de la capa de cobertura, y algunas no son visibles en absoluto. El aspecto de la capa de cobertura sometida a cocción a simple vista, es decir, mirando la parte llana de la capa de cobertura más que el corte transversal de la misma, es el de lisura y brillo.

La Fig. 8 muestra el efecto de abrasión del revestimiento 50 llevado a cabo por el Ensayo de Abrasión MTP. Como en el ejemplo de las Fig. 6A, 6B, 7A y 7B, el sustrato 51 está indicado como una línea sobre la cual se adhiere el revestimiento 50. El revestimiento 50 comprende la capa de imprimación 55, la capa intermedia 56 y la capa de cobertura 57 adheridas entre sí, estando la 58 de grandes partículas cerámicas del endurecedor de película inorgánica incrustada en y encapsulada por la capa de imprimación e insertándose en la capa intermedia relativamente gruesa. En vez de estar ordenada y secuencial como en el ejemplo de cuando el revestimiento se formaba como se muestra en las Fig. 6A, 6B, 7A y 7B, una parte 60 de la capa de cobertura se ha vuelto a reordenar por la abrasión que se extiende en el espesor de la capa intermedia. Por eso, en lugar de estar desgastándose por la fuerza de la abrasión, una parte de la capa superior llega a integrarse (ajustarse por medios mecánicos con) en la capa intermedia, continuando de ese modo por estar disponible para proporcionar la propiedad no pegajosa al revestimiento. Es evidente que este resultado se presenta a partir de los puntos de anclaje distanciados del revestimiento, en general, y de la capa de cobertura, en particular, que corresponde a la presencia de las grandes partículas cerámicas en el revestimiento y en la manera en la que están anclados. Los puntos de anclaje impiden que la capa de cobertura sea arrastrada por la fuerza de abrasión, lo que origina en cambio que la capa de cobertura se meta en la capa intermedia. Las grandes partículas cerámicas sirven también como puntos de desviación para la fuerza de abrasión, desviándolas fuera del revestimiento, aunque algunas de las grandes partículas cerámicas no son visibles en la superficie de la capa de cobertura. Sorprendentemente, sin embargo, menores puntos de

desviación proporcionan mayor resistencia a la abrasión, especialmente en condiciones de cocción.

Es evidente de la Fig. 8 que la abrasión repetida oscilante aplicada al revestimiento 50 mediante el Ensayo de Abrasión MTP reordena la capa de cobertura, más que simplemente retirarla. El resultado de esta reordenación se muestra en la Fig. 4 por el aspecto de patrón ondulado de la parte desgastada 70 del revestimiento no pegajoso 50, en contraste con el aspecto de la parte no desgastada 71. El arco sin forma definida 72 que se extiende a través de la parte sin forma definida desgastada 70 es todavía revestimiento no pegajoso y sin el desgaste a través del revestimiento que revela el sustrato subyacente. El arco 72 tiene un aspecto brillante debido a la luz reflejada por la fotografía con flash.

En la Fig. 5, el revestimiento no pegajoso 50 del Ejemplo 3 de la EP 1016466, ha desgastado la parte 73, cuando se somete al mismo Ensayo de Abrasión MTP, que no tiene el aspecto ondulado, y que se parece a la parte no desgastada 74 del revestimiento, excepto por mostrar el desgaste del Ensayo de Abrasión. Este resultado del aspecto del Ensayo de Abrasión MTP es característico de todos los revestimientos no pegajosos descritos en la patente europea hasta que el Ensayo desgasta realmente el revestimiento exponiendo el sustrato, incluso cuando se usaron partículas cerámicas más pequeñas o estaban presentes partículas cerámicas en menores cantidades.

Para los revestimientos mostrados en ambas Fig. 4 y 5, el tiempo del Ensayo de Abrasión MTP era de 420 min, y el hecho de que ningún revestimiento fuera atravesado, demuestra la excelente resistencia a la abrasión mostrada por ambos revestimientos. El excelente deslizamiento de los alimentos por el revestimiento de la presente invención se muestra en el Ejemplo 3 en el que el revestimiento de la presente invención muestra excelente comportamiento frente al deslizamiento de los alimentos después de 300.000 ciclos de abrasión, comparado con el revestimiento no pegajoso de la EP 1016466, que pierde su excelente deslizamiento de los alimentos a los 100.000 ciclos de abrasión.

Resina de fluoropolímero

El componente fluoropolímero de cada capa de la composición de revestimiento no pegajoso de esta invención es preferiblemente politetrafluoroetileno (PTFE) con una viscosidad en fusión de al menos 1×10^8 Pa·s a 380°C por sencillez al formular la composición y por el hecho de que el PTFE tiene la mayor estabilidad térmica entre los fluoropolímeros. Tal PTFE puede contener también una pequeña cantidad de modificador comonomero que mejora la capacidad para formar película durante la cocción (fusión), tal como perfluoroolefina, principalmente hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquilvinil)éter, principalmente en donde el grupo alquilo contiene 1 a 5 átomos de carbono, prefiriéndose el perfluoro(propilvinil)éter (PPVE). La cantidad de tal modificador será insuficiente para otorgar fabricabilidad en fusión para PTFE, siendo generalmente no mayor de 0,5% en moles. El PTFE, también por sencillez, puede tener una sola viscosidad en fusión pero una mezcla de varios PTFE con diferentes viscosidades en fusión pueden usarse para formar el componente fluoropolímero. El uso de un solo fluoropolímero en la composición, que es la situación preferida, quiere decir que el fluoropolímero tiene una sola identidad química y viscosidad en fusión.

Aunque se prefiere el PTFE, el componente fluoropolímero puede ser también fluoropolímero fabricable en fusión, o combinado (mezclado) con el PTFE o en lugar de él. Ejemplos de tales fluoropolímeros fabricables en fusión incluyen copolímeros de TFE y al menos el monómero copolimerizable fluorado (comonomero) presente en el polímero en cantidad suficiente para disminuir la temperatura de fusión del copolímero sustancialmente por debajo de la del homopolímero TFE, el politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, a una temperatura de fusión no mayor que 315°C. Comonomeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados tal como perfluoroolefinas que tiene 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquilvinil)éteres (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, especialmente 1-3 átomos de carbono. Comonomeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etilvinil)éter (PEVE), perfluoro(propilvinil)éter (PPVE) y perfluoro(metilvinil)éter (PMVE). Copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero TFE/HFP), PFA (copolímero TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en los que PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE en los que el grupo alquilo de PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno fabricables en fusión no es importante excepto que será suficiente para ser formador de película y capaz de mantener una forma moldeada de manera que tenga integridad en la aplicación de la imprimación. Típicamente, la viscosidad en fusión será al menos 1×10^2 Pa·s y puede llegar hasta $60-100 \times 10^3$ Pa·s determinada a 372°C de acuerdo con ASTM D-1238.

El componente fluoropolímero está, en general, comercialmente disponible como una dispersión del polímero en agua, que es la forma preferida de la composición de la invención por una fácil aplicación y aceptabilidad medioambiental. Por "dispersión" se pretende indicar que las partículas de fluoropolímeros se dispersan de forma estable en el medio acuoso, de manera que la decantación de las partículas no se produce en del tiempo en que la dispersión va a usarse; esto se logra por el pequeño tamaño de las partículas de fluoropolímero, típicamente del orden de 0,2 micrómetros, y el uso de tensioactivo en la dispersión acuosa por parte del fabricante de la dispersión. Tales dispersiones pueden obtenerse directamente por el procedimiento conocido como polimerización por dispersión, opcionalmente seguida de concentración y/o añadido adicional de tensioactivo.

Alternativamente, el componente fluoropolímero puede ser un fluoropolímero en polvo tal como micropolvo de PTFE. En cuyo caso, se usa típicamente un líquido orgánico para lograr una mezcla íntima de fluoropolímero y aglutinante de polímero. Puede escogerse el líquido orgánico porque el aglutinante se disuelva en ese líquido particular. Si el aglutinante no se disuelve en el líquido, entonces el aglutinante puede dividirse finamente y dispersarse con el fluoropolímero en el líquido. La composición de revestimiento resultante puede comprender fluoropolímero, dispersado en el líquido orgánico, y, aglutinante de polímero, dispersado en el líquido o disuelto para lograr la mezcla íntima deseada. Las características del líquido orgánico dependerán de la identidad del aglutinante de polímero y si se desea una solución o dispersión del mismo. Ejemplos de tales líquidos incluyen N-metilpirrolidona, butirolactona, disolventes aromáticos de alta temperatura de ebullición, alcoholes, y mezclas de los mismos, entre otros. La cantidad de líquido orgánico dependerá de las características de flujo deseadas de la particular operación de revestimiento.

Generalmente, el fluoropolímero comprenderá 10-45% en peso de la capa de imprimación y al menos 70% en peso de la capa intermedia, y al menos 90% en peso de la capa de cobertura.

Aglutinante de polímero

La composición de fluoropolímero usada para la capa de imprimación también contiene un aglutinante de polímero resistente al calor. El componente aglutinante está compuesto de polímero que es formador de película después de calentar hasta fusión y es también térmicamente estable. Este componente es bien conocido en aplicaciones de imprimación para acabados no pegajosos, por adherir a los sustratos la capa de imprimación que contiene fluoropolímero y por formar película dentro y como parte de una capa de imprimación. El fluoropolímero por sí mismo tiene poca o ninguna adherencia a un sustrato liso. El aglutinante no contiene generalmente flúor y todavía se adhiere al fluoropolímero. Los aglutinantes preferidos son los que son solubles o están disueltos en agua o en una mezcla de agua y disolvente orgánico del aglutinante, cuyo disolvente es miscible en agua. Esta solubilidad ayuda a mezclar el aglutinante con el componente de fluorocarbono en forma de dispersión acuosa.

Un ejemplo del componente aglutinante es sal de ácido poliámico que se transforma en poliamidimida (PAI) después de la cocción de la composición para formar la capa de imprimación. Este aglutinante se prefiere porque en la forma completamente imidizada obtenida por cocción de la sal de ácido poliámico, este aglutinante tiene una temperatura de servicio en continuo superior a 250°C. La sal de ácido poliámico está disponible generalmente como ácido poliámico con una viscosidad inherente de al menos 0,1 medida como una solución al 0,5% en peso de N,N-dimetilacetamida a 30°C. Se disuelve en un agente coalescente como N-metilpirrolidona, y en un agente reductor de la viscosidad, como alcohol furfúrico, y se hace reaccionar con amina terciaria, preferiblemente trietilamina, para formar la sal, que es soluble en agua, como se describe con mayor detalle en la patente de EE.UU. 4.014.834 (Concannon). El medio de reacción resultante que contiene la sal de ácido poliámico puede mezclarse entonces con la dispersión acuosa de fluoropolímero, y como el agente coalescente y el agente reductor de la viscosidad son miscibles en agua, la mezcla produce una composición de revestimiento uniforme. La mezcladura puede lograrse por el simple mezclado de los líquidos juntos sin usar excesiva agitación para evitar la coagulación de la dispersión acuosa de fluoropolímero. Otros aglutinantes que pueden usarse incluyen polietersulfona (PES) y sulfuro de polifenileno (PPS).

