



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 535**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01204210 .7**

96 Fecha de presentación : **19.07.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1197268**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.04.2002**

54 Título: **Recubrimientos con resistencia a la abrasión.**

30 Prioridad: **19.02.1999 US 120853 P**
10.05.1999 US 309229

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2011

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

72 Inventor/es: **Thomas, Philippe André Fernand;**
Stoks, Walter André Jules y
Buegman, Anne

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 361 535 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

Recubrimientos con resistencia a la abrasión.

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere al uso de composiciones fluoropoliméricas de recubrimiento para formar recubrimientos, y sustratos recubiertos con estas composiciones que tienen una mejorada resistencia a la abrasión.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las resinas fluoropoliméricas, y especialmente las resinas perfluoropoliméricas, son conocidas por su baja energía superficial y por sus propiedades de antiadherencia, así como por su resistencia térmica y química. Desde hace mucho tiempo ha sido deseable lograr recubrimientos poliméricos antiadherentes de más larga duración sobre sustratos metálicos. Es particularmente importante para lograr sustratos recubiertos con una mayor duración de vida útil la capacidad del sustrato recubierto para oponer resistencia a la abrasión, así como su resistencia al rayado. El vocablo "rayado" se refiere a la deformación plástica del recubrimiento, tal como es el caso de un corte efectuado con un cuchillo o con otro utensilio metálico. El vocablo "abrasión" se refiere a la cantidad de recubrimiento que es desprendida por desgaste como puede suceder al frotar o al efectuar un lijado, con lo que el recubrimiento es desprendido de la superficie en forma de fibrillas, fragmentos o retazos. Al ser dañado un sustrato recubierto, el rayado puede ir seguido por una abrasión, por cuanto que un cuchillo que ocasiona una deformación plástica del recubrimiento puede también dar lugar a la formación de fibrillas que son subsiguientemente desprendidas por desgaste.

25 El problema de la durabilidad del recubrimiento antiadherente ha sido a menudo contemplado como un problema de adherencia del recubrimiento al sustrato metálico. Si el recubrimiento es optimizado en cuanto a sus propiedades de antiadherencia para impedir que las partículas de los comestibles queden adheridas al mismo tras la cocción o para facilitar un contacto deslizante de bajo rozamiento en otras aplicaciones, casi por definición habrá dificultades para lograr que los recubrimientos antiadherentes se adhieran bien al sustrato.

30 En general en la técnica se ha logrado la adherencia a base de impartir rugosidad al sustrato metálico antes de la aplicación del recubrimiento antiadherente para que la unión mecánica contribuya a la interacción química de los aglutinantes en una capa de imprimación para contribuir a la adherencia. Típicamente, la operación de impartir rugosidad incluye el mordentado con ácido, el lijado, el chorreado con granalla de aristas cortantes, la cepilladura y la cochura de una capa rugosa de frita de vidrio, cerámica o esmalte sobre el sustrato. Otros medios para incrementar la adherencia y por consiguiente la durabilidad han incluido la aplicación por pulverización por arco eléctrico de una capa mecánicamente resistente de materiales metálicos sobre un sustrato metálico al que se ha impartido rugosidad como se describe en las Patentes U.S. 5.411.771 (Tsai) y 5.462.769 (Tsai). Las operaciones de impartir rugosidad al sustrato o aplicar una capa metálica mecánicamente resistente para mejorar la adherencia añaden costes adicionales a la operación de recubrimiento, y en el caso del mordentado químico se añaden los costes adicionales correspondientes a los materiales de mordentado.

45 Entre los esfuerzos que han sido llevados a cabo anteriormente para lograr recubrimientos resistentes al rayado ha estado incluida la utilización de resinas termorresistentes auxiliares más duras junto con polímeros perfluorocarbúricos. A veces han sido utilizadas cargas tales como escamas de mica y de aluminio en un intento de mejorar la resistencia al rayado, como se describe en las Patentes U.S. 4.180.609 (Vassiliou) y 4.123.401 (Berghmans y otros). En la Patente U.S. 5.106.682 (Matsushita) está descrita una mejorada resistencia al rayado que es atribuible a cargas inorgánicas y cargas de polímeros termorresistentes. En la Patente U.S. 5.250.356 (Batzar) está descrito un sistema multicapa que utiliza una imprimación de gran espesor una vez seca reforzada con óxido de aluminio de pequeño tamaño de partículas, una capa intermedia reforzada con óxido de aluminio y una capa final convencional que proporciona antiadherencia y sin embargo presenta una reducida susceptibilidad al rayado. Todas las referencias anteriormente citadas se basan en el chorreado con granalla de aristas cortantes o en el recubrimiento con frita del sustrato de aluminio para lograr la correcta adherencia.

50 Si bien pueden intentar lograr recubrimientos de mayor duración a base de incrementar la adherencia o de reducir el rayado, todas las soluciones del estado de la técnica anteriormente expuestas no abordan la cuestión del mecanismo del desgaste y de cómo desviar las fuerzas abrasivas de la superficie del recubrimiento.

SUMARIO DE LA INVENCION

60 La presente invención se ocupa de la necesidad de un recubrimiento antiadherente duradero con una superior resistencia a la abrasión. Específicamente, la invención permite lograr el uso de una composición para formar un recubrimiento como un sustrato exhibiendo resistencia a la abrasión, la composición comprende fluoropolímero y endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, en el que dicho endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica comprende grandes partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de al menos 14 micrómetros y además comprende partículas más pequeñas de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, siendo la cantidad de dichas grandes partículas suficiente para proporcionar al menos 3 de dichas partículas por 1 cm de longitud

de la sección transversal del recubrimiento formado a partir de dicha composición, trascendiendo dichas grandes partículas a la superficie de dicho recubrimiento para dar una textura a la superficie expuesta de dicho recubrimiento.

5 La invención permite además lograr un sustrato recubierto con un recubrimiento que exhibe resistencia a la abrasión, comprendiendo el recubrimiento fluoropolímero y endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, en el que dicho endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica comprende grandes partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de al menos 14 micrómetros y además comprende partículas más pequeñas de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, siendo la cantidad de dichas grandes partículas suficiente para proporcionar al menos 3 de dichas partículas por 1 cm de longitud de la sección transversal del recubrimiento, trascendiendo dichas grandes partículas a la superficie de dicho recubrimiento para dar una textura a la superficie expuesta de dicho recubrimiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 La Figura 1 es una vista esquemática de una sección transversal de un sustrato recubierto con una composición antiadherente de fluoropolímero que contiene partículas cerámicas.

20 La Figura 2 es una micrografía electrónica de exploración a 1000 aumentos de una sección transversal de un sustrato recubierto en la que se aprecian partículas de SiC en la capa inferior y un punto de desviación en la superficie del recubrimiento.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la relación existente entre el tamaño de partículas de SiC con una cantidad de carga constante y la resistencia a la abrasión.

25 La Figura 4 es un gráfico que muestra la relación existente entre la concentración de grandes partículas de SiC y la resistencia a la abrasión.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

30 La presente invención logra composiciones de recubrimiento antiadherente con una superior resistencia a la abrasión a base de incorporar un endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica que comprende partículas cerámicas grandes y partículas cerámicas más pequeñas, en composiciones de recubrimiento de resina fluoropolimérica. Las grandes partículas cerámicas están contenidas en la composición de recubrimiento, y al ser ésta aplicada a un sustrato discurren a través del espesor del recubrimiento, el cual hace que trasciendan las partículas, de manera que las fuerzas de abrasión son desviadas del recubrimiento. Tal desviación reduce los casos en los que las fuerzas abrasivas desmenuzan el recubrimiento, lo cual redundaría en la remoción del recubrimiento. La invención radica en el reconocimiento del correcto equilibrio entre la utilización de grandes partículas duras para desviar las fuerzas abrasivas y la conservación de suficientes propiedades de antiadherencia del recubrimiento proporcionadas por el fluoropolímero. El vocablo "grandes" significa que la partícula es grande considerándola en relación con el espesor total de la película de recubrimiento una vez seca (dft). La relación del espesor total (a) de la película seca al diámetro mayor (b) de las partículas cerámicas está situada dentro de la gama de valores de 0,8-2,0. La Figura 1 es una representación esquemática de una sección transversal de un sustrato 10, un recubrimiento antiadherente 12 y partículas de carga 13, 14, 15, 16 y 17. La figura es ilustrativa de la definición del tamaño de partículas. La flecha identificada con la letra "a" es una medida del espesor total de la película seca de un recubrimiento en la zona en la que está situada la partícula. La flecha identificada con la letra "b" es una medida del diámetro mayor de una partícula. Al examinar las partículas para un determinado espesor del recubrimiento como está ilustrado en la Fig. 1, las partículas 13, 14 y 16 tienen relaciones que quedan situadas dentro de la gama de valores definida para esta invención, y "trascienden" a través del espesor del recubrimiento produciendo los puntos de desviación 18, 19 y 20 en la superficie del recubrimiento. Las partículas que quedan situadas dentro de la gama de relaciones definida para la invención dan lugar a la formación de puntos de desviación en la superficie del recubrimiento que son capaces de oponer resistencia a las fuerzas abrasivas. La partícula 15 es "demasiado pequeña" como para contribuir a la resistencia a la abrasión, y por consiguiente no trasciende punto de desviación alguno a la superficie del recubrimiento. La partícula 17 es "demasiado grande", y de hecho atraviesa la superficie del recubrimiento, reduciendo las propiedades de antiadherencia y de bajo rozamiento que son deseables en los recubrimientos fluoropoliméricos.

