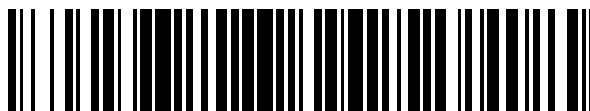


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 444**

51 Int. Cl.:
C08L 27/18 (2006.01)
C09D 127/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09793019 .2**
96 Fecha de presentación: **25.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2342279**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2011**

54 Título: **Recubrimiento de fluoropolímeros mezclados para sustratos rígidos**

30 Prioridad:
16.01.2009 US 145433 P
26.09.2008 US 100311 P
31.10.2008 US 109950 P
20.01.2009 US 145875 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2012

73 Titular/es:
WHITFORD CORPORATION (100.0%)
47 Park Avenue
Elverson, PA 19520, US

72 Inventor/es:
HARVEY, LEONARD, W. y
LEECH, LAWRENCE, D.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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).

ES 2 391 444 T3

DESCRIPCIÓN

Recubrimientos de fluoropolímeros mezclados para sustratos rígidos.

Remisión a solicitudes afines

- Esta solicitud reivindica el beneficio de acuerdo con el título 35, U.S.C. §119(e) de la Solicitud de Patente U.S. Provisional No. de Serie 61/100311, titulada BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, presentada el 26 de septiembre de 2008; Solicitud de Patente U.S. Provisional No. de Serie 61/109950, titulada FLUOROPOLYMER TOPCOATS INCLUDING BLENDED FLUOROPOLYMER ADDITIVES, presentada el 31 de octubre de 2008; Solicitud de Patente U.S. Provisional No. de Serie 61/145433, titulada BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, presentada el 16 de enero de 2009; y Solicitud de Patente U.S. Provisional No. de Serie 61/145875, titulada BLENDED FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS, presentada el 20 de enero de 2009, incorporándose expresamente las descripciones de todas ellas por referencia en esta memoria en su totalidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

- La presente invención se refiere a fluoropolímeros y, en particular, se refiere a recubrimientos de fluoropolímeros, tales como recubrimientos del tipo utilizado sobre sustratos rígidos tales como baterías de cocina u otras aplicaciones en las cuales se desea una superficie antiadherente y/o superficie resistente a la abrasión. En particular, la presente invención se refiere a un recubrimiento de fluoropolímeros que tiene características antiadherentes o de desprendimiento mejoradas y/o resistencia mejorada a la abrasión.

2. Descripción de la Técnica Afín

- Los fluoropolímeros son polímeros de cadena larga que comprenden principalmente unidades etilénicas lineales que se repiten en las cuales algunos o la totalidad de los átomos de hidrógeno están reemplazados con flúor. Ejemplos incluyen politetrafluoretileno (PTFE), metilfluoroalcoxi (MFA), fluoro-etileno-propileno (FEP), perfluoroalcoxi (PFA), poli(clorotrifluoroetileno) y poli(fluoruro de vinilo).

- Los sistemas de recubrimiento antiadherentes que incluyen fluoropolímeros se aplican en capas simples o múltiples a la superficie de un sustrato para proporcionar un sustrato recubierto que tiene un recubrimiento antiadherente al cual no se adherirán los materiales extraños. En un sistema de recubrimiento de capas múltiples, el recubrimiento antiadherente incluye generalmente una imprimación y una capa de acabado, y opcionalmente una o más capas intermedias.

- El uso de sistemas de recubrimiento antiadherentes que se aplican a un sustrato en capas múltiples se conoce desde hace muchos años. Las imprimaciones para tales sistemas contienen típicamente una resina aglomerante orgánica resistente al calor y una o más resinas de fluoropolímero, junto con diversos pigmentos y cargas opacos. Las capas intermedias contienen principalmente fluoropolímeros con ciertas cantidades de pigmentos opacos, cargas y adyuvantes coalescentes, mientras que las capas de acabado están compuestas casi por completo de fluoropolímeros, tales como enteramente politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE), o HPTFE con una pequeña cantidad de un fluoropolímero procesable en fusión.

Lo que se requiere es un sistema de recubrimiento antiadherente que constituya una mejora sobre lo que antecede.

SUMARIO DE LA INVENCION

- La presente invención proporciona una composición de recubrimiento de fluoropolímero que puede aplicarse sobre una imprimación y/o al menos una capa intermedia en un sistema de recubrimiento antiadherente. La composición de recubrimiento puede prepararse y aplicarse en la forma de una dispersión líquida, e incluye al menos un Componente base de fluoropolímero, tal como politetrafluoretileno (PTFE) y, en particular, al menos un PTFE de peso molecular alto (HPTFE). La composición de recubrimiento incluye adicionalmente una composición de fluoropolímeros mezclada. La composición de fluoropolímeros mezclada es una mezcla de al menos un PTFE de peso molecular bajo (LPTFE) y al menos un fluoropolímero procesable en fusión. Después de aplicación directa a un sustrato o sobre un recubrimiento subyacente, el recubrimiento demuestra resistencia mejorada a la abrasión y el rayado, así como características mejoradas de desprendimiento, en comparación con los recubrimientos conocidos que incluyen solamente HPTFE o HPTFE con una pequeña cantidad de fluoropolímero procesable en fusión.