Si la composición de imprimación se aplica como un medio líquido, en donde el líquido es agua y/o disolvente orgánico, las propiedades de adherencia descritas antes manifestarán por sí mismas después de secar y estufar la capa de imprimación junto con la cocción de las próximas capas aplicadas de fluoropolímero para formar el revestimiento no pegajoso sobre el sustrato.

Por sencillez, puede usarse un sólo aglutinante para formar el componente aglutinante de la capa de imprimación usada en la presente invención. Sin embargo, también se contempla el uso en esta invención de múltiples aglutinantes, especialmente cuando se desean ciertas propiedades de uso final como flexibilidad, dureza, o protección contra la corrosión. Combinaciones normales incluyen PAI/PES, PAI/PPS y PES/PPS.

La proporción de fluoropolímero y aglutinante, especialmente si la composición se usa como una capa de imprimación sobre un sustrato liso, está preferiblemente en la relación en peso de 0,5:1 a 2,0:1. Las relaciones en peso de fluoropolímero frente a aglutinante descritas aquí se basan en el peso de estos componentes en la capa aplicada formada por la cocción de la composición después de aplicar a su sustrato. La cocción desaloja todos los materiales volátiles presentes en la composición de revestimiento, incluido el resto salino de la sal de ácido poliámico a medida que se forman enlaces imida durante la cocción. Por comodidad, el peso de aglutinante, cuando es la sal de ácido poliámico la que se transforma en poliamida-imida por la etapa de cocción, puede tomarse como el peso de ácido poliámico en la composición de partida, por lo que la relación en peso de fluoropolímero frente a aglutinante puede determinarse a partir de la cantidad de fluoropolímero y aglutinante en la composición de partida. Cuando la composición de la invención está en forma de dispersión acuosa preferida, estos componentes constituirán aproximadamente 5 a 50% en peso de la dispersión total.

Endurecedor de película inorgánico

5 El componente endurecedor de película inorgánico en la capa de imprimación es uno o más materiales de tipo carga no metálicos que son inertes con respecto a los otros componentes de la composición y térmicamente estables a su temperatura final de cocción a la cual funden el fluoropolímero y el aglutinante. El endurecedor de película es insoluble en agua de manera que es, típicamente, uniformemente dispersable pero no se disuelve en forma de dispersión acuosa de la composición de la invención. El endurecedor de película de esta invención comprende, preferiblemente, grandes partículas cerámicas y pequeñas partículas cerámicas. Las grandes partículas cerámicas tienen un tamaño medio de partícula de al menos 14 micrómetros, preferiblemente, al menos 20 micrómetros, más preferiblemente al menos 25 micrómetros e incluso, más preferiblemente, al menos 35 micrómetros. Tales partículas no deberían ser tan grandes que sobresalieran a través de la capa de cobertura y preferiblemente no sobresalen a través de la capa intermedia en la capa de cobertura.

10 Las partículas cerámicas del endurecedor de película inorgánico tienen, preferiblemente, una dureza Knoop de al menos 1200 y, más preferiblemente, de al menos 1500. La dureza Knoop es una escala para describir la resistencia de un material a la indentación o al rayado. Valores de la dureza de minerales y materiales cerámicos se listan en el *Handbook of Chemistry*, 77ª edición, 12-186,187 basados en el material de referencia de Shackelford y Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, Boca raton, FL, 1991. El componente endurecedor de película de la capa de imprimación comunica durabilidad a la composición de fluoropolímero no pegajoso aplicado como un revestimiento sobre un sustrato al desviar las fuerzas abrasivas aplicadas a la superficie de revestimiento y al resistir la penetración de objetos punzantes que han atravesado la capa de cobertura de fluoropolímero.

15 Las grandes partículas cerámicas del endurecedor de película inorgánico tienen, preferiblemente, una relación entre dimensiones no mayor que 2,5 y más preferiblemente no mayor que 1,5. Por relación entre dimensiones se pretende indicar la relación entre el diámetro mayor de una partícula y la distancia mayor de una dimensión perpendicular al diámetro mayor (eje mayor) de una partícula. La relación entre dimensiones es un medio de cuantificar la forma y orientación preferida de la partícula. Las partículas con una gran relación entre dimensiones son planas o alargadas, a diferencia de las partículas preferidas de esta invención que son preferiblemente más esféricas y se aproximan más estrechamente a una relación entre dimensiones ideal de 1.

20 Ejemplos de endurecedor de película con carga inorgánica incluyen los óxidos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos que tienen una dureza Knoop de al menos 1200. Los preferidos son los óxidos, nitruros, boruros y carburos inorgánicos de circonio, tántalo, titanio, tungsteno, boro, aluminio y berilio. Particularmente preferidos son el carburo de silicio y el óxido de aluminio. Valores de dureza Knoop típicos de las composiciones inorgánicas preferidas son: circonia (1200); nitruro de aluminio (1225); berilia (1300); nitruro de circonio (1510); boruro de circonio (1560); nitruro de titanio (1770); carburo de tántalo (1800); carburo de tungsteno (1880); alúmina (2025); carburo de circonio (2150); carburo de titanio (2470); carburo de silicio (2500); boruro de aluminio (2500); boruro de titanio (2850).

25 La capa de imprimación contiene un endurecedor de película inorgánico de partículas grandes y pequeñas en donde 5 a 20% en peso de la capa de imprimación es de partículas cerámicas grandes. Las pequeñas partículas de endurecedor de película tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula menor que 10 micrómetros, más preferiblemente un tamaño medio de partícula menor que 5 micrómetros e incluso, más preferiblemente, un tamaño medio de partícula de 0,1-1,0 micrómetros. Preferiblemente, la capa de imprimación contiene más que 30% en peso de endurecedor de película inorgánico, preferiblemente al menos 32% en peso, y más preferiblemente al menos 35% en peso y preferiblemente las grandes partículas cerámicas comprenden menos que 30% en peso de endurecedor de película inorgánico, más preferiblemente menos que 28% en peso. Generalmente, el endurecedor de película inorgánico no superará el 60% en peso de la composición de la capa de imprimación.

30 Con respecto a la capa intermedia, el endurecedor de película inorgánico puede ser cualquiera de los endurecedores de película inorgánico descritos antes con respecto a la composición de la capa de imprimación excepto que el tamaño de partícula del endurecedor de película en la capa intermedia será menor que el espesor de la capa intermedia de manera que esté contenido completamente dentro de tal capa. Preferiblemente, el tamaño de las partículas del endurecedor de película usado en la capa intermedia es el tamaño de las partículas pequeñas preferidas para la capa de imprimación. Preferiblemente, la capa intermedia contiene al menos 8% en peso de endurecedor de película inorgánico, más preferiblemente 10 a 30% en peso del mismo. La identidad del endurecedor de película inorgánico en la capa de imprimación y en la capa intermedia puede ser igual o diferente, y lo mismo es cierto para la identidad de las partículas grandes y pequeñas del endurecedor de película en la capa de imprimación.

55 Otras cargas

Además de las grandes partículas y de las pequeñas partículas de endurecedor de película con carga inorgánica, las composiciones de revestimiento no pegajoso de esta invención pueden contener otros materiales de carga que

tengan un valor de dureza Knoop de menos que 1200. Cargas adicionales adecuadas incluyen virutas de vidrio, perlas de vidrio, fibra de vidrio, silicato de aluminio o circonio, mica, virutas metálicas, fibras metálicas, polvos cerámicos finos, dióxido de silicio, sulfato de bario, talco, etc.

Aplicación del revestimiento

5 Las composiciones usadas en la presente invención pueden ser aplicadas a sustratos por medios convencionales. Las aplicaciones mediante aerosol o rodillo que forman cada capa son los métodos de aplicación más convenientes, dependiendo del sustrato que se reviste. Son adecuados otros métodos de revestimiento bien conocidos que incluyen revestimiento por inmersión y mediante bobina. La composición de la capa intermedia puede aplicarse por métodos convencionales a una capa de imprimación antes de su secado. Sin embargo, cuando las composiciones de la capa de imprimación y de la capa intermedia son dispersiones acuosas, la composición de la capa intermedia puede aplicarse a la capa de imprimación preferiblemente después de seco al tacto. Lo mismo es cierto para la aplicación de la composición de la capa de cobertura a la capa intermedia. Cuando la capa de imprimación se hace aplicando la composición desde un disolvente orgánico, y la capa intermedia se aplica desde un medio acuoso, la capa de imprimación debería ser secada de manera que todo el disolvente incompatible con el agua es eliminado antes de la aplicación de la capa intermedia.

20 Una estructura de material compuesto resultante puede ser sometida a cocción para fundir todos los revestimientos al mismo tiempo para formar un revestimiento no pegajoso sobre el sustrato. Cuando el fluoropolímero es PTFE, se prefiere una rápida y alta temperatura de cocción, por ejemplo, durante 5 min a una temperatura inicial de 800°F (427°C) y que se eleva a 815°F (435°C). Cuando el fluoropolímero en la imprimación o en la capa de cobertura es una mezcla de PTFE y FEP, por ejemplo, 50-70% en peso de PTFE y 50-30% en peso de FEP, la temperatura de cocción puede reducirse hasta 780°F (415°C), elevándose hasta 800°F (427°C) en 3 minutos (tiempo total de cocción).

25 El sustrato revestido de la invención tiene, preferiblemente, una capa de imprimación que es no mayor que 0,5 milésimas (14 micrómetros) de espesor, más preferiblemente 0,4 a 0,5 milésimas (10-13 micrómetros) de espesor. Preferiblemente, la capa intermedia es más gruesa que la capa de imprimación y, más preferiblemente, es al menos 50% más gruesa. Preferiblemente, la capa intermedia tiene 0,7 a 0,9 milésimas (18-23 micrómetros) y la capa intermedia tiene 0,3 a 0,5 milésimas (7,6-12,3 micrómetros) de grosor. El espesor de la imprimación descrita en este documento se mide por el principio con corrientes parásitas (ASTM B244) después de la cocción. Los valores mediante corrientes parásitas evidencian una media de valores a través del sustrato que incluye la altura de la partícula grande y la profundidad de los valles entre partículas. El espesor de la capa de imprimación puede medirse también seccionando la cacerola y midiendo el espesor de una micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Usando un SEM, puede hacerse una distinción entre la altura de las partículas grandes y la profundidad del valle entre partículas. Los valores SEM que informan del espesor de la imprimación en el valle entre partículas son aproximadamente el 50% de los valores mediante corrientes parásitas informados. El espesor de las capas intermedia y de cobertura descritas en este documento se mide por el principio de las corrientes parásitas.

40 En el sustrato revestido de la presente invención, el sustrato puede ser de cualquier material que pueda soportar la temperatura de cocción, tal como metal y materiales cerámicos, cuyos ejemplos incluyen aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, vidrio y material pirocerámico. El sustrato puede ser liso, es decir, que tenga un perfil de la superficie de menos que 50 micropulgadas (1,25 micrómetros) medido mediante un equipo de ensayo de la superficie modelo RT 60 fabricado por Alpa Co. de Milán, Italia, y necesita estar limpio. Para material pirocerámico y algún vidrio, se obtienen resultados mejorados por activación de la superficie de sustrato tal como mediante un ligero ataque químico, que no es visible a simple vista, es decir, la superficie es todavía lisa. El sustrato puede tratarse también químicamente con un agente de adherencia tal como una capa a modo de vaho de sal de ácido poliámico, como se describe en la patente de EE.UU. 5.079.073 por Tannenbaum.