55 Relaciones a/b para un dft de promedio de 45 micrómetros

Partícula 13, en la que b = 35 micrómetros: a/b = 1,3 - dentro de la gama reivindicada

60 Partícula 14, en la que b = 56 micrómetros: a/b = 0,8 - tamaño máximo

Partícula 15, en la que b = 16 micrómetros: a/b = 2,8 - demasiado pequeña

Partícula 16, en la que b = 23 micrómetros: a/b = 2,0 - tamaño mínimo

65 Partícula 17, en la que b = 64 micrómetros: a/b = 0,7 - demasiado grande

Un punto de desviación en el recubrimiento es ocasionado por la presencia de una gran partícula justo bajo la superficie del recubrimiento, lo cual contribuye a la resistencia a la abrasión. Teóricamente, la forma de partícula ideal para las partículas cerámicas sería una esfera en la que la relación a/b sea de 1,1. Esto significaría que una partícula posicionada sobre el sustrato se extendería desde el sustrato atravesando aproximadamente un 90% del espesor del recubrimiento y quedando aun aproximadamente un 10% bajo la superficie del recubrimiento. Sin embargo, las partículas cerámicas que son utilizadas en esta invención son en general no esféricas y tienen un diámetro grande y un diámetro pequeño. Se prefiere que la partícula quede en esencia rodeada por el recubrimiento antiadherente y no sobresalga a través de la superficie del recubrimiento. Según esta invención, para recubrimientos resistentes a la abrasión el número preferido de partículas situadas dentro de la gama de relaciones de 0,8 a 2,0 es de al menos 3 por 1 cm de longitud de una sección transversal de un sustrato recubierto.

Se prefiere asimismo que las partículas cerámicas tengan una relación de forma de no más de 2,5, y preferiblemente de no más de 1,5. Se entiende por relación de forma una relación del diámetro mayor "b" de la partícula a la mayor magnitud de una dimensión "s" medida perpendicularmente al diámetro mayor (al eje mayor) de la partícula (Figura 1). La relación de forma constituye un medio para cuantificar una preferida forma y orientación de la partícula. Las partículas que tienen una gran relación de forma son planas o alargadas, a diferencia de las partículas preferidas de esta invención, que son preferiblemente más esféricas y se aproximan más a una relación de forma ideal de 1. Si las partículas contenidas en un recubrimiento aplicado sobre un sustrato son pequeñas y tienen una gran relación de forma, las mismas podrán quedar orientadas paralelamente al sustrato, y no serán capaces de desviar las fuerzas abrasivas que serán aplicadas al sustrato recubierto. Si las partículas son grandes y tienen una gran relación de forma, las mismas pueden quedar orientadas perpendicularmente al sustrato y pueden sobresalir a través del recubrimiento. Una fuerza abrasiva podrá entonces ejercer un empuje contra las partes superiores de tales partículas deformando así el recubrimiento e incluso desprendiendo una partícula del recubrimiento, dejando así un orificio en el mismo y haciendo por consiguiente que el recubrimiento sea desprendido más rápidamente por abrasión.

Relaciones b/s

Haciendo referencia a la Figura 1, las relaciones de forma b/s para las partículas que están situadas dentro de la gama de relaciones reivindicada en esta invención son las siguientes:

Partícula 13	b/s = 2,3
Partícula 14	b/s = 2,3
Partícula 16	b/s = 1,3

Sin embargo, se considera que la partícula 17 es "demasiado grande" para el sistema de recubrimiento que está ilustrado en la Figura 1, y esta partícula tiene una relación b/s = 2,6. Se considera que la partícula 15 es "demasiado pequeña" para el sistema de recubrimiento que está ilustrado en la Figura 1, y por consiguiente su relación de forma carece de importancia.

En un sistema de recubrimiento multicapa que comprende un sustrato recubierto con una capa inferior y una capa superior que contienen cada una resina fluoropolimérica, las partículas cerámicas están preferiblemente contenidas en la capa inferior y se extienden desde la capa inferior a través del espesor de la capa superior, a través de la cual las partículas trascienden de manera que las fuerzas de abrasión son desviadas del recubrimiento. Se entiende por "capa inferior" todo recubrimiento aplicado bajo el recubrimiento superficial y que puede ser un recubrimiento de imprimación o uno o varios recubrimientos intermedios que contengan partículas definidas por esta invención. Se entiende por "capa superior" uno o varios recubrimientos intermedios adicionales o una capa final que hacen que trasciendan las partículas que se extienden desde la capa inferior a través del espesor del recubrimiento. La relación del espesor combinado de la capa inferior y de la capa superior al diámetro mayor de las partículas cerámicas está situada dentro de la gama de relaciones de 0,8-2,0. El número de partículas cerámicas en la capa inferior que se extienden desde la capa inferior y trascienden a través del espesor de la capa inferior para desviar las fuerzas de abrasión del recubrimiento es de al menos 3 por 1 cm de longitud, preferiblemente de al menos 10 por 1 cm de longitud, más preferiblemente de al menos 15 por 1 cm de longitud, y con la máxima preferencia, de al menos 25 por 1 cm de longitud. Cualesquiera partículas cerámicas que sobrepasen el plano general de la capa inferior siguen estando en esencia rodeadas o recubiertas por el material de la capa inferior.

En un sistema de una sola capa que comprende un sustrato recubierto con un recubrimiento antiadherente, el recubrimiento contiene una resina fluoropolimérica con partículas cerámicas para desviar dicha fuerza de abrasión de dicho recubrimiento, estando la relación del espesor del recubrimiento al diámetro mayor de dichas partículas cerámicas situada dentro de la gama de relaciones de 0,8-2,0. El número de partículas cerámicas en el recubrimiento para desviar la fuerza de abrasión del recubrimiento es de al menos 3 por 1 cm de longitud, preferiblemente de al menos 10 por 1 cm de longitud, más preferiblemente de al menos 15 por 1 cm de longitud, y con la máxima preferencia, de al menos 25 por 1 cm de longitud.

Resina Fluoropolimérica

El componente fluoropolimérico de la composición de recubrimiento antiadherente de esta invención es preferiblemente politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una viscosidad en estado de fusión de al menos 1×10^8 Pa-seg. a 380°C en aras de la sencillez de formulación de la composición y debido al hecho de que el PTFE es el que tiene la mayor termoestabilidad de entre los fluoropolímeros. Tal PTFE puede también contener una pequeña cantidad de modificador comonomérico que mejore la capacidad peliculígena durante la coadura (durante la vitrificación por fusión), tal como perfluoroolefina, y en particular hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquilvinil)éter, donde el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, siendo preferido el perfluoro(propilvinil)éter (PPVE). La cantidad de tal modificador será insuficiente para conferir elaborabilidad en estado de fusión al PTFE, siendo dicha cantidad en general de no más de un 0,5% molar. También en aras de la sencillez, el PTFE puede tener una sola viscosidad en estado de fusión, que será habitualmente de al menos 1×10^9 Pa-seg., pero puede ser utilizada para formar el componente fluoropolimérico una mezcla de PTFEs que tengan distintas viscosidades en estado de fusión. El uso de un solo fluoropolímero en la composición, que es lo que se prefiere, significa que el fluoropolímero tiene una sola identidad química y una sola viscosidad en estado de fusión.

Si bien se prefiere PTFE, el componente fluoropolimérico puede ser también fluoropolímero que tenga elaborabilidad en estado de fusión, ya sea combinado (mezclado) con el PTFE o bien en lugar del mismo. Los ejemplos de tales fluoropolímeros elaborables en estado de fusión incluyen copolímeros de TFE (TFE = tetrafluoroetileno) y al menos un monómero copolimerizable fluorado (comonómero) presente en el polímero en cantidad suficiente para hacer que el punto de fusión del copolímero descienda hasta llegar a ser considerablemente inferior al del homopolímero de TFE, o sea al del politetrafluoroetileno (PTFE), descendiendo p. ej. hasta una temperatura de fusión de no más de 315°C . Los preferidos comonómeros con TFE incluyen los monómeros perfluorados tales como perfluoroolefinas que tienen 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquilvinil)éteres (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, y en especial 1-3 átomos de carbono. Los comonómeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etilvinil)éter (PEVE), perfluoro(propilvinil)éter (PPVE) y perfluoro(metilvinil)éter (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero de TFE/HFP = copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno), PFA (copolímero de TFE/PAVE = copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroalquilvinil)éter), TFE/HFT/PAVE donde PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE donde el grupo alquilo de PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno elaborables en estado de fusión carece de importancia siempre que sea suficiente para que dichos copolímeros sean peliculígenos y sean capaces de conservar la forma que les haya sido dada por moldeo para tener integridad en la aplicación como imprimación. Típicamente, la viscosidad en estado de fusión será de al menos 1×10^3 Pa-seg., y puede estar situada dentro de la gama de viscosidades de hasta aproximadamente $60-100 \times 10^2$ Pa-seg. determinadas a 372°C según ASTM D-1238.