- La presente invención proporciona una composición de recubrimiento de fluoropolímeros, que comprende: un Componente base de fluoropolímero presente en una cantidad comprendida entre 30% en peso y 96% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en la composición de recubrimiento, comprendiendo el Componente base de fluoropolímero al menos un fluoropolímero que incluye politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE) en la forma de una dispersión acuosa y que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 500.000; y una composición de fluoropolímeros mezclada presente en una cantidad comprendida entre 4% en peso y 70% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros contenidos en la

composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de fluoropolímeros mezclada: al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) en la forma de una dispersión acuosa y que tiene una primera temperatura de fusión (T_m) de 335°C o menos; y al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) en la forma de una dispersión acuosa.

- 5 El Componente base de fluoropolímero puede estar presente en una cantidad comprendida entre 60% en peso y 96% en peso, y la composición de fluoropolímeros mezclada está presente en una cantidad comprendida entre 4% en peso y 40% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en la composición de recubrimiento. El al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) puede estar presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso, y el al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) está presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en la composición de recubrimiento.

- 10 El al menos un fluoropolímero procesable en fusión puede comprender perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 20% en peso y 85% en peso, basada en el peso total de sólidos de los fluoropolímeros en la composición de fluoropolímeros mezclada. El al menos un fluoropolímero procesable en fusión puede comprender perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 37% en peso y 65% en peso, basada en el peso total de sólidos de los fluoropolímeros en la composición de fluoropolímeros mezclada.

- 15 El al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) puede tener un tamaño medio de partícula seleccionado dentro del grupo constituido por 0,9 micrómetros (μm) o menos, 0,75 micrómetros (μm) o menos, 0,5 micrómetros (μm) o menos, 0,4 micrómetros (μm) o menos, 0,3 micrómetros (μm) o menos, y 0,2 micrómetros (μm) o menos. El al menos un tetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) puede tener una primera temperatura de fusión (T_m) seleccionada dentro del grupo constituido por 332°C o menos, 330°C o menos, 329°C o menos, 328°C o menos, 327°C o menos, 326°C o menos, y 325°C o menos. El al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) puede seleccionarse del grupo constituido por: un LPTFE obtenido por polimerización en emulsión y que no se ha sometido a aglomeración, degradación térmica, o irradiación, y tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrómetros (μm) o menos; un micropolvo de LPTFE obtenido por polimerización en emulsión con o sin un paso subsiguiente de reducción del peso molecular; y un micropolvo de LPTFE obtenido por polimerización en suspensión con o sin un paso subsiguiente de reducción del peso molecular.

- 20 El al menos un politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE) puede incluir un comonomero modificador en una cantidad menor que 1% en peso basada en el peso del politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE). El al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrómetros (μm) o menos.

- 25 En otra de sus formas, la presente invención proporciona un artículo recubierto, que comprende: un sustrato rígido; y un recubrimiento sobre el sustrato rígido, que comprende: al menos un politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE) que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 500.000 y presente en una cantidad comprendida entre 30% en peso y 96% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en la composición de recubrimiento; al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) menor que 500.000; y al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF).

- 30 El al menos un Componente base de fluoropolímero puede estar presente en una cantidad comprendida entre 60% en peso y 96% en peso y el al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) y el al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) están presentes juntos en una cantidad comprendida entre 4% en peso y 40% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en el recubrimiento. El al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) puede estar presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso, y el al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) está presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en el recubrimiento.

- 35 El al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) puede comprender perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 20% en peso y 85% en peso basada en el peso total de sólidos del al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) y el al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF). El al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) puede comprender perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 37% en peso y 65% en peso basada en el peso total de sólidos del al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) y el al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF).

El recubrimiento puede tener un ángulo de contacto de al menos 110°, y/o un brillo medido de al menos 25% de reflectancia a 60°, y/o una rugosidad superficial (R_a) menor que 100 nm.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 55 Las características y ventajas de esta invención mencionadas anteriormente y otras, y la manera de conseguirlas, serán más evidentes y la invención propiamente dicha será mejor comprendida tomando como referencia la

descripción siguiente de una realización de la invención tomada en asociación con los dibujos adjuntos, en los cuales:

Figs. 1 y 2 corresponden al Ejemplo 6, en donde:

Fig. 1 es una imagen láser de perfilómetro de la capa de acabado de control;

5 Fig. 2 es una imagen láser de perfilómetro de una capa de acabado producida de acuerdo con la presente descripción;

Figs. 3-23 corresponden a las capas de acabado 1-10 del Ejemplo 1, en donde:

Fig. 3 es un gráfico de la evaluación del test de desprendimiento de huevo frente al contenido de HPTFE;

Fig. 4 es un gráfico de los resultados del test de abrasión alternativa frente al contenido de HPTFE;

10 Fig. 5 es un gráfico de los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT) frente al contenido de HPTFE;

Fig. 6 es un gráfico de brillo a 60° frente al contenido de HPTFE;

Fig. 7 es un gráfico de ángulo de contacto frente al contenido de HPTFE;

Fig. 8 es un gráfico de la evaluación del test de desprendimiento de huevo frente al contenido de LPTFE;

15 Fig. 9 es un gráfico de los resultados del test de abrasión alternativa frente al contenido de LPTFE;

Fig. 10 es un gráfico de los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT) frente al contenido de LPTFE;

Fig. 11 es un gráfico de ángulo de contacto frente al contenido de LPTFE;

Fig. 12 es un gráfico de brillo a 60° frente al contenido de LPTFE;

20 Fig. 13 es un gráfico de la evaluación del test de desprendimiento de huevo frente al contenido de MPF;

Fig. 14 es un gráfico de los resultados del test de abrasión alternativa frente al contenido de MPF;