45 Los productos que tienen acabados no pegajosos de la presente invención incluyen utensilios de cocina, utensilios para cocer, ollas arroceras y accesorios para las mismas, cazos para calentar agua, placas base de planchas, útiles de transporte, canaletas de desagüe, superficies de laminación, cuchillas de corte, etc.

Métodos de ensayo

Ensayo Mecánico de Abrasión con Garra de Tigre (Ensayo de Abrasión MTP)

50 Se evalúa la resistencia a la abrasión de un sustrato recubierto girando de forma continua tres puntas de bolígrafo con contrapeso sobre la superficie del sustrato revestido mientras el sustrato se calienta y se hace oscilar adelante y atrás sobre una mesa vibrante. Las Fig. 1 y 2 ilustran el equipo de ensayo, denominado 10, en términos generales, y el sustrato revestido que se prueba. El equipo tal como se ilustra comprende un bastidor 12 sobre el que está montado un motor de transmisión 13. Extendiéndose desde el motor está un eje de transmisión del volante central 14 sobre el que está colocado el volante (disco móvil) 15. El disco móvil que se muestra es una chapa de aluminio que tiene un diámetro de 7 pulgadas (18 cm) y un espesor de 0,25 pulgadas (0,64 cm). Alojada dentro del bastidor está la mesa vibrante 16 sobre la que está montada la plancha caliente 17. La parte superior de la plancha caliente proporciona una superficie 17a para colocar el sustrato para ensayar 11, tal como una cacerola. La distancia vertical

entre la superficie 17a y la parte inferior del disco móvil 15 es de aproximadamente 6 pulgadas (15 cm). En la posición de partida, el eje de transmisión del volante 14 está perpendicular y centrado con la plancha caliente 17. La mesa vibrante 16 está montada en el bastidor de manera que el centro de su movimiento oscilante es coincidente con el centro del eje de transmisión del volante 14. El sentido del movimiento oscilante es adelante y atrás.

5 El cabezal de garra de tigre 18 (Fig. 2) está montado en el disco móvil 15 mediante un eje flotante 19 colocado en el tubo del eje soporte 20. El tubo soporte 20 está conectado de forma flexible a través del disco móvil 15 con la ayuda de juntas tóricas, arandelas y tuercas en ambos lados del disco. Por encima de la conexión, arandelas adicionales 21 se añaden al eje para proporcionar un peso adicional. El tubo soporte 20 está montado excéntrico, aproximadamente a 2 pulgadas (5 cm) del eje de transmisión del volante 14. El tornillo de ajuste 22 se apoya contra el tubo del eje soporte 20 y permite el alineado del eje flotante 19 articulado dentro del tubo del eje soporte. También, colocado en el disco 15, 180 grados del tubo soporte está el peso de equilibrio 23.

10 Como se muestra en la Fig. 3, el cabezal de garra de tigre 18 es un disco giratorio con tres canales 24 colocados junto al perímetro del disco en ángulos equidistantes del centro (es decir, aproximadamente a 0, 120 y 240 grados). Los canales se ajustan a cada alojamiento con un recambio de bolígrafo 25. Los tornillos de ajuste (no mostrados) están colocados en la pared lateral del disco en el lugar de cada canal para bloquear los recambios de bolígrafo en su sitio durante el funcionamiento. El disco giratorio que se muestra es de acero inoxidable con un diámetro de 2,5 pulgadas (6,4 cm) y un espesor de 0,4 pulgadas (1 cm). El centro del disco ajusta el cojinete de bolas 26 y permite que el disco se una al eje flotante 19 mediante el acoplamiento 27. El cabezal de garra de tigre está libre para girar alrededor del eje flotante.

15 En funcionamiento, una cacerola con sustrato de aluminio revestido 11 es lavada con detergente suave para eliminar cualquier suciedad o aceite. La cacerola de ensayo se coloca en una plancha caliente 17 con la ayuda de una varilla de centraje removible instalada temporalmente en el eje de transmisión central 14. La varilla de centraje actúa de hilo de plomada para la colocación de la cacerola sobre la superficie 17a de la plancha caliente después de lo cual se retira la varilla de centraje. Para cada ensayo, se instalan tres nuevos recambios de bolígrafo 25 en los canales 24 del cabezal de garra de tigre 18 de manera que cada recambio se extiende hacia abajo $\frac{3}{4}$ de pulgada (1,9 cm) de la parte inferior del disco. El cabezal de garra de tigre 18 se une al eje flotante 19 que se extiende por debajo del disco móvil 15 unido al eje de transmisión 19. Se regula el peso del cabezal de garra de tigre y del eje flotante. En el equipo ilustrado, el peso es de aproximadamente 400 g. El peso combinado del eje flotante y arandelas (en total aproximadamente 115 g), el cabezal de garra de tigre (aproximadamente 279 g) y las puntas de bolígrafo (aproximadamente 10 g) totalizan 404 g. El peso de equilibrio 23 totaliza también aproximadamente 400 g.

20 La plancha caliente 17 se enciende y el sustrato de ensayo (cacerola) 11 se calienta a una temperatura de 400°F+/-10°F (204°C+/-6°C). Cuando la cacerola alcanza la temperatura de ensayo determinada mediante la medida de la temperatura por infrarrojos sobre la superficie del sustrato, los recambios de bolígrafo se bajan sobre la cacerola y el equipo se activa comenzando la oscilación de la mesa vibrante y la rotación del cabezal de garra de tigre. De esta manera, el equipamiento de ensayo rota los bolígrafos contra y alrededor de la superficie del sustrato revestido. La velocidad de rotación del cabezal de garra de tigre es controlada a 30 rotaciones por minuto. La velocidad de la mesa vibrante es controlada durante 30 oscilaciones por minuto adelante y atrás. Un contador registra el número de ciclos completados. Un temporizador recuenta cada período de 15 minutos de rotación de la garra de tigre en una dirección particular. Los datos se registran a intervalos de 15 minutos. La rotación del cabezal de garra de tigre se invierte después de cada período de 15 minutos. Periódicamente, se inspecciona la acumulación de revestimiento en las puntas de los recambios de bolígrafo. Se retira el revestimiento acumulado según sea necesario.

25 El fallo del revestimiento en el sustrato 11 es controlado observando los recorridos con forma oval 33, 34 que se desprenden a medida que las puntas de los recambios de bolígrafo atraviesan el revestimiento para alcanzar el sustrato de metal sin revestimiento. Calentando el sustrato se acelera el tiempo para fallo. Cuanto mayor es el tiempo para fallo, mejor es la durabilidad del revestimiento no pegajoso.

30 Al final de cada ciclo de 15 minutos la cacerola se evalúa de acuerdo con la siguiente valoraciones numéricas de MTP:

10	-	Cacerola nueva
9	-	Hendiduras en el revestimiento
50	8	- Primera muesca en el metal (para sustratos lisos) Corrugación de la superficie (para sustratos limpiados con chorro de granalla cortante)
	7	- Rayas en el metal (fuera y/o dentro)
	6	- Oval comenzando por fuera
	5	- Oval completa

Para comprender mejor el sistema de valoración anterior, se hace referencia a la Figura 3. Una cacerola de ensayo con el sustrato revestido 11 se muestra con una valoración MTP de 5 a 150 minutos de MTP. La cacerola no está revestida con la composición de la invención. El cabezal de garra de tigre ha atravesado el área circular circunscrita por la raya 31, excepto en la parte muy al centro indicada por la intersección 32 de los círculos A y B. Una raya oval exterior 33 de metal sin revestimiento en la que el revestimiento ha sido erosionado aparece dentro del área circunscrita por la raya 31. Una raya oval interna 34 de metal sin revestimiento en la que el revestimiento ha sido erosionado circunscribe los círculos A y B. El revestimiento se ha erosionado hacia fuera de la cacerola de manera que la oval exterior está completamente delimitada. La raya oval interna 34 se forma como se forma la oval externa.

Por el contrario, una cacerola de ensayo de la presente invención se muestra en la Figura 4 con una valoración de 9 después de someterse a 420 minutos en el MTP. La superficie del revestimiento muestra una apariencia ondulada más que una erosión del sustrato. El revestimiento no pegajoso de EP 1016466 mostrado en la Figura 5 también justifica una valoración de 9 después de 420 minutos del MTP, pero no se muestra un tipo ondulado.

Cocción con Garra de Tigre (TP)

Se evalúa el comportamiento en la cocción y la resistencia a la abrasión de un sustrato revestido, tal como una sartén, exponiendo el sistema de revestimiento a ciclos de ácido, sal y grasa mientras el sustrato se somete al fuego y a la rotación manual del cabezal de garra de tigre. El sustrato de ensayo se somete también a detergente durante múltiples operaciones de limpieza entre ciclos de alimentación. Una almohadilla desengrasante de fibras sintéticas (Dobie) se usa durante los ciclos de limpieza.

Para cada ensayo, se prueban cacerolas revestidas mas una cacerola de control encima de una cocina de gas comercial, con suficientes quemadores para cocinar todas las cacerolas de forma simultánea. La cacerola de control es una cacerola estándar revestida con un sistema de revestimiento para utensilios de cocina comerciales para el que las propiedades estándar que son consideradas se han determinado previamente muchas veces. La temperatura del ensayo se mantiene de 380°F (193°C) a 400°F (204°C) medida con un pirómetro de contacto en la superficie de sustrato. Las cacerolas se van rotando ordenadamente por todos los quemadores. La parte rayada del ensayo se realiza usando un cabezal de garra de tigre. Similar al cabezal descrito antes para el ensayo MTP, el cabezal de garra de tigre es un disco con canales para el alojamiento de tres recambios de bolígrafo que no tienen desperfectos antes de usar. Antes del ensayo, se preparan cinco artículos alimenticios para cocinar y se prepara una solución detergente:

Caso 1: Hamburguesa – se conforman medallones de hamburguesas con la carne picada y se les añade mucha sal por un lado.

Caso 2: Cebollas – se añaden 16 cucharones de sal a un envase de cebollas #10.

Caso 3: Salsa de tomate – se añaden 8 cucharones de sal a 32 onzas (907,184 g) de salsa de tomate y se diluyen para producir un galón y después se mezcla a fondo.

Caso 4: Tortitas – la masa de tortita ya mezclada se prepara de acuerdo con las instrucciones del envase. Se añaden 4 cucharones de sal por cada galón de mezcla.

Caso 5: Huevos – en un mezclador se mezclan 4 docenas de huevos, 1 taza de agua y 4 cucharones de sal.

Detergente: 3 tapones de detergente líquido en 3 galones de agua caliente.

En funcionamiento, las cacerolas del ensayo en posición se colocan en los quemadores y se calientan hasta dentro del intervalo de temperatura especificado. Las cacerolas se someten a cinco procesos de cocción secuenciales.