El componente fluoropolimérico está en general disponible comercialmente como dispersión del polímero en agua, la cual es la forma preferida para la composición de la invención con vistas a la posibilidad de aplicación y a la aceptabilidad medioambiental. Se entiende por "dispersión" que las partículas de los fluoropolímeros están dispersadas de manera estable en el medio acuoso, de manera que no tiene lugar una sedimentación de las partículas a lo largo del tiempo cuando se utilice la dispersión, lo cual se logra gracias al pequeño tamaño de las partículas de fluoropolímero, que es típicamente del orden de 0,2 micrómetros, y mediante la utilización de un agente surfactivo en la dispersión acuosa por parte del fabricante de la dispersión. Tales dispersiones pueden ser obtenidas directamente mediante el proceso llamado de polimerización en dispersión, seguido opcionalmente por una concentración y/o una adicional adición de agente surfactivo. En algunos casos es deseable incluir un líquido orgánico tal como N-metilpirrolidona, butirolactona, disolventes aromáticos de alto punto de ebullición, alcoholes o mezclas de los mismos, entre otros, en las dispersiones acuosas.

Como alternativa, el componente fluoropolimérico puede ser un fluoropolímero en polvo tal como micropolvo de PTFE. En este caso es utilizado típicamente un líquido orgánico para lograr una mezcla íntima del fluoropolímero y del aglutinante polimérico. El líquido orgánico puede ser elegido porque un aglutinante se disuelva en ese líquido específico. Si el aglutinante no se disuelve en el líquido, el aglutinante puede ser entonces finamente dividido y dispersado con el fluoropolímero en el líquido. La composición de recubrimiento resultante puede comprender fluoropolímero dispersado en líquido orgánico y aglutinante polimérico ya sea dispersado en el líquido o bien disuelto a fin de lograr la mezcla íntima deseada. Las características del líquido orgánico dependerán de la identidad del aglutinante polimérico y de si se desea una solución o una dispersión del mismo. Los ejemplos de tales líquidos incluyen N-metilpirrolidona, butirolactona, disolventes aromáticos de alto punto de ebullición, alcoholes y mezclas de los mismos, entre otros. La cantidad de líquido orgánico dependerá de las características de fluidez deseadas para la operación de recubrimiento en cuestión.

Aglutinante Polimérico

Una composición fluoropolimérica de esta invención contiene preferiblemente un aglutinante polimérico termorresistente. El componente que constituye el aglutinante se compone de polímero que es peliculígeno al ser calentado hasta la fusión y que es asimismo térmicamente estable. Este componente es bien conocido en las aplicaciones de imprimación para acabados antiadherentes, para adherir la capa de imprimación con contenido de fluoropolímero a los sustratos y para formar película dentro de la capa de imprimación y como parte de la misma. El fluoropolímero tiene por sí solo una adherencia a un sustrato liso que va desde una escasa adherencia hasta una adherencia nula. El aglutinante carece en general de contenido de flúor, y sin embargo se adhiere al fluoropolímero. Los aglutinantes preferidos son aquéllos que

son solubles o solubilizados en agua o en una mezcla de agua y un disolvente orgánico para el aglutinante, cuyo disolvente es miscible con agua. Esta solubilidad ayuda a llevar a cabo la mezcla del aglutinante con el componente fluorocarbúrico en la forma de dispersión acuosa.

5 Un ejemplo del componente que constituye el aglutinante es una sal de ácido poliámico que se convierte en poliamidaimida (PAI) tras la cochura de la composición para formar la capa de imprimación. Este aglutinante es preferido porque en la forma plenamente imidizada que es obtenida cociendo la sal de ácido poliámico este aglutinante tiene una temperatura de trabajo continuo de más de 250°C. La sal de ácido poliámico está disponible en general como ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,1 medida en forma de una solución al 0,5% en peso en N,N-dimetilacetamida a 30°C. Este ácido es disuelto 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 amina terciaria, y preferiblemente con trietilamina, para formar la sal, la cual es soluble en agua, como se describe más detalladamente en la Patente U.S. 4.014.834 (Concannon). El medio de reacción resultante, que contiene la sal de ácido poliámico, puede ser entonces mezclado con la dispersión acuosa de fluoropolímero, y debido al hecho de que el agente coalescente y el agente reductor de la viscosidad son miscibles en agua, la mezcla produce una composición de recubrimiento uniforme. La mezcla puede lograrse a base de mezclar simplemente los líquidos sin utilizar una agitación excesiva, para evitar la coagulación de la dispersión acuosa de fluoropolímero. Otros aglutinantes que pueden ser utilizados incluyen poliétersulfona (PES) y sulfuro de polifenileno (PPS).

20 Al ser la composición de imprimación aplicada como un medio líquido en el que el líquido es agua y/o o disolvente orgánico, las propiedades de adherencia anteriormente descritas se manifestarán al haber sido efectuados el secado y la cochura de la capa de imprimación junto con la cochura de la capa de fluoropolímero aplicada a continuación para formar el recubrimiento antiadherente del sustrato.

25 En aras de la sencillez, puede ser utilizado un solo aglutinante para formar el componente que constituye el aglutinante de la composición de la presente invención. Sin embargo, se contempla también la utilización de múltiples aglutinantes en la invención, en especial cuando se deseen determinadas propiedades de uso final tales como la flexibilidad, la dureza o la protección contra la corrosión. Las combinaciones que son comunes incluyen las de PAI/PES, PAI/PPS y PES/PPS.

30 La proporción de fluoropolímero y aglutinante, especialmente si la composición es utilizada como capa de imprimación sobre un sustrato liso, está situada preferiblemente dentro de la gama de relaciones en peso que va de 0,5 a 2,0:1. Las relaciones en peso de fluoropolímero a aglutinante que aquí se describen están basadas en el peso de estos componentes en la capa aplicada formada a base de cocer la composición tras su aplicación a su sustrato. La cochura expulsa los materiales volátiles presentes en la composición de recubrimiento, incluyendo la mitad de sal de la sal de ácido poliámico, al formarse los enlaces imídicos durante la cochura. Para mayor comodidad, el peso de aglutinante, cuando el mismo es sal de ácido poliámico que es convertida en poliamidaimida por el paso de cochura, puede ser considerado como el peso de ácido poliámico en la composición de partida, con lo cual la relación en peso de fluoropolímero a aglutinante puede ser determinada a partir de la cantidad de fluoropolímero y de aglutinante en la composición de partida. Cuando la composición de la invención está en la forma preferida de dispersión acuosa, estos componentes constituirán aproximadamente de un 5 a un 50% en peso de la dispersión total.

Endurecedor Pelicular Inorgánico

45 El componente que constituye el endurecedor pelicular que consiste en una carga inorgánica es uno o varios materiales tipo carga que son inertes con respecto a los otros componentes de la composición y son térmicamente estables a su eventual temperatura de cochura que ocasiona la vitrificación por fusión del fluoropolímero y del aglutinante. El endurecedor pelicular es insoluble en agua, de manera que típicamente es dispersable con uniformidad pero no resulta disuelto en la forma de dispersión acuosa de la composición de la invención. El endurecedor pelicular tipo carga de esta invención comprende partículas cerámicas grandes que tienen un tamaño de partículas de promedio de al menos 14 micrómetros, preferiblemente de al menos 20 micrómetros, y más preferiblemente, de al menos 25 micrómetros.

Las partículas cerámicas del endurecedor pelicular inorgánico tienen además preferiblemente una dureza Knoop de al menos 1200, y más preferiblemente de al menos 1500. La dureza Knoop constituye una escala para describir la resistencia de un material a la indentación o al rayado. Los valores para la dureza de minerales y cerámicas están enumerados en el *Handbook of Chemistry*, 77ª Edición, pp. 12-186, 187 sobre la base del material de referencia de Shackelford y Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton FL, 1991. El componente que constituye el endurecedor pelicular imparte durabilidad a la composición fluoropolimérica antiadherente aplicada como recubrimiento sobre un sustrato desviando las fuerzas abrasivas que son aplicadas a la superficie del recubrimiento y ofreciendo resistencia a la penetración de objetos afilados que hayan atravesado la capa superior de fluoropolímero.

Las partículas cerámicas del endurecedor pelicular inorgánico tienen preferiblemente una relación de forma (como se ha definido anteriormente) de no más de 2,5, y más preferiblemente de no más de 1,5. Las partículas preferidas de esta invención, que son capaces de desviar las fuerzas abrasivas que son aplicadas a un recubrimiento que contiene las

partículas, tienen una relación de forma de no más de 2,5 y un tamaño tal que el diámetro mayor de la partícula es de al menos un 50% del espesor del recubrimiento y no es inferior a un 25% del espesor de la película de recubrimiento.

5 Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende al menos un 30% en peso de endurecedor pelicular tipo carga que contiene partículas cerámicas grandes que tienen un tamaño de partículas de promedio de al menos 14 micrómetros, preferiblemente de al menos 20 micrómetros, y más preferiblemente de al menos 25 micrómetros. Preferiblemente, la cantidad de grandes partículas es suficiente para que haya al menos 3 de tales partículas por 1 cm de longitud de la sección transversal del recubrimiento formado a base de la composición.