Fig. 15 es un gráfico de los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT) frente al contenido de MPF;

y

Fig. 16 es un gráfico de brillo a 60° frente al contenido de MPF;

25 Fig. 17 es un gráfico de ángulo de contacto frente al contenido de MPF;

Figs. 18-23 corresponden al Ejemplo 8, en donde:

Fig. 18 es un gráfico de contorno de los resultados del test de desprendimiento de huevo seco representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

30 Fig. 19 es un gráfico de contorno de los resultados del test de abrasión alternativa representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 20 es un gráfico de contorno de los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT) presentados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 21 es un gráfico de contorno del brillo medido representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

35 Fig. 22 es un gráfico de contorno del ángulo de contacto medido representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 23 es un gráfico de contorno de los resultados normalizados de los resultados del test de desprendimiento de huevo seco, los resultados del test de abrasión alternativa, los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT), el brillo medido, y el ángulo de contacto medido, representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

40 Figs. 24-35 corresponden a los resultados del test para las capas de acabado del Ejemplo 9, en donde:

Fig. 24 es un gráfico de contorno del test del desprendimiento de huevo seco representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

45 Fig. 25 es un gráfico de contorno del test de leche quemada representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 26 es un gráfico de contorno del brillo medido representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 27 es un gráfico de contorno del ángulo de contacto medido representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

50 Fig. 28 es un gráfico de contorno del test de abrasión alternativa de capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base A, representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 29 es un gráfico de contorno del test de abrasión alternativa de capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base B, representado gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

55 Fig. 30 es un gráfico de contorno de los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT) de capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base A, representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 31 es un gráfico de contorno de los resultados del test de adhesión al rayado mecánico (MSAT) de capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base B, representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 32 es un gráfico de contorno de los resultados del test de abrasión normalizado representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

60 Fig. 33 es un gráfico de contorno de los resultados del test de desprendimiento normalizado representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA);

Fig. 34 es un gráfico de contorno de las propiedades de superficie normalizada representadas gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA); y

Fig. 35 es un gráfico de contorno de los resultados del test de abrasión normalizado, resultados del test de desprendimiento, y propiedades superficiales representados gráficamente frente al contenido de LPTFE y MPF (PFA).

Los ejemplos expuestos en esta memoria ilustran realizaciones de la invención, y dichos ejemplos no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención en modo alguno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento de fluoropolímero que puede aplicarse sobre una imprimación y/o al menos una capa intermedia en un sistema de recubrimiento antiadherente. La composición de recubrimiento puede prepararse y aplicarse en la forma de una dispersión líquida, e incluye al menos un Componente base de fluoropolímero, tal como politetrafluoretileno (PTFE) y, en particular, al menos un PTFE de peso molecular alto (HPTFE). La composición de recubrimiento incluye adicionalmente una composición de fluoropolímeros mezclada. La composición de fluoropolímeros mezclada es una mezcla de al menos un PTFE de peso molecular bajo (LPTFE) y al menos un fluoropolímero procesable en fusión. Después de la aplicación directa a un sustrato o sobre un recubrimiento subyacente, el recubrimiento demuestra resistencia mejorada a la abrasión y al rayado, así como características de desprendimiento mejoradas, en comparación con recubrimientos conocidos que incluyen únicamente HPTFE o HPTFE con una pequeña cantidad de fluoropolímero procesable en fusión.

En una realización, la presente composición de recubrimiento se aplica sobre un recubrimiento subyacente, o capa inferior. La capa inferior puede ser un recubrimiento base, que es el recubrimiento aplicado directamente a un sustrato subyacente (al que se hace referencia a veces como imprimación), opcionalmente junto con una o más capas intermedias. En estas realizaciones, se hace referencia en esta memoria al presente recubrimiento como una "capa superior" o "capa de acabado" y estos términos son generalmente intercambiables. En otras realizaciones, la presente composición de recubrimiento puede aplicarse directamente a un sustrato para formar un recubrimiento en contacto directo con el sustrato, en cuyo caso el recubrimiento no se aplica sobre ninguna capa inferior. En otras realizaciones, el presente sistema de recubrimiento puede ser él mismo también una capa inferior.

La presente composición de recubrimiento incluye por regla general al menos un Componente base de fluoropolímero y una composición de fluoropolímeros mezclada. El Componente base de fluoropolímero es típicamente un PTFE de peso molecular alto (HPTFE). La composición de fluoropolímeros mezclada incluye al menos un PTFE de peso molecular bajo (LPTFE) y al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF).

I. Componentes base de fluoropolímero

El Componente base de fluoropolímero incluye al menos un fluoropolímero, tal como politetrafluoretileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoretileno y etileno (ETFE), copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoro(alquil-vinil-éteres) (PAVE), copolímeros de tetrafluoretileno y perfluoro(etil-vinil-éter) (PEVE), copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoro(propil-vinil-éter) (PPVE), copolímeros de tetrafluoretileno y perfluoro(metil-vinil-éter) (PMVE), copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP), copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoroviniléter (PFA) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), y copolímeros de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, y difluoruro de vinilideno (THV), y otros polímeros perfluorados. Pueden utilizarse también fluoroelastómeros basados en PTFE.

Típicamente, el Componente base del fluoropolímero será uno o más fluoropolímeros perfluorados y, en particular, será uno o más Componentes tradicionales de PTFE de peso molecular alto (HPTFE).