Cocinado 1: Se ponen dos cucharones de aceite vegetal en el centro de la cacerola. Una empanada de hamburguesa preformada muy saladas por un lado se coloca con el lado de la sal hacia abajo sobre el aceite. La empanada se cocina durante 5 minutos. Después se coloca una tapadera sobre la cacerola y la empanada se cocina durante cinco minutos más con la tapadera puesta. Se da la vuelta a la empanada y se deja cocer la empanada durante cinco minutos más con la tapadera puesta.

Cocinado 2: A cada cacerola se añade media taza de cebollas y se deja cocer a fuego lento sin tapadera durante cinco minutos. Si es necesario se añade agua para que los ingredientes no se quemem.

Cocinado 3: A cada cacerola se añaden dos tazas (16 onzas, 453,592 g) de mezcla preparada con salsa de tomate y se vuelve a poner la tapadera. Cuando la mezcla de salsa de tomate se ha añadido a todos las cacerolas, se retira el medallón de hamburguesa y la mezcla se deja cocer a fuego lento durante 15 minutos. Durante este período de cocción a fuego lento de 15 minutos se lleva a cabo el ensayo de abuso de rayado usando el cabezal de garra de tigre. La mezcla se agita en cada cacerola con el cabezal de garra de tigre en una forma circular para 25 revoluciones en el sentido de las agujas del reloj y con 25 revoluciones más en sentido contrario a las agujas del reloj. Al final del período de cocción a fuego lento de 15 minutos, las cacerolas se retiran de los quemadores, se

vacían sus contenidos y cada cacerola se lava a fondo con una solución detergente. La cacerola se enjuaga en agua clara y se seca con un trapo.

5 Cocinado 4: Las cacerolas se vuelven a poner después en los quemadores en una posición rotada y se calientan hasta el intervalo de temperatura especificado. La masa de la tortita se vierte en el centro de la cacerola para conformar una tortita de 5-6 pulgadas (12,70-15,24 cm). La tortita se deja cocinar hasta que esté bien hecha y después se le da la vuelta para que se cocine por el otro lado. Se retiran todas las tortitas. Cada cacerola se enfría bruscamente en solución caliente de agua/detergente y se lavan a fondo. Las cacerolas se enjuagan y después se secan.

10 Cocinado 5: Las cacerolas se vuelven a poner de nuevo en los quemadores en una posición rotada y se calientan hasta el intervalo de temperatura especificado. En un orden lógico, a cada cacerola se le añaden aproximadamente 8 onzas (226,796 g) de una mezcla de huevos batidos. La mezcla se agita en cada cacerola con el cabezal de garra de tigre en un forma circular durante 25 revoluciones en el sentido de las agujas del reloj y con 25 revoluciones más en el sentido contrario a las agujas del reloj. Cuando los huevos están completamente cocinados, se retiran las cacerolas de los quemadores, se vacían sus contenidos y cada cacerola se lava a fondo con una solución detergente. La cacerola se enjuaga con agua clara y se seca con un trapo.

15 Después de cada 5 cocinados se valora el rayado de las cacerolas. Durante el cocinado 4 se valora cualquiera de los problemas con el deslizamiento. Las cacerolas se vuelven a poner en los quemadores en una posición rotada y se calientan hasta el intervalo de temperatura especificado. La experimentación se reanuda comenzando con el cocinado 1 (hamburguesa). La experimentación continúa hasta que se determina que una cacerola tiene un rayado valorado con 5 en cuyo momento se detiene la experimentación.

Valoraciones

25 Rayado (0-10): La valoración del rayado se determina mediante una comparación visual de las imágenes de los sustratos de ensayo patrón de valoraciones especificadas 10, 9, 7 y 5. La valoración de 10 es para una cacerola nueva y la valoración de 5 corresponde a una cacerola con tanto desgaste por abrasión que el usuario doméstico descartaría el uso de la cacerola.

Cocinado de garra de tigre acelerado (ATP)

30 El ensayo de cocción con Garra de Tigre Acelerado es una versión acelerada a menor temperatura del ensayo de cocción con Garra de Tigre explicado anteriormente. El ensayo evalúa el comportamiento en la cocción y la resistencia a la abrasión de sustratos tales como cacerolas de cocina exponiendo el sistema de revestimiento a ciclos de ácido, sal y grasa, y detergente. El sustrato se somete al fuego y a la rotación manual de un cabezal de garra de tigre durante la cocción. Los ciclos de alimentos, condiciones de temperatura y número de rotaciones del cabezal de garra de tigre se alteran como se explica a continuación.

35 Para cada ensayo, las cacerolas revestidas mas una cacerola de control se ensayan encima de una cocina de gas comercial con suficientes quemadores para cocinar todas las cacerolas de forma simultánea. La cacerola de control es una cacerola estándar revestida con un conocido sistema de revestimiento de utensilios de cocina comerciales para el que las propiedades estándar que se consideran se han determinado previamente muchas veces. La temperatura del ensayo se mantiene a 280°F (138°C) a 300°F (149°C) medida con un pirómetro de contacto en la superficie de sustrato. Las cacerolas se rotan de forma metódica entre todos los quemadores.

40 En funcionamiento, las cacerolas de ensayo en posición están colocadas en los quemadores y se calientan hasta dentro del intervalo de temperatura especificado. Las cacerolas se someten a los procesos de cocción siguientes.

45 Se fríe un huevo en una cacerola sin sazonar. El huevo se cocina durante 3 minutos. El huevo se recoge con una espátula y la cacerola se inclina para que el huevo pueda deslizarse. Se evalúa la facilidad con la que el huevo se desliza. Se vuelve a poner la cacerola sobre el quemador y al huevo se le da la vuelta. La yema del huevo se rompe con una espátula y el huevo se cocina durante dos minutos más. De nuevo se recoge el huevo con una espátula y se determina la facilidad con la que el huevo se raya basada en la escala designada "deslizamiento" descrita anteriormente. También se valora el rayado de la cacerola. La cacerola se enjuaga en agua caliente y se limpia con una toalla de papel.

50 Cocinado 1: Un cucharón de aceite de maíz se pone en el centro de la cacerola. Un medallón de hamburguesa preformada se sazona con 1/4 de cucharilla de sal en un lado se pone por el lado de la sal sobre el aceite. La empanada se cocina durante 3 minutos. Después, se pone una tapadera sobre la cacerola y el medallón se cocina durante 4 minutos más con la tapadera puesta. Con el borde de una cuchara se corta el medallón primero en cuartos y cada cuarto en tercios. Se retira la carne y la cacerola se limpia con una toalla de papel.

55 Dos tazas (16 onzas, 453,592 g) de mezcla preparada de salsa de tomate (30 onzas (850,485 g) de salsa de tomate, 1/2 taza de sal, 3/4 de agua) se añaden a cada cacerola y se cuecen a fuego lento durante 20 minutos. Durante este período de cocción a fuego lento de 20 minutos se lleva a cabo el ensayo de abuso de rayado usando el cabezal de

5 garra de tigre. La mezcla se agita en cada cacerola con el cabezal de garra de tigre en una forma circular durante 50 revoluciones en el sentido de las agujas del reloj y durante 50 revoluciones más en sentido contrario a las agujas del reloj. Al final del periodo de cocción a fuego lento de 20 minutos, las cacerolas se retiran de los quemadores, sus contenidos se vacían y cada cacerola se lava a fondo con una solución detergente. La cacerola se enjuaga en agua limpia y se seca con un trapo.

Las cacerolas se vuelven a poner en los quemadores y se repite el procedimiento de cocinado comenzando por poner un cucharón de aceite en el centro de la cacerola.

10 Después de cada 4 cocinados, se fríe un huevo como se ha descrito anteriormente y se valora la facilidad de deslizamiento y el rayado de la cacerola. Al final de cada 7 cocinados (o al final del día, si no pueden completarse 7 cocinados en un día) cada cacerola se llena con una solución detergente de 2 tazas de agua, 1 cucharilla de té de detergente líquido y 3 cucharillas de té de sal. El detergente se lleva a ebullición y se pone una tapadera sobre la cacerola. La cacerola se retira del quemador y se deja reposar durante la noche. Al día siguiente comienza el ciclo friendo un huevo y evaluando la cacerola. La experimentación continúa hasta que se determina que una cacerola tiene un rayado con un valor de 5 en cuyo momento se detiene la experimentación. El rayado utiliza la misma escala usada en el ensayo TP. La escala de deslizamiento se lista a continuación.

15 Deslizamiento (0-5): La valoración del deslizamiento se determina evaluando la mayor o menor facilidad con que se desliza el huevo y la cantidad del huevo que se queda pegada a la cacerola.

	5	-	Excelente
	4	-	Muy bueno
20	3	-	Bueno
	2	-	Razonable
	1	-	Malo
	0	-	Muy malo

Ensayo de abrasión mecánica y deslizamiento (MAR)

25 Se evalúa tanto la resistencia a la abrasión como el deslizamiento de un sustrato revestido tal como una sartén. La cacerola revestida está montada rígidamente en un soporte en el que está montado un brazo vertical oscilante con contrapeso. Una almohadilla desengrasante está montada en el extremo del brazo por medio de un disco unido al brazo. El peso del brazo es de 10 libras (453,592 g) y la almohadilla desengrasante (5 cm x 5 cm) es una almohadilla de abrasión Scotch-Brite® 7448 fabricada a partir de fibras sintéticas manufacturada por 3M. El brazo está alineado para oscilar horizontalmente al otro lado del interior de la cacerola durante un recorrido de 6 pulgadas (15,2 cm), es decir, dos recorridos para un total de 12 pulgadas (30,5 cm). Un ciclo se define como una pasada del brazo hasta el otro lado de la cacerola y vuelta. El brazo oscila a una velocidad de 54 ciclos por minuto. La cacerola se mantiene fija y el brazo con la almohadilla abrasiva se mueve adelante y atrás sobre el recorrido. Después de cada 10.000 ciclos el brazo se detiene y se lleva a cabo un ensayo de deslizamiento.

35 El ensayo de deslizamiento es un medio para determinar la capacidad del revestimiento no pegajoso para dejar deslizarse un huevo. La cacerola se calienta a un intervalo de entre 446°F (230°C) y 464°F (240°C) y se mantiene en este intervalo de temperatura medida con un pirómetro de contacto sobre la superficie del sustrato a lo largo de la experimentación. Para realizar el ensayo se rompe un huevo sobre la cacerola y se cocina durante 20-25 segundos hasta que el huevo cuaja con un color blanco lechoso. Con un pequeño tenedor de cóctel se manipula alrededor del perímetro del huevo y por debajo de él para despegarlo de la cacerola. El huevo se enrolla con el tenedor y se retira de la cacerola. Se valora el deslizamiento en la cacerola con la escala listada más abajo.

La almohadilla de abrasión se reemplaza cada 10.000 ciclos y la experimentación continúa con la aplicación de abrasión y la experimentación del deslizamiento después de cada 10.000 ciclos.

45 Deslizamiento: La valoración del deslizamiento se determina evaluando la cantidad de restos de huevo que queda en la cacerola.