10 Como se ha descrito anteriormente, la medición del tamaño de partículas de promedio es típica de los tamaños de partículas de esta invención, pero el tamaño de las partículas cerámicas adecuadas es función de la relación del tamaño de partículas al espesor total de la película del recubrimiento en seco. La relación del espesor total (a) de la película una vez seca al diámetro mayor (b) de las partículas cerámicas está situado dentro de la gama de relaciones de 0,8 - 2,0. Así, para los sistemas de una sola capa o para los sistemas con pequeños espesores de película en seco el tamaño de partículas de promedio que será necesario para la invención será menor que el de aquellas partículas que se requieran para sistemas multicapa o sistemas con mayores espesores de película en seco. Las partículas cerámicas contenidas en una composición de recubrimiento y aplicadas a un sustrato discurren a través del espesor del recubrimiento, haciendo éste último que las partículas trasciendan, de manera que las fuerzas de abrasión son desviadas del recubrimiento.

20 Los ejemplos del endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica incluyen óxidos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos que tienen una dureza Knoop de al menos 1200. Son preferidos los óxidos, nitruros, boruros y carburos inorgánicos de circonio, tantalio, titanio, tungsteno, boro, aluminio y berilio. Son particularmente preferidos el carburo de silicio y el óxido de aluminio. Son típicos valores de dureza Knoop para las composiciones inorgánicas preferidas los siguientes: circonia (1200); nitruro de aluminio (1225); berilo (1300); nitruro de circonio (1510); boruro de circonio (1560); nitruro de titanio (1770); carburo de tantalio (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):

30 Otras Cargas

Además de las grandes partículas de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, las composiciones de recubrimiento antiadherente de esta invención contiene partículas más pequeñas de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica y puede contener otros materiales de carga que tengan un valor de dureza Knoop de menos de 1200. Preferiblemente, la relación en peso de endurecedor pelicular tipo carga a resina fluoropolimérica es de al menos 1,4:1. Más preferiblemente, al menos las de un 30% del endurecedor pelicular tipo carga son grandes partículas cerámicas que tienen un tamaño de partículas de promedio de al menos 14 micrómetros, preferiblemente de al menos 20 micrómetros, y más preferiblemente de al menos 25 micrómetros, y la cantidad de grandes partículas es suficiente para que haya al menos 3 de tales partículas por 1 cm de longitud de la sección transversal del recubrimiento formado a base de la composición.

40 Las cargas adicionales adecuadas incluyen pequeñas partículas de óxido de aluminio, óxido de aluminio calcinado, carburo de silicio, etc., así como escamas de vidrio, perlas de vidrio, fibra de vidrio, silicato de aluminio o de circonio, mica, escamas metálicas, fibras metálicas, finos polvos cerámicos, dióxido de silicio, sulfato de bario, talco, etc.

45 Aplicación del Recubrimiento

Las composiciones de la presente invención pueden ser aplicadas a los sustratos utilizando medios convencionales. La aplicación por pulverización y la aplicación por rodillo son los métodos de aplicación más convenientes, en dependencia del sustrato a recubrir. Son adecuados otros métodos de recubrimiento bien conocidos, entre los que se incluyen el recubrimiento por inmersión y el recubrimiento por arrollamiento. Las composiciones de recubrimiento antiadherente pueden ser un sistema monocapa o un sistema multicapa que comprenda una capa inferior y una capa superior. La capa superior de una o varias capas con contenido de fluoropolímero puede ser aplicada por métodos convencionales a la capa inferior antes de su secado. Cuando las composiciones de la capa inferior y de la capa superior son dispersiones acuosas, la composición de la capa superior puede ser aplicada a la capa inferior preferiblemente tras haber quedado ésta última seca al tacto. Cuando la capa inferior es hecha aplicando la composición disuelta en un disolvente orgánico y la capa siguiente (capa intermedia o capa final) es aplicada hallándose disuelta en un medio acuoso, la capa inferior deberá haberse secado de manera que todo el disolvente incompatible con el agua haya sido retirado antes de la aplicación de tal capa siguiente.

60 La estructura compuesta resultante puede ser cocida para vitrificar por fusión todas las capas de recubrimiento al mismo tiempo para formar un recubrimiento antiadherente sobre el sustrato. Cuando el fluoropolímero es PTFE, se prefiere una alta temperatura de cocción rápida, efectuándose la cocción p. ej. por espacio de 5 minutos comenzando con una temperatura de 800°F (427°C) y subiendo hasta 825°F (440°C). Cuando el fluoropolímero de la imprimación o de la capa superior es una mezcla de PTFE y FEP, y p. ej. una mezcla de un 50-70% en peso de PTFE y de un 50-30% en peso de FEP, la temperatura de cocción puede ser reducida a 780°F (415°C), subiendo a 800°F (427°C) en 3 minutos (tiempo

total de cocchura). El espesor de la capa inferior cocida es medido con aparatos de medición de los espesores de película basados en el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244) o en el principio de la inducción magnética (ASTM B499) y será en general de entre 5 y 20 micrómetros. El espesor de la capa superior será en general de 10-25 micrómetros (para la capa intermedia y la capa final).

En la estructura compuesta resultante, el sustrato puede ser de cualquier material que pueda resistir la temperatura de cocchura, tal como el metal y las cerámicas, incluyendo los ejemplos de los mismos materiales tales como aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, vidrio y piroceram. El sustrato puede ser liso, es decir que puede tener una rugosidad superficial de menos de 50 micropulgadas (1,25 micrómetros) medido mediante un rugosímetro modelo RT 60 fabricado por la Alpa Co. de Milán, Italia, y tiene que estar limpio. Para piroceram y para ciertos vidrios se obtiene mejores resultados mediante una activación de la superficie del sustrato por procedimientos tales como el de efectuar un ligero ataque químico que no sea visible a simple vista, es decir con el que la superficie siga siendo lisa. El sustrato puede ser también tratado químicamente con un agente de adherencia tal como una capa de vapor de sal de ácido poliámico, como se describe en la Patente U.S. 5.079.073 concedida a Tannenbaum. Cuando la capa inferior es una imprimación, la misma puede ser considerada como la primera capa con contenido de fluoropolímero sobre el sustrato, y preferiblemente la capa de imprimación es unida directamente al sustrato.

Los productos que tienen acabados antiadherentes hechos utilizando composiciones de la presente invención incluyen utensilios de cocina, utensilios de cocchura en horno, utensilios para cocer arroz e insertos para los mismos, cazuelas, suelas de plancha, transportadores, vertedores, superficies de cilindros, cuchillas, etc.

MÉTODOS DE ENSAYO

Ensayo de Abrasión de Taber - Un ensayo de abrasión es llevado a cabo en general según ASTM D4060, siendo la superficie de una película sometida a la acción de desgaste ejercida por dos ruedas abrasivas bajo una carga conocida. La pérdida de peso y la pérdida de dft son una medida de la resistencia de una película a la abrasión y son determinadas tras un número especificado de ciclos. El aparato utilizado es un Taber Abrasion Modelo 503, de la Taber Instrument Company. Todos los ensayos de abrasión de Taber son llevados a cabo con ruedas abrasivas CS17 / carga de 1 kg / 1000 ciclos, excepto allí donde se indique otra cosa. Las ruedas son limpiadas para refrescar la superficie abrasiva cada 250 ciclos.

Ensayo de Abrasión con Papel de Lija (SPAT) - Muestras de chapas de aluminio con recubrimiento antiadherente (de 10 cm x 30 cm) son sometidas a abrasión con pedazos cuadrados (de 5 cm x 5 cm) de papel de lija. El papel de lija tiene una cara rugosa y una cara lisa recubierta con adhesivo piezosensible. A los efectos del ensayo, la cara lisa está adherida a una esponja blanda (de 7 x 7 x 2,5 cm), quedando al descubierto la cara rugosa del papel de lija. La cara rugosa del papel de lija es aplicada contra el recubrimiento antiadherente bajo una carga constante especificada. El papel de lija es movido en vaivén con un recorrido total de 16,4 cm y a una frecuencia de 53 ciclos por minuto. Tras un número de ciclos especificado, el papel de lija es sustituido por un nuevo pedazo de papel de lija. El espesor de la película del recubrimiento es medido inicialmente y tras un número especificado de ciclos. La medición es llevada a cabo en el centro de la marca formada por el papel de lija abrasivo, es decir a aproximadamente 8 cm de ambos lados. La abrasión es expresada como la pérdida de espesor de la película en función del número de ciclos.

Ensayo de Abrasión por Garra de Tigre Mecánica (MTP) Un sustrato recubierto es rayado continuamente con puntas de estilete de tres puntos que van en un soporte con peso (con un peso total de 400 g) que hace girar los estiletos contra la superficie del sustrato recubierto. Para acelerar la penetración a través de todo el espesor del recubrimiento, la rotación de los estiletos produce una marca continua de forma circular que va penetrando en todo el recubrimiento hasta alcanzar el sustrato, el sustrato es calentado a 200°C durante este ensayo de rayado, y es registrado el tiempo necesario para que se produzca tal penetración total. Cuanto más largo es el período de tiempo necesario para que se produzca la penetración total, tanto mejor es la durabilidad del recubrimiento antiadherente.