El peso molecular medio numérico (M_n) del HPTFE es típicamente al menos 500.000 o más, y puede ser al menos 1.000.000 o más, y HPTFE adecuados en la forma de dispersiones líquidas y/o polvos están disponibles de muchas fuentes comerciales. Las dispersiones líquidas de HPTFE incluyen típicamente agentes tensioactivos para estabilidad, aunque dispersiones de HPTFE "no estabilizadas", que tienen típicamente menos de 1,0% en peso de agente tensioactivo, están también disponibles y pueden utilizarse asimismo. Cuando se utiliza un polvo, el polvo se dispersará típicamente en un líquido para preparar la composición de recubrimiento.

En algunas realizaciones, el HPTFE puede incluir una pequeña cantidad de comonomero modificador, en cuyo caso el HPTFE es un copolímero conocido en la técnica como "PTFE modificado" o "PTFE con trazas de modificador". Ejemplos del comonomero modificador incluyen perfluoropropilviniléter (PPVE), otros modificadores, tales como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluorobutiletieno (PFBE), u otros perfluoroalquilviniléteres, tales como perfluorometilviniléter (PMVE) o perfluoroetilviniléter (PEVE). El comonomero modificador estará presente típicamente en una cantidad menor que 1% en peso, por ejemplo, basada en el peso del HPTFE.

II. Composiciones de fluoropolímeros mezcladas

La composición de fluoropolímeros mezclada incluye generalmente al menos un PTFE de peso molecular bajo (LPTFE) y al menos un fluoropolímero procesable en fusión. Componentes y mezclas de fluoropolímeros adecuados se exponen más adelante, y se exponen también en la Solicitud de Patente U.S. No. de Serie 12/468580, titulada:

"Blended Fluoropolymer Compositions", presentada el 19 de mayo de 2009, y cedida al cesionario de la presente invención.

A. Politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE)

- 5 El fluoropolímero principal de la presente composición de fluoropolímeros mezclada puede ser una dispersión líquida de politetrafluoretileno (PTFE) y, en particular, puede ser una dispersión líquida de un PTFE que tenga un peso molecular bajo (LPTFE) y/u opcionalmente otras propiedades como se expone en detalle más adelante.

La dispersión líquida de LPTFE en la mayoría de las realizaciones será una dispersión acuosa, aunque el LPTFE puede dispersarse en otros disolventes y/o el LPTFE originariamente en fase acuosa puede someterse a transferencia de fase en otro disolvente, tal como disolventes orgánicos que incluyen hexano, acetona, o un alcohol.

- 10 El LPTFE, cuando se produce como se ha descrito anteriormente, tendrá típicamente un tamaño medio de partícula de 1,0 micrómetros (μm) o menos, 0,9 micrómetros (μm) o menos, 0,75 micrómetros (μm) o menos, 0,5 micrómetros (μm) o menos, 0,4 micrómetros (μm) o menos, 0,3 micrómetros (μm) o menos, or 0,2 micrómetros (μm) o menos, como se mide por un procedimiento adecuado tal como por difracción de luz láser por ISO 13320. En algunas realizaciones, el LPTFE puede tener un tamaño medio de partícula tan pequeño como 30, 50, 100, ó 150 nm, o tan grande como 200, 250, ó 350 nm, por ejemplo.

El peso molecular medio numérico (M_n) del LPTFE será típicamente menor que 500.000 y, en la mayoría de las realizaciones, puede ser tan bajo como 10.000 o mayor, 20.000 o mayor, o 25.000 o mayor, o puede ser tan alto como 200.000 o menor, 100.000 o menor, o 70.000 o menor, 60.000 o menor, o 50.000 o menor, por ejemplo.

- 20 Una manera alternativa de caracterizar el peso molecular del LPTFE es por su primera temperatura de fusión (T_m), como se determina por un método adecuado tal como calorimetría de barrido diferencial (DSC), pudiendo ser dicha primera temperatura de fusión (T_m) para LPTFE igual a o menor que 335°C. En otras realizaciones, la primera temperatura de fusión del LPTFE puede ser igual a o menor que 332°C, o bien igual a o menor que 330°C, o bien igual a o menor que 329°C, o bien igual a o menor que 328°C, o bien igual a o menor que 327°C, o bien igual a o menor que 326°C, o bien igual a o menor que 325°C.

- 25 El LPTFE puede proporcionarse en la forma de una dispersión acuosa que está estabilizada, no estabilizada, o mínimamente estabilizada. Como se utiliza en esta memoria, "no estabilizada" o "mínimamente estabilizada" se refieren a una dispersión acuosa que incluye menos de 1,0% en peso de un agente tensioactivo tradicional, tal como un agente tensioactivo no iónico o un agente tensioactivo aniónico, basado en el peso de la dispersión acuosa de LPTFE. En algunas realizaciones, la dispersión de LPTFE puede proporcionarse en la forma de una dispersión acuosa que tenga menos de 1,0% en peso de agente tensioactivo, menos de 0,8% en peso de agente tensioactivo, menos de 0,6% en peso de agente tensioactivo, o incluso menos de 0,5% en peso de agente tensioactivo. En otras realizaciones, la dispersión de LPTFE puede proporcionarse en la forma de una dispersión acuosa que está "estabilizada", teniendo típicamente 1-12% en peso de agente tensioactivo. Sin embargo, la naturaleza del paquete de estabilización empleado no es una característica crítica de esta invención.

- 35 Asimismo, como se expone más adelante, el LPTFE puede proporcionarse en la forma de un micropolvo sólido.