	Bueno	-	Sin restos
	Razonable	-	3 ó 4 pequeñísimas manchas de huevo, algunas pequeñas especificaciones de color marrón
	Malo	-	El huevo se pega, mucho residuo carbonizado de color marrón

50 AIHAT

Un sustrato revestido tal como una cacerola se somete a una serie de ciclos de cocinado a alta temperatura usando utensilios (tenedor, espátula, batidor, cuchillo) de cocina de metal domésticos normales. Una descripción del ensayo se describe en la columna 3, líneas 11-64, del documento US 5.250.356 (Batzar). El ensayo es una medida del ensayo MAR y de rayado debidos a una abusiva cocción común.

5 Espesor de la Película Seca (DFT, en inglés)

El espesor del revestimiento sometido a cocción se mide con un instrumento para el espesor de película, por ejemplo, el Fisherscope, basado en el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244).

Ejemplos

Fluoropolímero

10 Dispersión de PTFE: dispersión de resina de fluoropolímero TFE calidad 30 de DuPont, disponible de la DuPont Company, de Wilmington, DE.

Dispersión de FEP: Dispersión de resina de fluoropolímero TFE/HFP con un contenido de sólidos de un 54,5-56,5% en peso y un RDPS de 150-210 nanómetros, teniendo la resina un contenido de HFP de un 9,3-12,4% en peso y un caudal del fundido de 11,8-21,3 medido a 372°C por el método de ASTM D-1238 modificado como se describe en la patente de EE.UU. 4.380.618.

15 Dispersión de PFA: Dispersión de resina de fluoropolímero de PFA DuPont de calidad 335, disponible de la DuPont Company, de Wilmington, DE.

Aglutinante polimérico

20 La PAI es poli(amida-imida) Torlon® AI-10 (Amoco Chemicals Corp.), una resina sólida (que puede revertirse a sal poliámica) que contiene 6-8% de NMP residual.

La sal de ácido poliámico está en general disponible como ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,1 medida como solución al 0,5% en peso en N,N-dimetilacetamida a 30°C. Este se disuelve en un agente coalescente tal como N-metilpirrolidona y en un agente reductor de la viscosidad, tal como alcohol furfúrico, y se le hace reaccionar con una amina terciaria, preferiblemente trietilamina, para formar la sal que es soluble en agua, como se describe más detalladamente en la patente de EE.UU. 4.014.834 (Concannon).

25

Endurecedor de Película Inorgánico

Carburo de silicio suministrado por la Elektroschmelzwerk Kempton GmbH (ESK) de Munich, Alemania.

P 600 = Tamaño medio de partículas de $25,8 \pm 1$ micrómetros.

P 400 = Tamaño medio de partículas de $35,0 \pm 1,5$ micrómetros.

30 P 320 = Tamaño medio de partículas de $46,2 \pm 1,5$ micrómetros.

FEPA-Standard-43-GB 1984R 1993 resp. ISO 6344 de acuerdo con la información proporcionada por el suministrador.

Óxido de aluminio (pequeñas partículas) son Ceralox HPA0,5 suministrado por Condea Vista Co., tamaño medio de partícula 0,35-0,50 micrómetros.

35 **Ejemplo 1**

Un sistema no pegajoso de 3 capas representativo de la invención se pulveriza sobre cacerolas de ensayo de aluminio liso que se han tratado sólo con lavado para retirar la grasa pero sin hacerlo rugoso por medios mecánicos. Las composiciones de dispersión acuosa de la imprimación, de la capa intermedia y de la capa de cobertura se listan en las Tablas 1, 2 y 3, respectivamente. Los espesores de revestimiento secados (DFT, en inglés) para imprimación/capa intermedia/capa de cobertura se determinan a partir del análisis con corrientes parásitas siendo 0,4 milésimas (10,2 micrómetros)/0,7 milésimas (17,8 micrómetros)/0,3 milésimas (7,6 micrómetros).

40

La capa de imprimación contiene fluoropolímero, aglutinante y endurecedor de película inorgánico. La relación entre fluoropolímero y aglutinante es de 1,5:1. El endurecedor de película inorgánico contiene grandes partículas de SiC y pequeñas partículas de óxido de aluminio. El contenido total de endurecedor de película inorgánico es de aproximadamente 40,3% en peso del peso sometido a cocción de la capa de imprimación. Las partículas grandes son esencialmente encapsuladas por la capa de imprimación y forman puntos de anclaje distanciados que se extienden por la capa intermedia. El SiC es una mezcla de tres calidades P320/P400/P600 en proporciones de aproximadamente igual peso. La mezcla de SiC es de aproximadamente 10,4% en peso de peso sometido a cocción de la capa de imprimación. Las partículas grandes de SiC son de aproximadamente 26% en peso de la cantidad

45

total de endurecedor de película inorgánico en la capa de imprimación. El espesor de la capa intermedia es de aproximadamente 1,8 veces el espesor de la capa de imprimación. La capa intermedia contiene también endurecedor de película con carga inorgánica. El endurecedor de película inorgánico en la capa intermedia son pequeñas partículas de óxido de aluminio que son 15,4% en peso de peso sometido a cocción de la capa intermedia.

La imprimación se pulveriza sobre el sustrato de aluminio y se seca a 150°F (66°C) durante 5 minutos. La capa intermedia se pulveriza después sobre la imprimación seca. La capa de cobertura se aplica (se pulveriza) húmedo sobre húmedo sobre la capa intermedia. El revestimiento se cura sometiendo a cocción a una temperatura de 800°F (427°C) durante 5 minutos.

Tabla 1-Composición de la imprimación

	Ingredientes	Porcentaje en peso
	PAI-1	4,48
	Agua	67,44
15	Alcohol furfurílico	3,30
	Dietiletanolamina	0,63
	Trietilamina	1,26
	Trietanolamina	0,01
	N-metilpirrolidona	2,94
20	SiC P400	0,82
	SiC P600	0,82
	SiC P320	0,82
	PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,09
	Agente tensioactivo etoxialquilfenilo	0,50
25	FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,74
	Polisilicato Ludox AM	0,82
	Pigmento azul ultramar	1,53
	Pigmento de negro de carbono	0,26
	Alúmina de 0,35-0,50 micrómetros	7,02
30	Fosfato de cinc	0,09
	4,4-metilendianilina	0,05
	Ácido sodionaftalensulfónico	0,151
	Hidroxipropilcelulosa	<u>0,02</u>
	Total	100
35	% de sólidos = 23,7	

Tabla 2-Capa intermedia

	Ingredientes	Porcentaje en peso
	PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	28,39
	Agua	32,37
	PFA (sólidos en dispersión acuosa)	5,01
5	Agente tensioactivo no iónico de polietoxioctilfenol	2,60
	Mica Iriodin 153 de MERCK	0,73
	Pigmento azul ultramar	0,30
	Alúmina de 0,35-0,50 micrómetros	6,56
	Trietanolamina	3,91
10	Octoato de cerio	0,49
	Ácido oleico	1,03
	Butilcarbitol	2,04
	Resina acrílica	12,8
	Negro de carbono	1,05
15	Disolvente hidrocarbonado	2,50
	Ácido sodionaftalensulfónico	<u>0,22</u>
	Total	100

20

Tabla 3-Capa de cobertura

	Ingredientes	Porcentaje en peso
	PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	39,68
	Agua	30,13
	PFA (sólidos en dispersión acuosa)	2,09
25	Agente tensioactivo no iónico de polietoxioctilfenol	3,03
	Mica Iriodin 153 de MERCK	0,37
	Octoato de cerio	0,58
	Ácido oleico	1,22
	Butilcarbitol	2,42
30	Trietanolamina	4,60
	Compuesto hidrocarbonado Solvesso 100	2,96
	Resina acrílica	<u>12,93</u>
	Total	100

35

Ejemplo 2 de Comparación-EP 1016466 A2

5 Un sistema no pegajoso de 3 capas que usa composiciones similares a las descritas en el Ejemplo 3 de la EP 1016466 A2 se pulveriza sobre cacerolas de ensayo de aluminio liso que se han tratado sólo con lavado para eliminar la grasa pero sin hacerlo rugoso por medios mecánicos. Las composiciones de la imprimación, de la capa intermedia y de la capa de cobertura se listan en las tablas 4, 5 y 6, respectivamente. Los espesores de revestimiento secados (DFT) para imprimación/capa intermedia/capa de cobertura se determinan del análisis de las corrientes parásitas siendo 17 micrómetros/15 micrómetros/7 micrómetros.

10 La capa de imprimación contiene fluoropolímero, aglutinante y endurecedor de película inorgánico. La relación entre fluoropolímero y aglutinante es de 1,5:1. El endurecedor de película inorgánico contiene grandes partículas de SiC y pequeñas partículas de óxido de aluminio. El contenido total de endurecedor de película inorgánico es de aproximadamente 52% en peso del peso sometido a cocción de la capa de imprimación. Las partículas de SiC en polvo son aproximadamente el 27% en peso del peso sometido a cocción de la capa de imprimación. La capa intermedia contiene también endurecedor de película con carga inorgánica. El endurecedor de película inorgánico en la capa intermedia son pequeñas partículas de óxido de aluminio que son 5,4% en peso de peso sometido a cocción de la capa intermedia.

15 La imprimación, la capa intermedia y la capa de cobertura se pulverizan y se someten a cocción en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1.

Tabla 4-Composición de la imprimación

	Ingredientes	Porcentaje en peso
20	PAI-1	4,28
	Agua	59,35
	Alcohol furfurílico	3,30
	Dietiletanolamina	0,60
	Trietilamina	1,21
25	Trietanolamina	0,20
	N-metilpirrolidona	2,81
	Alcohol furfurílico	1,49
	Agente tensioactivo Surfynol 440	0,22
	SiC P400	3,30
30	SiC P600	3,30
	SiC P320	1,66
	PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	3,86
	Agente tensioactivo de etoxialquilfenilo	1,59
	FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,65
35	Polisilicato Ludox AM	0,87
	Pigmento azul ultramar	1,63
	Pigmento de negro de carbono	0,28
	Alúmina de 0,35-0,50 micrómetros	<u>7,40</u>
40	Total	100
	% de sólidos = 30,4	

Tabla 5-Capa intermedia

	Ingredientes	Porcentaje en peso
	PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	33,80
5	Agente tensioactivo no iónico de polietoxinonilfenol	3,38
	Agua	34,82
	PFA (sólidos en dispersión acuosa)	6,10
	Agente tensioactivo no iónico de polietoxioctilfenol	2,03
	Mica Iriodin 153 de MERCK	1,00
10	Pigmento azul ultramar	0,52
	Alúmina de 0,35-0,50 micrómetros	2,39
	Trietanolamina	5,87
	Octoato de cerio	0,57
	Ácido oleico	1,21
15	Butilcarbitol	1,52
	Compuesto hidrocarbonado Solvesso 100	1,90
	Resina acrílica	<u>4,89</u>
	Total	100