Ensayo de Rayado con Utensilio Mecánico - (MUST) Muestras de sustratos de aluminio con recubrimiento antiadherente son sometidas a los ensayos de resistencia a la abrasión y al rayado aplicando una plaqueta cortante metálica triangular de torneado a la superficie recubierta. La plaqueta cortante triangular de torneado es un postizo de torneado de carburo de tungsteno llamado TNMG 322, que es suministrado comercialmente por la MSC Industrial Supply Company, de Plainview, N.Y. El sustrato recubierto es montado en una placa caliente que es calentada a una temperatura de 400°F (204°C) para simular las condiciones de cocción. El sustrato recubierto es sometido al movimiento de un brazo de vaivén equipado con la plaqueta cortante triangular bajo una carga especificada de 1,6 kg. La plaqueta cortante efectúa un movimiento de oscilación a una frecuencia de 1 ciclo por segundo por sobre la superficie antiadherente, produciendo una marca de desgaste de 3 mm x 53 mm. Se deja que la plaqueta cortante efectúe el movimiento oscilante hasta que se observa la primera aparición de metal al desnudo en el surco hecho por la plaqueta cortante. Al haber sido efectuada esta observación se suspende el ensayo, y se registra el número total de ciclos. El ensayo es repetido tres veces, y es registrado el número medio de ciclos hasta el fallo.

EJEMPLOS

Fluoropolímero

Micropolvo de PTFE: Fluoroaditivo Zonyl® de la calidad MP 1600, suministrado por la DuPont Company, de Wilmington, DE.

5 Dispersión de PTFE-1: Dispersión de resina de fluoropolímero de TFE con un peso específico en condiciones normales (SSG) de 2,25 medido según ASTM D4895 y un tamaño de partículas en dispersión en crudo (RDPS) de 0,25-0,28 micrómetros.

10 Dispersión de PTFE-2: Dispersión de resina de fluoropolímero de TFE DuPont de la calidad 30, suministrada por la DuPont Company, de Wilmington, DE.

15 Dispersión de FEP: Dispersión de resina de fluoropolímero de 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 índice de fusión de 11,8-21,3 medido a 372°C por el método de ASTM D-1238 modificado como se describe en la Patente U.S. 4.380.618.

Dispersión de PFA: Dispersión de resina de fluoropolímero de PFA DuPont de la calidad 335, suministrada por la DuPont Company, de Wilmington, DE.

20 Aglutinante polimérico

Son utilizadas dos resinas de poliamidaimida:

25 La PAI-1 (en el Ejemplo 1) es una solución al 36% en peso de resina de PAI en un disolvente basado en NMP (NMP = N-metil-2-pirrolidona) que contiene nafta y alcohol butílico en la relación de NMP/nafta/alcohol = 40,5/21,5/2,0 (calidad PD-10629, Phelps-Dodge; Magnet Wire Co.).

30 La PAI-2 (en el Ejemplo 3) es poli(amidaimida) Torlon® AI-10 (Amoco Chemicals Corp.), que es una resina sólida (que puede ser revertida en sal poliámica) que contiene un 6-8% de NMP residual.

35 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 ácido es disuelto 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 amina terciaria, y preferiblemente con trietilamina, para formar la sal que es soluble en agua, como se describe más detalladamente en la Patente U.S. 4.014.834 (Concannon).

Resina de Sulfuro de Polifenileno (PPS) Ryton VI de la Phillips Petroleum

40 Endurecedor pelicular inorgánico

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

P 1200 = Tamaño de partículas de promedio $15,3 \pm 1$ micrómetros

45 P 600 = Tamaño de partículas de promedio $25,8 \pm 1$ micrómetros

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

50 P 320 = Tamaño de partículas de promedio $46,2 \pm 1,5$ micrómetros

El tamaño de partículas de promedio es medido por sedimentación utilizando la Norma FEPA 43-GB 1984R 1993 o respectivamente la norma ISO 6344, según la información facilitada por el proveedor.

55 Óxido de aluminio suministrado por la Universal Abrasives, Stafford, Inglaterra.

F 1200	Tamaño de partículas de promedio 3 micrómetros
F 500	Tamaño de partículas de promedio 12,8 micrómetros
F 360	Tamaño de partículas de promedio 22,8 micrómetros
F 240	Tamaño de partículas de promedio 44,5 micrómetros

El tamaño de partículas de promedio es medido por sedimentación utilizando la Norma FEPA 42-GB-1984 según la información facilitada por el proveedor.

Ejemplo 1 – Sistema de multi-recubrimiento, Óxido de Aluminio en la Imprimación

Un sistema de 3 capas de imprimación/capa intermedia/capa final es aplicado a sustratos de aluminio por recubrimiento con rodillo, es decir siendo el recubrimiento aplicado al sustrato por una serie de rodillos. Los sustratos son lisos, habiendo sido lavados para retirar la grasa, pero no habiéndoles sido impartida rugosidad mecánicamente.

Una composición de imprimación como la descrita en la Tabla 1 favorece la adherencia al sustrato metálico y es aplicada a razón de un espesor de película de promedio de 3 micrómetros.

Tabla 1 - Composición de Imprimación

Ingrediente	Porcentaje en Peso
Pigmento de Negro de Carbón	1,83
Carga de Silicato de Aluminio	0,92
Síllice Coloidal estabilizada con sodio "Ludox ^{MF} " de DuPont	2,13
PTFE-1 (VF 10 ¹⁰ Pa Seg.)	8,61
FEP (VF 2-4x10 ³ Pa Seg.)	5,74
PAI-2	4,79
Polinaftalenosulfonato Sódico	0,26
Agente Superficial Activo Aniónico	-
Surfinol 440 de Air Products	0,26
Agua Desionizada	65,74
Agente superficial activo no iónico de octilfenolpolietoxi	0,31
Dietilanolamina	0,68
Trietilamina	1,35
Alcohol furfurílico	3,72
N-Metilpirrolidona	3,14
Agente superficial activo no iónico de nonilfenolpolietoxi	0,52
Total	100

La composición para la capa intermedia contiene PTFE, aglutinante polimérico y aproximadamente un 15% en peso de alúmina fundida que tiene una dureza Knoop de ~ 2100 y está indicada en la siguiente Tabla 2 para los ejemplos 2-2 a 2-3. A efectos comparativos, la composición de la capa de recubrimiento intermedia del ejemplo 2-1 no contiene óxido de aluminio. Las composiciones de las capas de recubrimiento intermedias de los ejemplos 2-2 a 2-3 varían en cuanto a la calidad de la alúmina añadida, variando cada calidad en cuanto al tamaño de partículas de promedio como se indica en la Tabla 6. En el ejemplo 2-2 son añadidas a la composición de la capa de recubrimiento intermedia partículas de F-1200 (con un tamaño de partículas de promedio de 3 micrómetros). En el ejemplo 2-3 es añadida una mezcla de dos distintos tamaños de partículas de alúmina (F500 y F360 en una relación de 33/66). El papel que desempeña la capa intermedia es el de favorecer la adherencia y la flexibilidad del recubrimiento, y dicha capa intermedia es aplicada con un espesor de película de promedio de 5-8 micrómetros. La capa intermedia hace de capa inferior.

Tabla 2 - Composición Intermedia

Descripción	Porcentaje en Peso
Dióxido de titanio	6,21
Negro de carbón	2,26
Silicato de aluminio	1,13
Sulfato de bario	3,66
Alúmina fundida	14,69
PTFE-1	24,02
Polímero acrílico	1,74
Sulfuro de polifenileno	3,66
Agente superficial activo Surfinol 440	0,29
Agente superficial activo de polinaftalenosulfonato sódico	0,37
Agente superficial activo no iónico de octilfenolpolietoxi	0,73
Agente superficial activo no iónico de nonilfenolpolietoxi	1,44
Butilglicol	0,73
Agua	37,09
Trietanolamina	1,98
Total	100
% en peso de sólidos = 56%	
P/B = 99,6 (pigmento principal = 30,2; Pigmento extensor = 36,21)	
Aglutinante = 3,66	

Fluoropolímero = 24,02 F/B = 6,6

La composición de la capa final, cuya composición está descrita en la siguiente Tabla 3, proporciona la propiedad de antiadherencia, y es aplicada con un espesor de aproximadamente 15 micrómetros. La capa final hace de capa superior.

5

Tabla 3 - Capa Final

Ingredientes	Porcentaje en Peso
Dióxido de Titanio "Afflair" 153 Escamas de mica recubierta de Merck	4,92
Pigmento de negro de carbón	0,26
Carga de silicato de aluminio	0,13
PTFE-1	40,65
Agente superficiactivo de polinaftalenosulfonato sódico	0,04
Agente antiespumante Bevaloid 680 de BELALOID	0,35
Agua	41,64
Trietanolamina	6,99
Agente espesante acrílico Acrisol RM5 de Rohm and Haas	2,51
Agente superficiactivo no iónico de nonilfenilpolietoxi	2,51
Total	100

La técnica de aplicación de recubrimientos con rodillos se caracteriza por la formación de irregularidades superficiales (fluencia irregular de la película). Como consecuencia de las irregularidades superficiales, el espesor de la película una vez seca puede variar entre 7 y 70 micrómetros (en los casos extremos) con un espesor de película seca de promedio de 20-30 micrómetros.