- El LPTFE se encontrará típicamente en la forma de un homopolímero de PTFE de peso molecular bajo. Sin embargo, en otras realizaciones, el LPTFE puede incluir una pequeña cantidad de un comonomero modificador, en cuyo caso el PTFE es un copolímero conocido en la técnica como "PTFE modificado" o "PTFE con trazas de modificador". Ejemplos del comonomero modificador incluyen perfluoropropilviniléter (PPVE), otros modificadores, tales como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluorobutiletieno (PFBE), u otros perfluoroalquilviniléteres, tales como perfluorometilviniléter (PMVE) o perfluoroetilviniléter (PEVE). El comonomero modificador estará presente típicamente en una cantidad menor que 1% en peso, por ejemplo, con respecto al PTFE.

- 45 Dispersiones adecuadas de LPTFE incluyen SFN-D, disponible de Chenguang R.I.C.I, Chengdu, 610036 P.R. China, así como TE3877N, disponible de DuPont. Otros micropolvos de LPTFE ilustrativos incluyen Dyneon TF-9207, disponible de Dyneon LLC, LDW-410, disponible de Daikin Industries, Inc., y MP-25, MP-55, MP-8T y UF 8TA, disponibles todos ellos de Laurel Products.

Estos fluoropolímeros tienen las características que se indican a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1

Características de politetrafluoretilenos de bajo peso molecular (LPTFE) ilustrativos					
LPTFE	Contenido de sólidos (% en peso)	Peso molecular (Mn) (estimado)	Tamaño medio de partícula (µm)	Agente tensioactivo (% en peso, basado en el peso de LPTFE) (tipo)	Primera temperatura de fusión (DSC) (°C)
SFN-D	50	10.000 - 20.000	0,19	5%	324,5 - 326
TE3877N	60	65.000 - 70.000	0,2	6% (no iónico)	327,6
LDW-410	40	80.000 - 90.000	0,2	5%	329,4
TF-9207	100	65.000 - 70.000	13,27	N/A	327,6
MP-8T	100	aprox. 25.000	1,32	N/A	323,1
MP-10	100	100.000	0,84	N/A	330
MP-55	100	40.000 - 50.000	11,06	N/A	324,3
MP-25	100	aprox. 130.000	0,28	N/A	332
UF-8TA	100	aprox. 95.000	1,22	N/A	331,5

Tipos ilustrativos de LPTFE que pueden utilizarse en la presente invención se exponen a continuación.

i. LPTFE producido por polimerización en dispersión o polimerización en emulsión y que no se aglomera, se irradia, o se somete a degradación térmica después de ello

En una primera realización de la presente invención, el LPTFE se produce por un proceso de polimerización que es bien conocido en la técnica como polimerización en dispersión o polimerización en emulsión. Estos procesos de polimerización pueden conducirse con agentes de transferencia de cadena, que reducen el peso molecular medio de los fluoropolímeros producidos, y/o por otros métodos en los cuales el proceso de polimerización se controla para formar una dispersión líquida de partículas directamente polimerizadas de PTFE que tienen peso molecular bajo (LPTFE).

En estas realizaciones, el LPTFE, después de ser producido por polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, no se aglomera, se irradia o se somete a degradación térmica posteriormente. En particular, el LPTFE no se ha sometido a paso alguno de aglomeración durante su fabricación, y por consiguiente retiene un pequeño tamaño medio de partícula. Adicionalmente, el LPTFE no se ha sometido a degradación térmica para reducir su peso molecular. Además, el LPTFE no se ha sometido a irradiación, por ejemplo por haces electrónicos de alta energía, a fin de reducir su peso molecular. En esta realización, las dispersiones de LPTFE no mostrarán un espectro y/o se encontrarán por debajo de un límite de detección cuando se someten a resonancia electrónica paramagnética (EPR) o espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR), en oposición al PTFE irradiado, que mostrará espectros de este tipo y/o tendrá de cualquier otro modo radicales libres detectables.

Estos tipos de dispersiones de LPTFE se proporcionan como dispersiones acuosas que se obtienen por un proceso controlado de polimerización en dispersión o emulsión para producir LPTFE directamente polimerizado que no se somete después de ello a aglomeración, degradación térmica, o irradiación. Quienes posean experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que estos tipos de dispersiones de LPTFE son distintos de otros materiales de PTFE que están disponibles comercialmente.

En primer lugar, estos tipos de dispersiones de LPTFE son distintos del PTFE que se produce por el proceso de polimerización bien conocido en la técnica como polimerización granular o en suspensión, que produce PTFE conocido en la técnica como resina granular de PTFE o polvo de moldeo granular de PTFE. Las resinas granulares de PTFE tendrán típicamente un peso molecular alto, tal como un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 1.000.000 o más y una primera temperatura de fusión (T_m) mayor que 335°C, típicamente mucho mayor que 335°C. La resina granular de PTFE se proporciona típicamente en forma de un polvo sólido que incluye partículas que tienen un tamaño medio de partícula de varios micrómetros, típicamente de 10 a 700 micrómetros (µm). Estas resinas pueden proporcionarse también como resinas de corte fino que tienen un tamaño medio de partícula de 20 a 40 micrómetros (µm), por ejemplo.

Adicionalmente, estos tipos de dispersiones de LPTFE pueden ser distintos de los materiales de peso molecular inferior preparados a partir de resinas granulares de PTFE de peso molecular alto que se han degradado por irradiación o degradación térmica para formar materiales de peso molecular bajo conocidos como micropolvos granulares de PTFE, los cuales tienen típicamente un tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 20 micrómetros

(μm). Ejemplos de micropolvos granulares de PTFE incluyen las resinas Zonyl® MP1200, MP 1300, y MP1400, disponibles de DuPont (Zonyl® es una marca comercial registrada de E.I. du Pont de Nemours & Co.).