20

Tabla 6-Capa de cobertura

	Ingredientes	Porcentaje en peso
	PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	40,05
	Agente tensioactivo no iónico de polietoxinonilfenol	4,00
	Agua	35,56
25	PFA (sólidos en dispersión acuosa)	2,11
	Agente tensioactivo no iónico de polietoxioctilfenol	1,36
	Mica Iriodin 153 de MERCK	0,43
	Octoato de cerio	0,59
	Ácido oleico	1,23
30	Butilcarbitol	1,55
	Trietanolamina	5,96
	Compuesto hidrocarbonado Solvesso 100	1,94
	Resina acrílica	<u>5,22</u>
	Total	100

Ejemplo 3 – Realización del experimento de abrasión y deslizamiento

Cinco cacerolas de ensayo del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 2 se someten al ensayo de rayado AIHAT, al ensayo de abrasión MTP, al ensayo de cocción TP, al ensayo de cocción acelerado ATP y al ensayo de abrasión y deslizamiento MAR. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

- 5 Cuando se someten a los rigores de un entorno de cocción, las cacerolas de ensayo del Ejemplo 1 presentan un número incrementado de ciclos de cocción tanto en el ensayo de cocinado TP estándar como en el ensayo de cocción acelerado ATP sobre las cacerolas de ensayo del Ejemplo 2.
- 10 El extraordinario comportamiento MTP del sistema comparativo (Ejemplo 2) es igualado por las cacerolas de ensayo del Ejemplo 1. Sin embargo, como se ha explicado antes, la repetida y oscilante abrasión aplicada al revestimiento de las cacerolas del Ejemplo 1 por el Ensayo de Abrasión MTP reordena la capa de cobertura, más que retirarla dando como resultado un patrón ondulado (Fig. 8). Por el contrario, el revestimiento no pegajoso del Ejemplo Comparativo 2 cuando se somete al mismo Ensayo de Abrasión MTP no se ondula su aspecto (Fig. 5). El reordenamiento de la capa de cobertura de las cacerolas de ensayo de esta invención da como resultado un mejor comportamiento del deslizamiento como se demuestra mediante el ensayo MAR.
- 15 El ensayo MAR muestra que las cacerolas de ensayo de esta invención continúan recibiendo una valoración de buen deslizamiento incluso después de 300.000 ciclos de abrasión. Por el contrario, las cacerolas de ensayo del sistema comparativo mantienen una valoración de bueno sólo hasta los 100.000 ciclos de abrasión.
- 20 En el ensayo AIHAT que usa utensilios de cocción domésticos de metal comunes durante ciclos de cocción a alta temperatura, las cacerolas de ensayo del Ejemplo 1 muestran una mejora del 60% sobre las cacerolas de ensayo del Ejemplo Comparativo 2. Las grandes partículas cerámicas en la capa de imprimación en combinación con una capa intermedia más gruesa y más reforzada de la invención producen cacerolas con resistencia al rayado incrementada.

Tabla 7

ENSAYO	Media de 5 cacerolas de ensayo
AIHAT	
Ejemplo 1	8
Ejemplo Comparativo. 2	5
TP	Cocinados
Ejemplo 1	120
Ejemplo Comparativo 2	79
ATP	Cocinados
Ejemplo 1	34,6
Ejemplo Comparativo 2	22,8
MTP	Minutos
Ejemplo 1	420
Ejemplo Comparativo 2	420
MAR	Ciclos
Ejemplo 1	>300.000
Ejemplo Comparativo 2	100.000

Ejemplo 4-Efecto del espesor de la capa intermedia sobre el comportamiento

- 5 Usando las composiciones de revestimiento del Ejemplo 1 para imprimación, revestimiento intermedio y capa de cobertura, se pulveriza un sistema no pegajoso de 3 capas sobre cacerolas de ensayo de aluminio liso que se han tratado sólo con lavado para eliminar la grasa pero sin hacerlo rugoso por medios mecánicos. Las condiciones de pulverización, secado y cocción son las mismas utilizadas en el Ejemplo 1. El espesor de la capa intermedia se varía.
- 10 Los espesores de revestimiento secado (DFT) para imprimación/capa intermedia/capa de cobertura se determinan mediante corrientes parásitas y se listan en la Tabla 8. Las cacerolas de ensayo se someten a los ensayos de abrasión MTP y de acelerado ATP. Ambas muestras 4A y 4B muestran gran comportamiento a la abrasión MTP a 420 minutos con una valoración de 9. El Ejemplo 4B con un espesor de capa intermedia de dos veces la del espesor de la imprimación muestra un comportamiento mejorado en abrasión ATP y en deslizamiento.

Tabla 8

Muestra	IMPRIMACION	CAPA INTERMEDIA	CAPA DE COBERTURA	MTP	ATP/ DESLIZAMIENTO
Ejemplo 4A	0,45 milésimas (11,4 micrómetros)	0,25 milésimas (6,4 micrómetros)	0,33 milésimas (8,4 micrómetros)	420/9	15/4
Ejemplo 4B	0,45 milésimas (11,4 micrómetros)	0,50 milésimas (12,8 micrómetros)	0,33 milésimas (8,4 micrómetros)	420/9	24/5

Ejemplo 5-Efecto de la concentración de endurecedor de película inorgánico

- 5 Usando las composiciones de revestimiento del Ejemplo 1 para imprimación, revestimiento intermedio y capa de cobertura, se pulveriza un sistema no pegajoso de 3 capas sobre cacerolas de ensayo de aluminio liso que se han tratado sólo con lavado para eliminar la grasa pero sin hacerlo rugoso por medios mecánicos. Las tres cacerolas se revisten y ensayan para cada muestra listada en la Tabla 9. La cantidad de SiC en la imprimación se varía. Las condiciones de pulverización, secado y cocción son las mismas utilizadas en el Ejemplo 1. Los espesores de revestimiento secados (DFT) para imprimación/capa intermedia/capa de cobertura se determinan por corrientes parásitas siendo 0,4 milésimas (10,2 micrómetros)/0,7 milésimas (17,8 micrómetros)/0,3 milésimas (7,6 micrómetros).

- 15 Las cacerolas de ensayo se someten a los ensayos de cocción de abrasión MTP y de acelerado ATP. El Ejemplo 5A con sólo 5% en peso de SiC en la imprimación alcanza una valoración de 5 en el ensayo de abrasión MTP después de 300 minutos y falla por desarrollar un patrón ondulado. Las muestras 5B, 5C, 5D y 5E muestran todas un gran comportamiento a la abrasión MTP a 420 minutos con valoraciones de 9 y muestran un patrón ondulado. Los Ejemplos 5A, 5B y 5C muestran todos un deslizamiento ATP de 3. Los Ejemplos 5D y 5E con 20% en peso y 10% en peso respectivamente en la imprimación muestran un gran comportamiento de abrasión ATP y de deslizamiento ATP de 4 o mejor. La comparación de la abrasión ATP de los Ejemplos 5B y 5C con los Ejemplos 5D y 5E muestra que reducir la cantidad de grandes partículas cerámicas en la capa de imprimación mejora tanto la resistencia a la abrasión como el deslizamiento en condiciones de cocción.

Tabla 9

	Al ₂ O ₃	SiC* total	MTP	ATP
Ej. 5A	35	55	300/5	28
Ej. 5B	5	35	420/9	21
Ej. 5C	10	30	420/9	23
Ej. 5D	20	20	420/9	27
Ej. 5E	30	10	420/9	31

* El SiC total es una mezcla de tres calidades P320/P400/P600 en proporciones en peso aproximadamente iguales

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato con un revestimiento no pegajoso sobre él sometido a cocción, comprendiendo dicho revestimiento no pegajoso

5 (a) una capa de imprimación adherida a dicho sustrato, conteniendo dicha capa de imprimación un fluoropolímero, un aglutinante de polímero y un endurecedor de película inorgánico, incluyendo dicho endurecedor de película inorgánico pequeñas y grandes partículas cerámicas fundamentalmente encapsuladas por dicha capa de imprimación y ancladas en dicho lugar,

(b) una capa intermedia adherida a dicha capa de imprimación, extendiéndose las partículas grandes encapsuladas por dicha capa de imprimación en dicha capa intermedia, conteniendo dicha capa intermedia un fluoropolímero, y

10 (c) una capa de cobertura que contiene fluoropolímero adherido a dicha capa intermedia, caracterizada por dichas grandes partículas cerámicas que constituyen 5 a 20% en peso de dicha capa de imprimación y al menos uno de entre:

15 no (i) dicha capa intermedia que contiene al menos 8% en peso de partículas de endurecedor de película inorgánica completamente contenidas dentro de dicha capa intermedia en dicho revestimiento pegajoso sometido a cocción, y

(ii) dicha capa intermedia que es más gruesa que dicha capa de imprimación en dicho revestimiento no pegajoso sometido a cocción;

20 por lo que el anclaje de dichas grandes partículas por dicha capa de imprimación y el refuerzo de dicha capa intermedia colaboran trasladando la fuerza de abrasión aplicada a dicha capa de cobertura en ajuste mecánico entre dicha capa de cobertura y la capa intermedia más que al desgaste de dicha capa de cobertura, por lo que dicha capa de cobertura permanece disponible en dicho revestimiento no pegajoso para continuar proporcionando la propiedad no pegajosa a dicho revestimiento después de aplicar dicha fuerza de abrasión.

2. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que dicha fuerza de abrasión se aplica mediante el Ensayo de Abrasión MTP.

25 3. El sustrato revestido de la reivindicación 2, en el que dicho revestimiento tiene aspecto de patrón ondulado en la zona de abrasión por dicho ensayo de abrasión MTP.

4. El sustrato revestido de la reivindicación 2, en el que dicho revestimiento tiene una valoración de al menos 9 después de 240 min del ensayo de abrasión MTP.

30 5. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que dicha capa de imprimación contiene partículas más pequeñas de endurecedor de película inorgánico totalmente contenidas dentro del espesor de dicha capa de imprimación.

6. El sustrato revestido de la reivindicación 5, en el que dicha capa de imprimación no es mayor que 14 micrómetros de grueso.

35 7. El sustrato revestido de la reivindicación 6, en el que dicha capa intermedia es más gruesa que dicha capa de imprimación.

8. El sustrato revestido de la reivindicación 6, en el que dicho endurecedor de película inorgánico comprende partículas cerámicas grandes y pequeñas y en donde dichas partículas cerámicas grandes comprenden menos que 30% en peso del peso total de dicho endurecedor de película inorgánico.

40 9. Un sustrato con un revestimiento no pegajoso sometido a cocción sobre él, comprendiendo dicho revestimiento no pegajoso

45 (a) una capa de imprimación adherida a dicho sustrato, conteniendo dicha capa de imprimación un fluoropolímero, un aglutinante de polímero y un endurecedor de película inorgánico, comprendiendo dicho endurecedor de película inorgánico grandes partículas cerámicas fundamentalmente encapsuladas por dicha capa de imprimación y ancladas en dicho lugar, conteniendo dicha capa de imprimación partículas más pequeñas de endurecedor de película inorgánico contenidas dentro del espesor de dicha capa de imprimación,

(b) una capa intermedia adherida a dicha capa de imprimación, extendiéndose las partículas grandes cerámicas en dicha capa de imprimación hasta dicha capa intermedia, conteniendo dicha capa intermedia un fluoropolímero, y

50 (c) una capa de cobertura que contiene un fluoropolímero adherido a dicha capa intermedia, caracterizada porque:

(i) dicha capa intermedia contiene al menos 8% en peso de partículas de endurecedor de película inorgánico completamente contenidas dentro de dicha capa intermedia,

(ii) dicha capa intermedia es más gruesa que dicha capa de imprimación, y

(iii) dichas grandes partículas cerámicas no constituyen más que el 20% en peso de dicha capa de imprimación.