Las capas múltiples del sistema de recubrimiento son aplicadas secuencialmente aplicando las sucesivas capas antes del secado de las capas anteriores, con un secado mínimo y sin curado entre capas, y entonces el sistema de recubrimiento es curado a una temperatura tal como la de aproximadamente 400°C por espacio de un mínimo período de tiempo de 3 minutos. El sistema multicapa tiene un espesor de película en seco de 25 micrómetros de promedio. Los sustratos son sometidos al ensayo de abrasión SPAT como se ha descrito anteriormente. El ensayo de abrasión SPAT es llevado a cabo como se ha descrito anteriormente al explicar los métodos de ensayo. El papel de lija es de óxido de aluminio P-220, STIKIT^{MF} 255 RD 800 B de la 3M Company (MF = marca de fábrica) y tiene un tamaño de grano de aluminio de 55 micrómetros de promedio. La carga especificada es de 1,250 kg. En el ensayo son efectuados 400 ciclos, cambiando el papel abrasivo cada 100 ciclos.

Los resultados de este ensayo de abrasión están indicados en la Tabla 4. Los sustratos recubiertos son seccionados y visionados con un microscopio electrónico de exploración (SEM) para determinar la relación a/b (es decir, la relación del espesor del recubrimiento a la medida más grande de una partícula) y el número de partículas con una relación a/b de 0,8-2,0 por 1 cm de longitud de una sección transversal del recubrimiento.

Tabla 4 - Resistencia a la Abrasión, Multicapa

30

Ejemplo	Calidad de Alúmina*	Abrasión 400 Ciclos (penetración)	Puntos de Desviación/cm	a/b
2-1	Ninguna	Intenso desgaste	Ninguno	
2-2	F1200	Desgaste mediano	Ninguno	3,5 5,9
2-3	F500 & F360 (33/66)	Poco desgaste	10	1,3 1,7 2,9

*Alúmina Fundida de Universal Abrasives

Los resultados que están indicados en la Tabla 4 ponen de manifiesto que al aumentar el tamaño de las partículas de alúmina mejora la resistencia a la abrasión. Como se aprecia en el ejemplo 2-1, sin adición de óxido de aluminio el sustrato es desgastado intensamente dejando al descubierto el metal al desnudo. Para el ejemplo 2-2 es visible un desgaste mediano que sugiere que las partículas de F 1200 (de un tamaño de partículas de promedio de 3 micrómetros) son demasiado pequeñas para este sistema multicapa. El ejemplo 2-3 con partículas de alúmina F500/F360 de mayor tamaño resiste la abrasión del ensayo SPAT con poco desgaste.

Para el ejemplo 2-3, el SEM pone de manifiesto que hay 10 grandes partículas por 1 cm de longitud de una sección transversal del recubrimiento (10 partículas situadas dentro de la gama de relaciones a/b = 0,8-2,0) que redundan en 10 puntos de desviación en la superficie del recubrimiento. Para los ejemplos 2-1 sin alúmina y 2-2 con partículas de alúmina que tienen un pequeño tamaño de partículas de promedio y unas relaciones a/b > 2, no hay puntos de desviación en la superficie del recubrimiento, a lo que le corresponde una mala actuación en los ensayos de abrasión.

40

Para los sistemas de capas múltiples tales como el descrito en el Ejemplo 1, las grandes partículas son añadidas solamente a la capa inferior. Estas partículas deben ser lo suficientemente grandes como para extenderse desde la capa inferior y trascender a través del espesor de la capa superior para crear puntos de desviación en la superficie del recubrimiento. Por consiguiente, en un sistema multicapa es poco probable que las pequeñas partículas en la capa intermedia den lugar a mejoramiento adicional alguno de la resistencia a la abrasión, como puede apreciarse en el caso del sistema monocapa del Ejemplo 1.

Ejemplo 3 - Sistema Multicapa, Carburo de Silicio en la Imprimación

Un sistema antiadherente de 3 capas de imprimación/capa intermedia/capa final con partículas de SiC en la imprimación es aplicado por pulverización sobre un sustrato de aluminio liso que ha sido tratado tan sólo por lavado para retirar la grasa pero al que no le ha sido impartida rugosidad mecánicamente. El SiC en polvo es una mezcla de tres calidades P320/P400/P600 incorporadas según la relación en peso de 20/40/40. Los tamaños de partículas de promedio son como se ha especificado anteriormente. La composición de la imprimación está indicada en la Tabla 5. La imprimación hace de capa inferior y es aplicada sobre un sustrato de aluminio liso y secada. La textura superficial presenta un aspecto como el del papel de lija.

La capa intermedia es entonces aplicada por pulverización sobre la imprimación ya secada. La capa final es aplicada antes del secado de la capa intermedia. Las composiciones de la capa intermedia y de la capa final están indicadas en las Tablas 6 y 7 respectivamente. La capa intermedia y la capa final hacen de capas superiores. El recubrimiento es curado por coadura a una temperatura de 430°C.

Es importante aplicar la imprimación/capa intermedia/capa final a razón de un espesor de película en seco controlado de 15-20/15/5-10 micrómetros respectivamente, porque la superficie de la imprimación es muy rugosa y los valles son llenados por la capa intermedia y la capa final. Las grandes partículas de SiC se extienden desde la imprimación (capa inferior) y a través del espesor de la capa superior llegando hasta justo debajo de la parte superior para así crear puntos de desviación en la superficie del recubrimiento. Estas grandes partículas aseguran la formación de los puntos de desviación que son necesarios para oponer resistencia a la abrasión.

El sustrato recubierto es sometido al ensayo de abrasión MPT, al ensayo de abrasión SPAT y al ensayo de rayado y abrasión MUST que han sido descritos anteriormente. El sustrato recubierto es también seccionado y visionado con un microscopio electrónico de exploración (SEM).

En el ensayo SPAT, la carga especificada es de 4,211 kg y el papel de lija es de óxido de aluminio P320 (con un tamaño de grano de promedio de 45 micrómetros), del tipo RDB 800B de la 3M Company. El papel de lija es renovado cada 50 ciclos. El espesor de película es medido inicialmente y tras cada 50 ciclos.

Tabla 5 - Composición de la Imprimación

Ingredientes	Porcentaje en Peso
PAI-1	4,28
Agua	59,35
Alcohol Furfurílico	3,30
Dietiletanolamina	0,60
Trietilamina	1,21
Trietanolamina	0,20
N-Metilpirrolidona	2,81
Alcohol Furfurílico	1,49
Agente surfactivo Surfynol 440	0,22
SiC P400	3,30
SiC P600	3,30
SiC P320	1,66
PTFE-2 (sólidos en dispersión acuosa)	3,86
Agente surfactivo de alquilfeniletóxi	1,59
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,65
Polisilicato Ludox AM	0,87
Pigmento azul ultramarino	1,63
Pigmento de negro de carbón	0,28
Alúmina de 0,35-0,50 micrómetros	7,40
Total	100
% de sólidos = 30,4	
P/B = 142%	
Densidad = 1,21	
Porcentaje volumétrico de sólidos = 15,16%	

Tabla 6 - Capa Intermedia

Ingredientes	Porcentaje en Peso
PTFE-2 (sólidos en dispersión acuosa)	33,80
Agente surfactante no iónico de nonilfenolpolietoxi	3,38
Agua	34,82
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	6,10
Agente surfactante no iónico de octilfenolpolietoxi	2,03
Mica Iriodin 153 de MERCK	1,00
Pigmento azul ultramarino	0,52
Alúmina de 0,35-0,50 micrómetros	2,39
Trietanolamina	5,87
Octoato de cerio	0,57
Ácido oleico	1,21
Butilcarbitol	1,52
Hidrocarburo Solvesso 100	1,90
Resina acrílica	4,89
Total	100

5

Tabla 7 - Capa Final

Ingredientes	Porcentaje en Peso
PTFE-2 (sólidos en dispersión acuosa)	40,05
Agente surfactante no iónico de nonilfenolpolietoxi	4,00
Agua	35,56
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	2,11
Agente surfactante no iónico de octilfenolpolietoxi	1,36
Mica Iriodin 153 de MERCK	0,43
Octoato de cerio	0,59
Ácido oleico	1,23
Butilcarbitol	1,55
Trietanolamina	5,96
Hidrocarburo Solvesso 100	1,94
Resina acrílica	5,22
Total	100

10

En la Fig. 2 se muestra una micrografía de microscopio electrónico de exploración (SEM) de la sección transversal del recubrimiento multicapa. Debido a la presencia de grandes partículas en el recubrimiento, en cada zona de partícula donde la relación a/b está situada dentro de la gama de relaciones de 0,8-2,0 hay un punto de desviación. La partícula 21 tiene una relación de forma (b/s) de 1,4. La partícula 21 está ilustrada con una relación a/b de 1,0, y está indicado con 22 un punto de desviación en la superficie del recubrimiento.