5 En segundo lugar, estos tipos de dispersiones de LPTFE son también distintos de las dispersiones de PTFE de peso molecular alto fabricadas por polimerización en dispersión o emulsión conducida sin agentes de transferencia de cadena para polimerizar de este modo un PTFE de peso molecular alto que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 1.000.000 o más, y una primera temperatura de fusión (T_m) mayor que 335°C, típicamente mucho mayor que 335°C. Estas dispersiones de PTFE de peso molecular alto están estabilizadas típicamente con un agente tensioactivo tradicional presente en una cantidad mayor que 1,0% en peso, típicamente mucho mayor que 1,0% en peso.

10 Adicionalmente, estos tipos de dispersiones de LPTFE son también distintos de las dispersiones de PTFE de peso molecular alto que se producen por pulverización en dispersión o emulsión y se coagulan o aglomeran después de ello.

15 Además, estos tipos de dispersiones de LPTFE son distintos de las dispersiones de PTFE de peso molecular alto que se producen por polimerización en dispersión o emulsión y se coagulan o aglomeran posteriormente, someténdose luego a degradación térmica o irradiación para formar polvos de PTFE de peso molecular bajo, conocidos en la técnica como micropolvos de PTFE, que se proporcionan como polvos sólidos que tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 20 micrómetros (μm), por ejemplo para uso en extrusión y otras aplicaciones. Ejemplos de micropolvos de PTFE incluyen las resinas Zonyl® MP 1000, MP 1100, MP 1500, y MP 1600, disponibles de DuPont (Zonyl® es una marca comercial registrada de E.I. du Pont de Nemours & Co.).

20 Sin embargo, como se expone más adelante, estos tipos de micropolvos de LPTFE pueden utilizarse también en una segunda realización de la presente invención.

25 En tercer lugar, estos tipos de dispersiones de LPTFE son distintos de los micropolvos de LPTFE que se polimerizan por polimerización en dispersión o emulsión en presencia de agentes de transferencia de cadena, y se aglomeran luego para formar micropolvos de PTFE que tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,2 y 20 micrómetros (μm), por ejemplo.

ii. Micropolvos de LPTFE

En una segunda realización de la presente invención, el LPTFE puede encontrarse en la forma de un micropolvo de LPTFE.

30 Un primer tipo de micropolvos de LPTFE se derivan de dispersiones de PTFE de peso molecular alto que se producen por polimerización en dispersión o emulsión y se coagulan o aglomeran posteriormente, después de lo cual se someten a degradación térmica o irradiación para formar polvos de PTFE de peso molecular bajo, conocidos en la técnica como micropolvos de PTFE y a los que se hace referencia en esta memoria como micropolvos de LPTFE, que se proporcionan típicamente como polvos sólidos que tienen un tamaño de partícula comprendido típicamente entre 0,2 y 20 micrómetros (μm).

35 Ejemplos de estos tipos de micropolvos de LPTFE incluyen las resinas Zonyl® MP1000, MP1100, MP1500 y MP1600, disponibles de DuPont (Zonyl® es una marca comercial registrada de E.I. du Pont de Nemours & Co.); y MP-10, MP-25, MP-55 y UF-8TA, disponibles todas ellas de Laurel Products.

40 Un segundo tipo de micropolvos de LPTFE se derivan de resinas granulares de PTFE de peso molecular alto que se han degradado por irradiación o degradación térmica para formar materiales de peso molecular bajo conocidos como micropolvos granulares de PTFE, que tienen típicamente un tamaño de partícula comprendido por regla general entre 2 y 20 micrómetros (μm).

Ejemplos de estos tipos de micropolvos de LPTFE incluyen las resinas Zonyl® MP1200, MP1300, y MP1400, disponibles de DuPont (Zonyl® es una marca comercial registrada de E.I. du Pont de Nemours & Co.) y MP-8T y MP-10, disponibles de Laurel Products.

45 Un tercer tipo de micropolvos de LPTFE de estos tipos se polimerizan por polimerización en dispersión o emulsión o suspensión en presencia de agentes de transferencia de cadena, después de lo cual pueden aglomerarse para formar micropolvos de LPTFE que tienen un tamaño medio de partícula comprendido típicamente entre 0,2 y 20 micrómetros (μm), por ejemplo.

B. Fluoropolímeros procesables en fusión (MPF)

50 El segundo fluoropolímero de la composición de fluoropolímeros mezclada puede ser una dispersión líquida de uno o más fluoropolímeros procesables en fusión (MPF), tales como perfluoroalcoxi (PFA) (copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) y perfluoroalquilvinil-éteres), con inclusión de metilfluoroalcoxi (MFA) (un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) y perfluorometilvinil-éter (PMVE)) y etilfluoroalcoxi (EFA) (un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) y perfluoroetilvinil-éter (PEVE)); y etileno-propileno fluorado (FEP), por ejemplo.

El MPF puede producirse por un proceso de polimerización que es bien conocido en la técnica como polimerización en dispersión o polimerización en emulsión. Estos procesos de polimerización pueden conducirse con agentes de transferencia de cadena, que reducen el peso molecular medio de los fluoropolímeros producidos, y/o por otros métodos por los cuales el proceso de polimerización se controla para formar una dispersión líquida de partículas directamente polimerizadas de MPF.