5

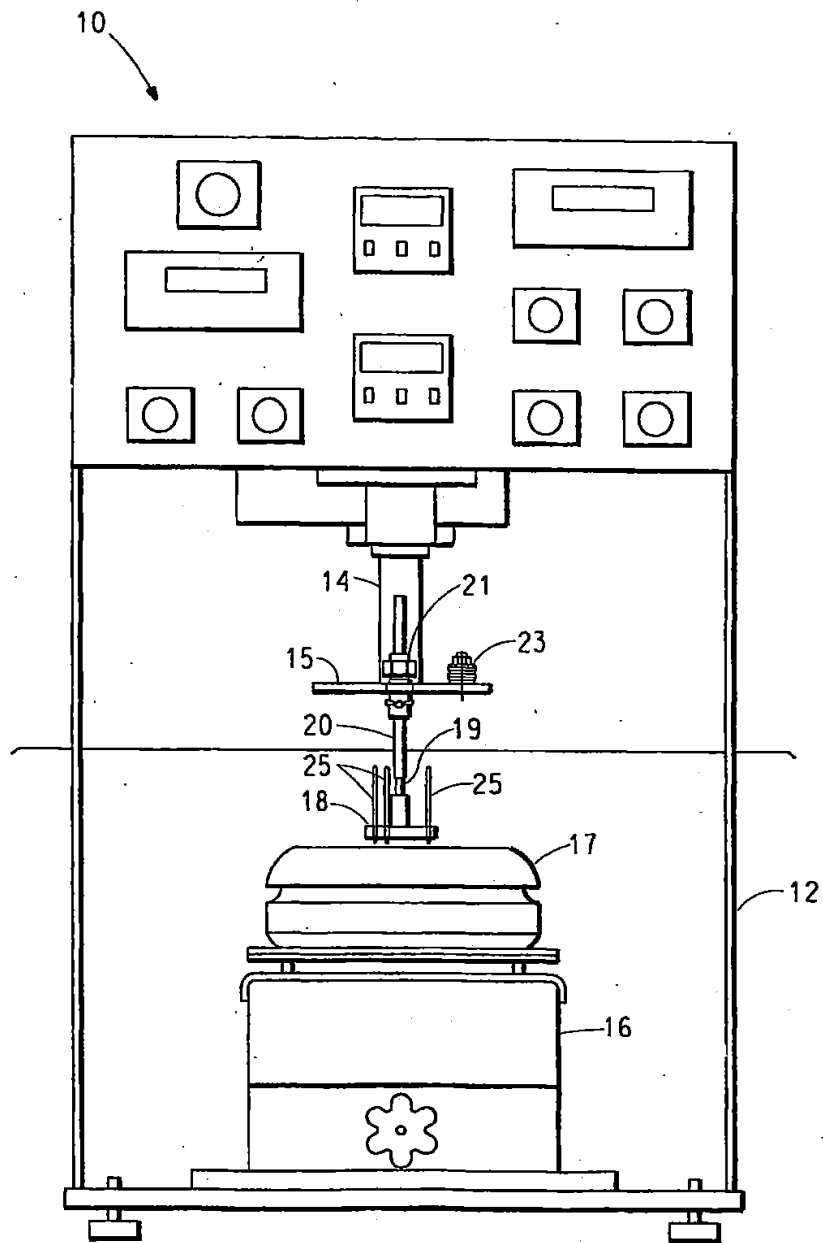


FIG. 1

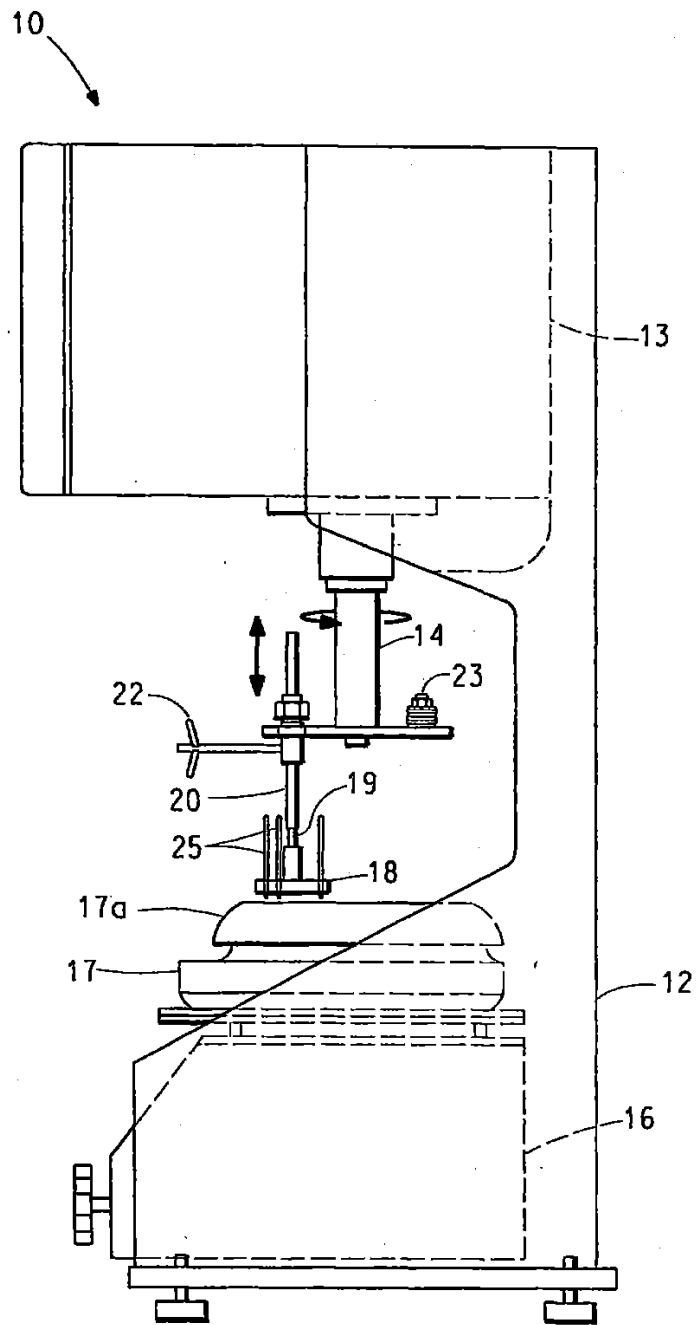


FIG. 2

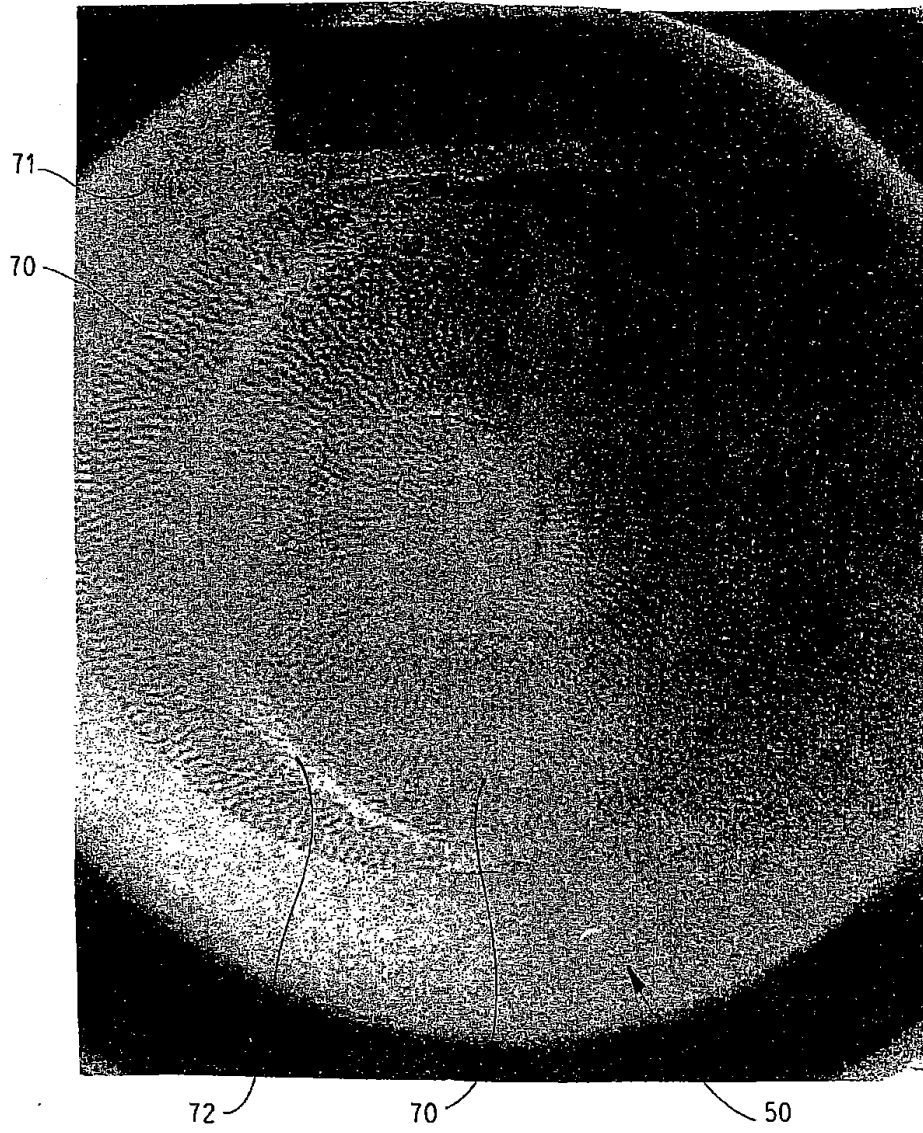


FIG. 4

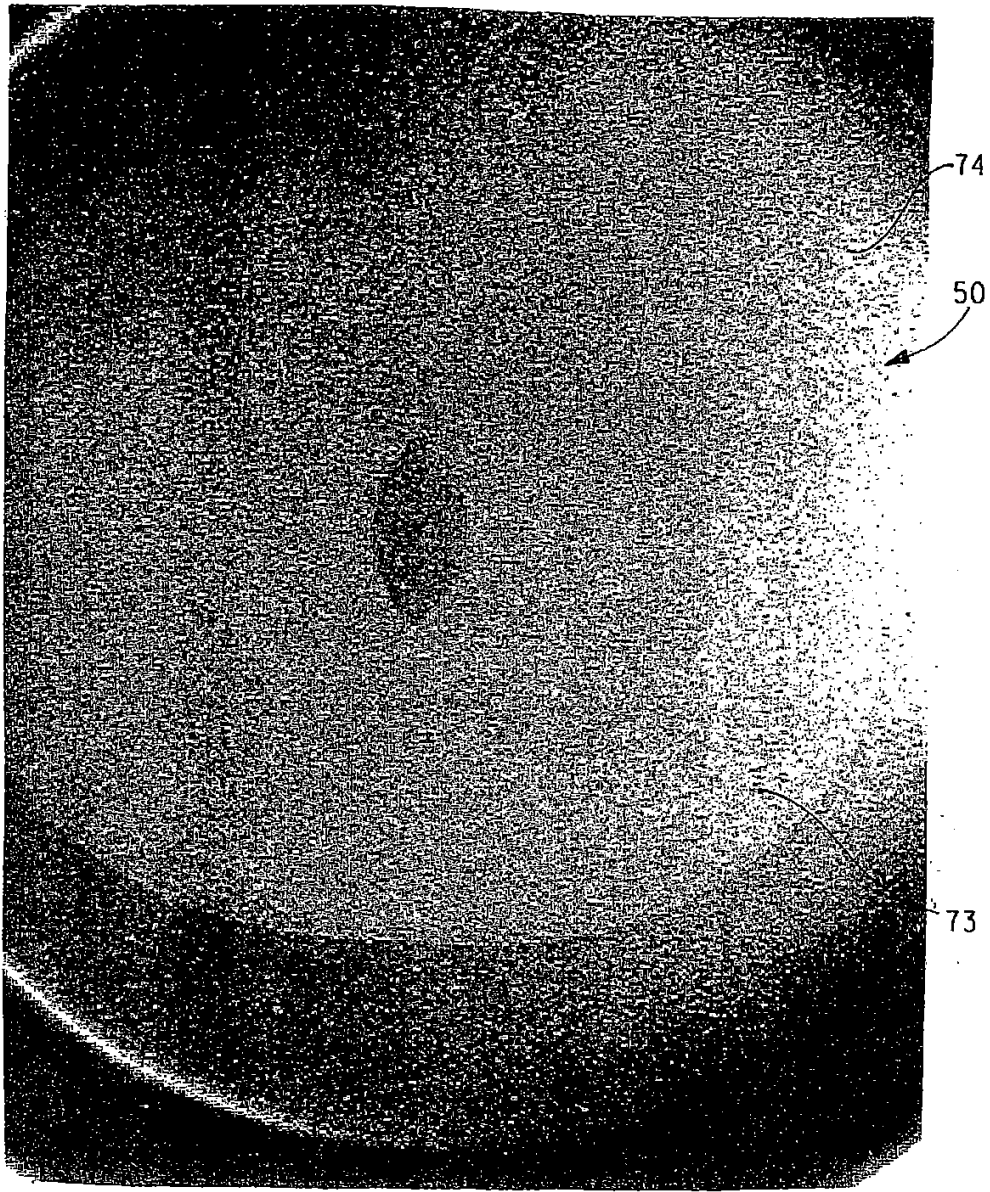


FIG. 5

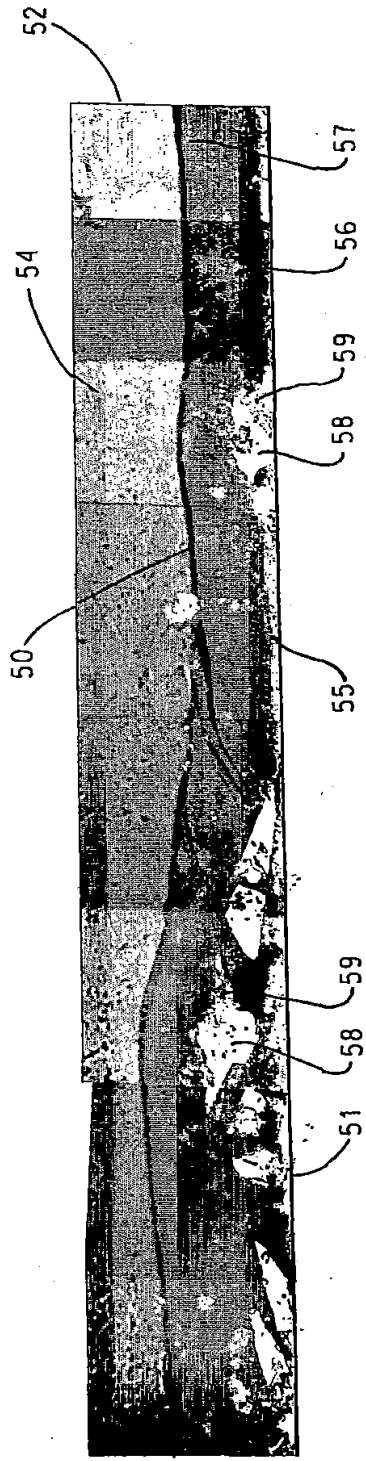