15

El recubrimiento de este ejemplo 2 tiene aproximadamente 80 puntos de desviación por 1 cm de longitud de la sección transversal. El recubrimiento resiste durante al menos 3 horas el ensayo de abrasión MTP descrito anteriormente. En comparación con ello, con un sistema multicapa comercial que es similar al descrito en la Patente U.S. 5.160.791, Tabla 1, y no tiene carburo de silicio es obtenida una marca de abrasión tras haber transcurrido un período de tiempo de tan sólo 90 a 120 minutos.

20

Son obtenidos resultados similares con el ensayo SPAT utilizando papel de lija de alúmina P1200. Tras 3000 ciclos el recubrimiento reforzado con SiC presenta muy pocos signos visibles de abrasión y tan sólo una pérdida de espesor de la película de unos pocos micrómetros. En comparación con ello, un sistema multicapa que es similar al descrito en la Patente U.S. 5.160.791, Tabla 1, y no tiene carburo de silicio falla por completo en el ensayo de abrasión, quedando totalmente desgastado hasta el metal tras el mismo número de ciclos.

25

30

Son también sometidos al ensayo MUST anteriormente descrito sustratos preparados según este ejemplo. El ensayo tiene el atributo de llevar a cabo en una muestra de sustrato una combinación de ensayos de abrasión y de rayado. Utilizando la plaqueta cortante metálica triangular oscilante de torno cargada con un peso, la superficie antiadherente de una muestra de sustrato es sometida a una serie de tres ensayos para determinar el número de ciclos hasta quedar al descubierto el metal al desnudo. Para esta muestra, los resultados de los ensayos ponen de manifiesto que el metal al desnudo queda al descubierto tras 303, 334 y 265 ciclos respectivamente, con un promedio de 301 ciclos. En comparación con ello, los resultados de los ensayos efectuados con un sistema multicapa comercial que es similar al descrito en la Patente U.S. 5.160.791, Tabla 1, y no tiene carburo de silicio ponen de manifiesto que el metal al desnudo queda al descubierto tras 135, 135 y 135 ciclos respectivamente, con un promedio de 135 ciclos.

EJEMPLO 3

5 Análogamente al Ejemplo 2, las de una serie de chapas de aluminio lisas de ensayo son recubiertas con un sistema antiadherente de 3 capas de imprimación/capa intermedia/capa final. La composición de imprimación aplicada a una chapa no contiene partículas de SiC en la misma. Las otras chapas tienen imprimaciones que tienen cada una un 8,3% en peso de partículas de SiC de un distinto tamaño de partículas (de 3 micrómetros de promedio, de 15 micrómetros de promedio y de > 25 (mezcla como se indica en la Tabla 5) micrómetros de promedio, respectivamente). Todas las chapas son recubiertas con una capa intermedia y una capa final como se ha descrito en el Ejemplo 2. La resistencia del recubrimiento a la abrasión es sometida a ensayo utilizando el ensayo SPAT, efectuando un lijado con papel de lija de alúmina P320 bajo una carga de 4,211 kg. Tras cada 50 ciclos el papel de lija es renovado, y es medido el espesor de la película seca. Los resultados están ilustrados en la Figura 3. La Figura 3 es un gráfico que muestra la relación existente entre el tamaño de partículas de SiC incorporadas a razón de una cantidad de carga constante de un 8,3% en peso en la imprimación y la resistencia a la abrasión. El espesor de película en seco (dft) está registrado gráficamente referido al número de ciclos de abrasión para determinar la cantidad de pérdida de película. Con un sistema multicapa que tiene pequeñas partículas (de 3 micrómetros) en la imprimación, la pérdida de espesor de película es casi la misma como para la imprimación sin SiC. Con grandes partículas de SiC (> 25 micrómetros) en la imprimación la resistencia a la abrasión se ve muy mejorada. Con un tamaño de partículas de SiC de 15 micrómetros son obtenidos resultados intermedios.

EJEMPLO 4

25 Análogamente al Ejemplo 2, las de una serie de chapas de aluminio lisas de ensayo son recubiertas con un sistema antiadherente de 3 capas de imprimación/capa intermedia/capa final. La composición de imprimación aplicada a las chapas varía en cuanto a la cantidad de partículas de SiC. El SiC en polvo en todas las imprimaciones es una mezcla de tres calidades P320/P400/P600 que guardan entre sí la relación en peso de 20/40/40. Todas las chapas son recubiertas con una capa intermedia y una capa final como se ha descrito en el Ejemplo 2.

30 La resistencia del recubrimiento a la abrasión es sometida a ensayo utilizando el ensayo SPAT, efectuando un lijado con papel de lija de alúmina P320 bajo una carga de 4,221 kg. Tras cada 50 ciclos el papel de lija es renovado, y es medido el espesor de la película en seco. Los resultados están ilustrados en la Figura 4. La Figura 4 es un gráfico que muestra la relación existente entre el % en peso de SiC y la resistencia a la abrasión (pérdida del espesor de película en seco). El espesor de la película en seco (dft) es registrado gráficamente referido al número de ciclos de abrasión para determinar la cantidad de pérdida de película. Para las mayores cantidades de grandes partículas de SiC hay menos pérdida de película debida a la abrasión.

35 Es también medido para cada muestra sometida al ensayo de abrasión el número de puntos de desviación mediante un examen con microscopio electrónico de exploración (SEM) de la sección transversal de la película. Una mayor concentración de cerámica redundará en un mayor número de puntos de desviación en la superficie del recubrimiento. Los resultados están indicados en la siguiente Tabla 10.

Tabla 10-Concentración de SiC

%de SiC en Peso en la Imprimación	Número de Puntos de Desviación por cm
0	0
1	3
3	10
6	19
8,3	28

45 Los resultados demuestran claramente que el número de puntos de desviación aumenta con la concentración de la carga y contribuye a una mejor resistencia a la abrasión. La resistencia a la abrasión se logra con al menos 3 puntos de desviación por cm de la sección transversal del recubrimiento.

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de una composición para formar un recubrimiento (12) en un sustrato (10) exhibiendo resistencia a la abrasión, comprendiendo la composición fluoropolímero y endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, en el que dicho endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica comprende grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) que tienen un tamaño medio de al menos 14 micrómetros y además comprende partículas más pequeñas (15) de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, siendo la cantidad de dichas grandes partículas suficiente para proporcionar al menos 3 de dichas partículas por 1 cm de longitud de la sección transversal del recubrimiento formado a partir de dicha composición, trascendiendo dichas grandes partículas a la superficie de dicho recubrimiento para dar una textura a la superficie expuesta de dicho recubrimiento.
- 2.- El uso de la reivindicación 1, en el que la relación del espesor de dicho recubrimiento (12) formado a partir de dicha composición al diámetro mayor de dichas grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) está dentro de la gama de valores de 0,8 a 2,0, y la relación del espesor de dicho recubrimiento al diámetro mayor de dichas partículas pequeñas (15) es mayor que 2.
- 3.- El uso de la reivindicación 1, en el que al menos el 30% en peso de dicho endurecedor pelicular tipo carga comprende dichas grandes partículas cerámicas (13, 14, 16).
- 4.- El uso de la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende además un aglutinante polimérico, siendo la relación en peso del fluoropolímero al aglutinante polimérico de 0,5 a 2,0:1 y siendo la relación en peso del endurecedor pelicular tipo carga al fluoropolímero de al menos 1,4:1.
- 5.- El uso de la reivindicación 4, en el que dicha composición es una imprimación.
- 6.- El uso de la reivindicación 4, en el que al menos el 30% en peso de dicho endurecedor pelicular tipo carga comprende grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) que tienen un tamaño de partícula medio de al menos 20 micrómetros.
- 7.- El uso de la reivindicación 6, en que dichas partículas tienen una dureza Knoop de al menos 1200.
- 8.- El uso de la reivindicación 7, en el que dichas partículas tienen una relación de forma no mayor a 2,5.
- 9.- El uso de la reivindicación 5, en el que dicho sustrato (10) tiene un perfil de superficie de menos de 1,25 micrómetros.
- 10.- El uso de la reivindicación 9, en el que la relación del espesor de dicho recubrimiento (12) al diámetro mayor de dichas grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) está dentro de la gama de valores de 0,8 a 2,0 y la relación del espesor de dicho recubrimiento al diámetro mayor de dichas partículas cerámicas más pequeñas (15) es mayor que 2.
- 11.- El uso de la reivindicación 5, en el que dicho endurecedor pelicular tipo carga incluye carburo de silicio.
- 12.- El uso de la reivindicación 5, en el que dicho endurecedor pelicular tipo carga incluye óxido de aluminio.
- 13.- El uso de la reivindicación 5 en el que dicha composición está en la forma de una dispersión acuosa, habiendo sido hecho dicho fluoropolímero mediante polimerización en dispersión acuosa, incluyendo la forma de dispersión acuosa de dicha composición la dispersión acuosa en la cual se hizo dicho fluoropolímero.
- 14.- El uso de la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende fluoropolímero, aglutinante polimérico y endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, en el que al menos el 30% en peso de dicho endurecedor pelicular tipo carga comprende grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) que tienen un tamaño medio de al menos 14 micrómetros y dicho endurecedor pelicular tipo carga comprende además partículas más pequeñas (15) de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, siendo la cantidad de dichas grandes partículas suficiente para proporcionar al menos 3 de dichas partículas por 1 cm de longitud de la sección transversal del recubrimiento formado a partir de dicha composición, trascendiendo dichas grandes partículas a la superficie de dicho recubrimiento para dar una textura a la superficie expuesta de dicho recubrimiento.
- 15.- El uso de la reivindicación 1, en el que el endurecedor pelicular tipo carga comprende grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) que tienen un tamaño de partícula medio de al menos 20 micrómetros.
- 16.- El uso de la reivindicación 1, en el que dichas grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) tienen una dureza Knoop de al menos 1200.
- 17.- El uso de la reivindicación 1, en el que las grandes partículas cerámicas se seleccionan de nitruros inorgánicos, carburos, boruros y óxidos.
- 18.- El uso de la reivindicación 1, en el que la composición es una dispersión acuosa.