En la mayoría de las realizaciones, el MPF, después de ser producido por polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, no se aglomera, se irradia o se somete a degradación térmica posteriormente. En particular, el MPF no se habrá sometido a paso alguno de aglomeración durante su fabricación, y por tanto retiene un tamaño medio de partícula pequeño como se describe más adelante.

La dispersión líquida de MPF en la mayoría de las realizaciones será una dispersión acuosa, aunque el MPF puede dispersarse en otros disolventes y/o el MPF originalmente en fase acuosa puede someterse a transferencia de fase en otro disolvente, tal como disolventes orgánicos que incluyen hexano, acetona, o un alcohol.

El MPF, cuando se produce como se ha descrito anteriormente, tendrá típicamente un tamaño medio de partícula de 1,0 micrómetros (μm) o menos, 0,9 micrómetros (μm) o menos, 0,75 micrómetros (μm) o menos, 0,5 micrómetros (μm) o menos, 0,4 micrómetros (μm) o menos, 0,3 micrómetros (μm) o menos, o 0,2 micrómetros (μm) o menos. En particular, el MPF puede tener un tamaño medio de partícula tan pequeño como 30, 50, 100, o 150 nm, o tan grande como 200, 250, o 350 nm, por ejemplo.

En otras realizaciones, podrían utilizarse también polvos de MPF.

El MPF puede proporcionarse en la forma de una dispersión acuosa que está estabilizada, no estabilizada, o mínimamente estabilizada. Como se utiliza en esta memoria, "no estabilizado" o "mínimamente estabilizado" se refiere a una dispersión acuosa que incluye menos de 1,0% en peso de un agente tensioactivo tradicional, tal como un agente tensioactivo no iónico o un agente tensioactivo aniónico, basado en el peso de la dispersión acuosa de MPF. En algunas realizaciones, la dispersión de MPF puede proporcionarse en la forma de una dispersión acuosa que tiene menos de 1,0% en peso de agente tensioactivo, menos de 0,8% en peso de agente tensioactivo, menos de 0,6% en peso de agente tensioactivo, o incluso menos de 0,5% en peso de agente tensioactivo. En otras realizaciones, la dispersión de MPF puede proporcionarse en la forma de una dispersión acuosa que está "estabilizada", teniendo típicamente 1-12% en peso de agente tensioactivo.

Típicamente, la velocidad de flujo de fusión (MFR) del MPF será mayor que 0,5 g/10 min y, en una realización, puede ser aproximadamente 2 g/10 min o mayor, como se determina por ASTM D1238.

Asimismo, el MPF tendrá típicamente un contenido de comonómeros, es decir, un contenido de uno o más monómeros distintos de tetrafluoroetileno (TFE), de aproximadamente 3,0% en peso o más, tal como 4,0% en peso o más, 4,5% en peso o más, 5,0% en peso o más, 5,5% en peso o más, o 6,0% en peso o más.

Dispersiones de MPF adecuadas incluyen TE7224 (PFA), disponible de DuPont, 6900Z (PFA), disponible de Dyneon LLC, TE9568 (FEP), disponible de DuPont, Neoflon ND-110 (FEP), disponible de Daikin, e Hyflon XPH 6202-1 (MFA), disponible de Solvay.

Estas dispersiones de MPF tienen las características que se exponen a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2

<u>Características de fluoropolímeros procesables en fusión ilustrativos(MPF)</u>				
MPF (tipo)	Contenido de sólidos (% en peso)	Tamaño medio de partícula (μm)	Velocidad de flujo media (MFR) (g/10 min)	Primera temperatura de fusión (DSC) ($^{\circ}\text{C}$)
DuPont TE7224 (PFA)	58,6	0,26	2,4	313,0 (meseta 321,2)
Dyneon 6900Z (PFA)	49,4	0,31	19,4	310,25
DuPont TE9568 (FEP)	55,6	0,17	11,9	257,84
Daikin Neoflon ND-110 (FEP)	56,5	0,16	-	232,83
Solvay Hyflon XPH 6202-1 (MFA)	27,2	0,28	4,5	306,31 (meseta 287,29)

Para formar las composiciones de fluoropolímero mezcladas de la presente invención, se mezclan una con otra una dispersión líquida de LPTFE y una dispersión líquida de MPF. Cuando se utilizan dispersiones líquidas, las dispersiones pueden tener contenidos variables de sólidos, y una persona con experiencia ordinaria en la técnica reconocerá que los pesos húmedos de las dispersiones líquidas de LPTFE y MPF pueden seleccionarse basándose en los contenidos de sólidos de las dispersiones y la ratio relativa deseada de porcentajes en peso del LPTFE y MPF que se desea en las composiciones mezcladas resultantes.

En particular, dado que el LPTFE y el MPF se proporcionan en la forma de dispersiones líquidas que tienen los pequeños tamaños medios de partícula indicados anteriormente, después de la mezclado de las partículas de dispersión de los LPTFE y MPF se ponen en contacto uno con otro al nivel submicrométrico, antes de pasos posteriores de proceso en los cuales las dispersiones se secan o se funden, por ejemplo. Como se ha expuesto anteriormente, el LPTFE y el MPF no se aglomeran antes de la mezclado, por lo que se cree que la interacción submicrométrica del LPTFE y el MPF facilita la formación de una forma cristalina específica de la mezcla de fluoropolímeros secada o curada que se considera importante para conseguir los resultados beneficiosos obtenidos con las presentes composiciones mezcladas.