FIG. 6A

6/8

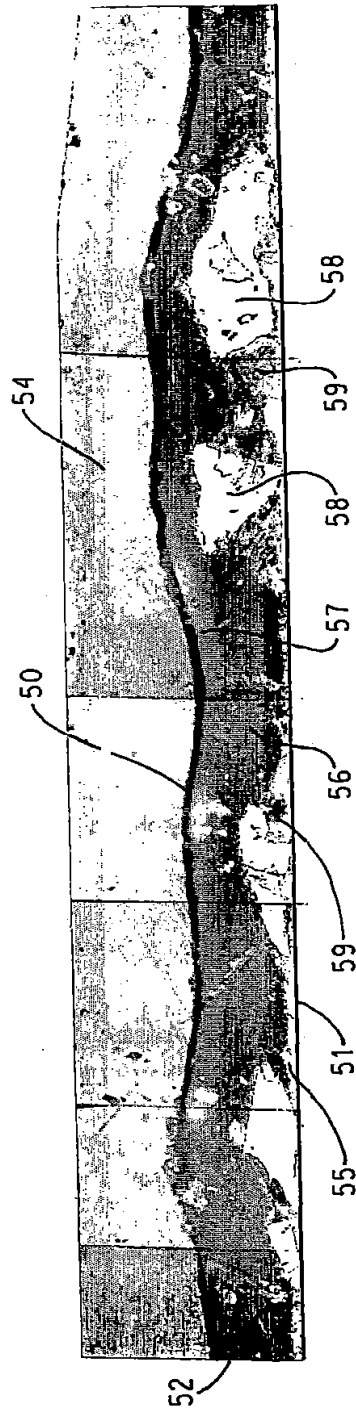


FIG. 6B

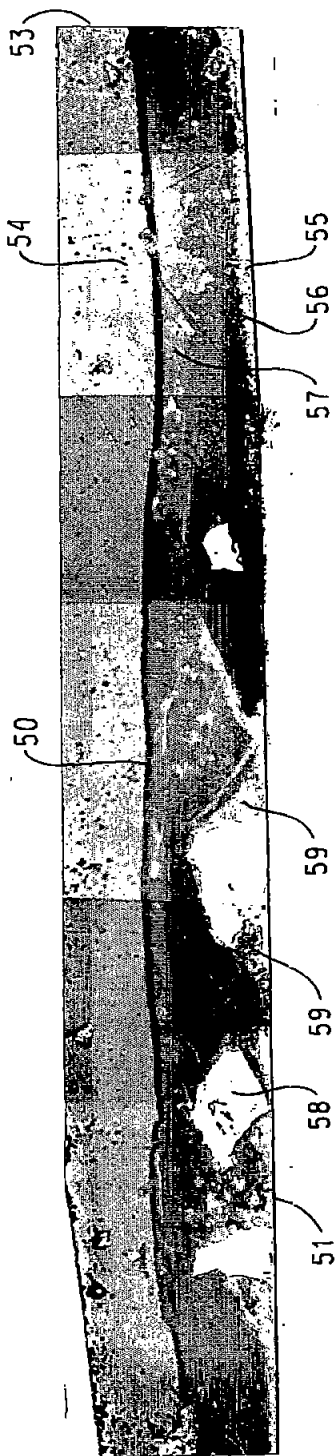


FIG. 7A

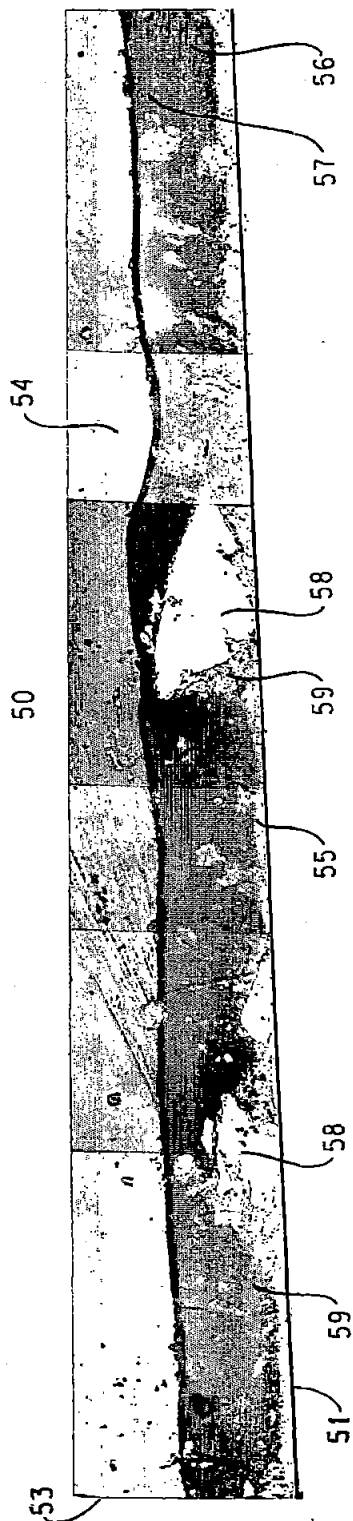


FIG. 7B

7/8

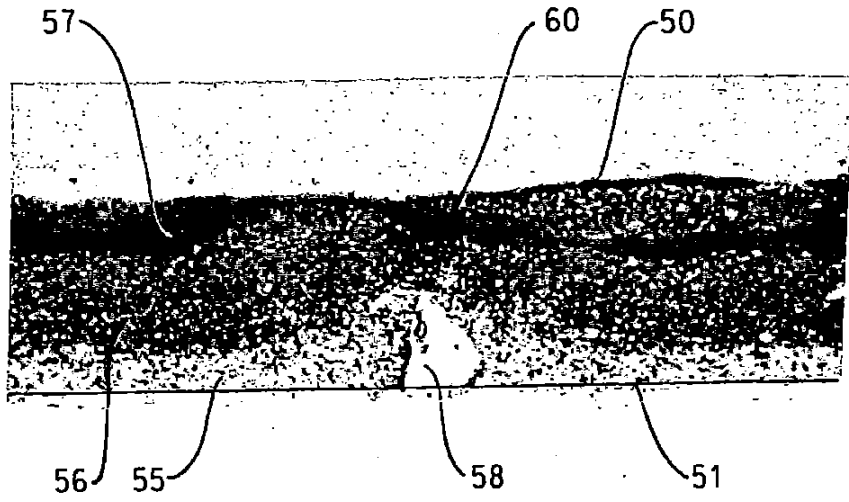


FIG. 8