- 19.- El uso de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además un líquido orgánico.
- 5 20.- El uso de la reivindicación 18, en el que la composición comprende además un líquido orgánico.
- 21.- El uso de la reivindicación 1, en el que dichas grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) son de carburo de silicio.
- 22.- El uso de la reivindicación 1, en el que dichas grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) son de óxido de aluminio.
- 10 23.- El uso de la reivindicación 1, en el que dicho sustrato (10) tiene un perfil de superficie de menos de 1,25 micrómetros.
- 15 24.- Un sustrato (10) recubierto con un recubrimiento (12) exhibiendo resistencia a la abrasión, comprendiendo el recubrimiento fluoropolímero y un endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, en el que dicho endurecedor pelicular tipo carga comprende grandes partículas cerámicas (13, 14, 16) que tienen un tamaño medio de al menos 14 micrómetros y además comprende partículas más pequeñas (15) de endurecedor pelicular consistente en una carga inorgánica, siendo la cantidad de dichas grandes partículas suficiente para proporcionar al menos 3 de dichas partículas por 1 cm de longitud de la sección transversal del recubrimiento, trascendiendo dichas grandes partículas a la superficie de dicho recubrimiento para dar una textura a la superficie expuesta de dicho recubrimiento.
- 20

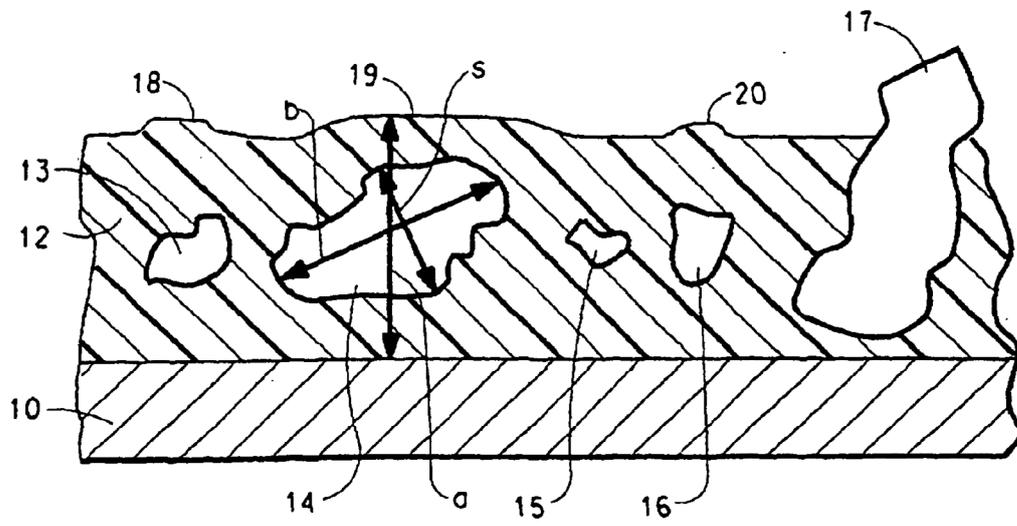


FIG. 1

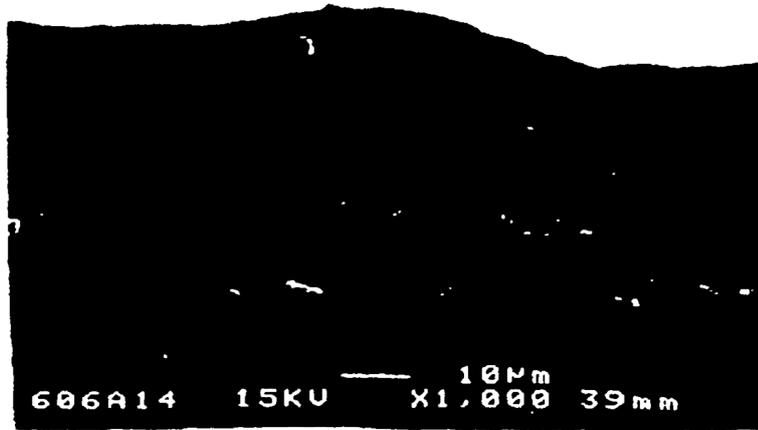


FIG. 2

FIG. 3

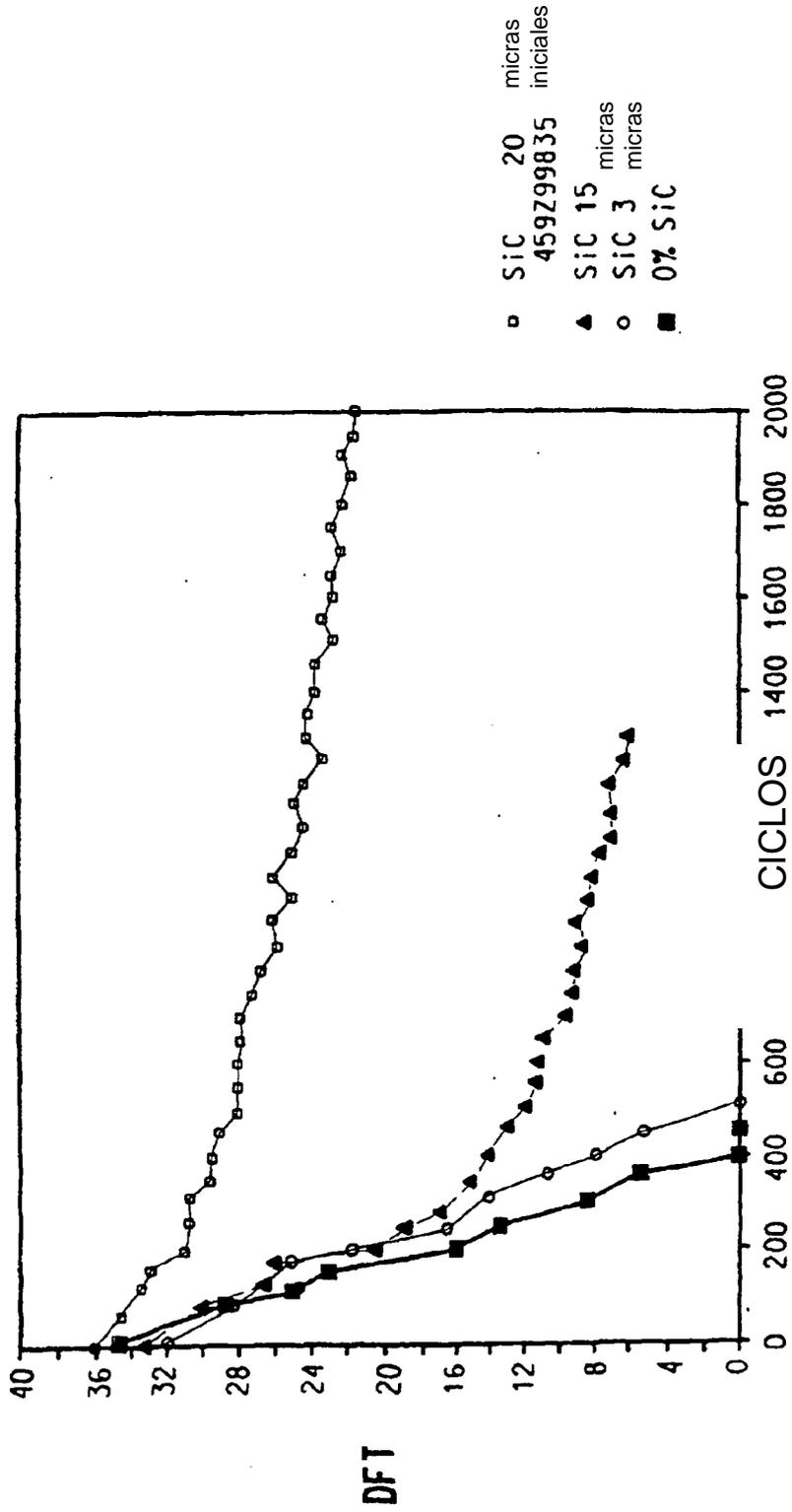


FIG. 4