Las ratios, fracciones o porcentajes en peso relativos del LPTFE y el MPF en las composiciones de fluoropolímeros mezcladas descritas más adelante están basadas en el peso total de sólidos de los fluoropolímeros LPTFE y MPF, con exclusión de otros fluoropolímeros distintos de LPTFE y MPF así como de Componentes distintos de los fluoropolímeros que puedan estar presentes, tales como agua u otros disolventes, agentes tensioactivos, pigmentos, cargas, y otras composiciones.

El LPTFE puede comprender una cantidad tan pequeña como 5% en peso, 10% en peso, o 15% en peso, o tan grande como 85% en peso, 90% en peso o 95% en peso de la composición de fluoropolímeros mezclada y, en otras realizaciones, el LPTFE puede comprender entre 40% y 60% en peso de la composición mezclada, entre 45% en peso y 55% en peso de la composición mezclada, o aproximadamente 50% en peso de la composición de fluoropolímeros mezclada. Así pues, el MPF puede comprender tanto como 85% en peso, 90% en peso, o 95% en peso, o tan poco como 5% en peso, 10% en peso, o 15% en peso, referido al peso de la composición de fluoropolímeros mezclada y, en otras realizaciones, el MPF puede comprender entre 60% en peso y 40% en peso de la composición mezclada, entre 55% en peso y 45% en peso de la composición mezclada, o aproximadamente 50% en peso de la composición de fluoropolímeros mezclada.

Las mezclas de LPTFE y MFA pueden incluir, en una realización, desde 35% en peso a 90% en peso de MFA y desde 10% en peso a 65% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 35% en peso a 76% en peso de MFA y desde 24% en peso a 65% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 56% en peso a 76% en peso de MFA y desde 24% en peso a 44% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 63% en peso a 70% en peso de MFA y desde 30% en peso a 37% en peso de LPTFE. En una realización adicional, tales mezclas pueden incluir 67% en peso de MFA y 33% en peso de LPTFE.

Las mezclas de LPTFE y FEP pueden incluir, en una realización, desde 25% en peso a 90% en peso de FEP y desde 10% en peso a 75% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 35% en peso a 90% en peso de FEP y desde 10% en peso a 65% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir o bien desde 35% en peso a 55% en peso de FEP y desde 45% en peso a 65% en peso de LPTFE, o desde 60% en peso a 90% en peso de FEP y desde 10% en peso a 40% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir o bien desde 40% en peso a 50% en peso de FEP y desde 50% en peso a 60% en peso de LPTFE, o desde 75% en peso a 85% en peso de FEP y desde 15% en peso a 25% en peso de LPTFE. En una realización adicional, tales mezclas pueden incluir o bien 50% en peso de FEP y 50% en peso de LPTFE, o 75% en peso de FEP y 25% en peso de LPTFE.

Las mezclas de LPTFE y PFA pueden incluir, en una realización, desde 37% en peso a 80% en peso de PFA y desde 20% en peso a 63% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 37% en peso a 65% en peso de PFA y desde 35% en peso a 63% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 43% en peso a 63% en peso de PFA y desde 37% en peso a 57% en peso de LPTFE. En otra realización, tales mezclas pueden incluir desde 50% en peso a 60% en peso de PFA y desde 40% en peso a 50% en peso de LPTFE. En una realización adicional, tales mezclas pueden incluir 53% en peso de PFA and 47% en peso de LPTFE.

III. Formación y aplicación de las composiciones de recubrimiento

Para formar la presente composición de recubrimiento, las dispersiones acuosas de los Componentes de la presente composición de recubrimiento pueden mezclarse en cualquier orden con agitación lenta, por ejemplo, o por otro método de cizallamiento bajo o intermedio que minimice el potencial de aglomeración, coagulación o fibrilación de las partículas de fluoropolímero. Cuando se utilizan dispersiones líquidas, las dispersiones pueden tener contenidos variables de sólidos, y una persona con experiencia ordinaria en la técnica reconocerá que los pesos húmedos de las dispersiones líquidas de HPTFE, LPTFE y MPF pueden seleccionarse basándose en los contenidos de sólidos

de las dispersiones y las ratios relativas deseadas de porcentajes en peso de HPTFE, LPTFE y MPF que se desean en las composiciones mezcladas resultantes.

Las presentes composiciones de recubrimiento pueden incluir también Componentes o composiciones auxiliares, tales como cargas, composiciones reforzantes, pigmentos, y formadores de película, si se desea, dependiendo de la aplicación de uso final de las composiciones de recubrimiento. Las presentes composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a sustratos rígidos, tales como baterías de cocina, fuentes de horno, moldes, pequeños aparatos eléctricos, sujetadores, cilindros de reprografía, y otras aplicaciones.

En una realización, basada en el contenido de sólidos de todos los Componentes fluoropolímeros de las presentes composiciones de recubrimiento, el Componente de fluoropolímero base está presente en una cantidad tan pequeña como 30% en peso, 35% en peso, 40% en peso, 45% en peso, 55% en peso, 60% en peso, o 70% en peso, o tan grande como 80% en peso, 90% en peso, 95% en peso, o 96% en peso, o dentro de un intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, estando presente la composición de fluoropolímeros mezclada en una cantidad tan pequeña como 4% en peso, 5% en peso, 10% en peso, o 20% en peso, o tan grande como 30% en peso, 40% en peso, 45% en peso, 55% en peso, 60% en peso, 65% en peso o 70% en peso dentro de un intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores.

En realizaciones particulares, el HPTFE puede estar presente en una cantidad comprendida entre 75% en peso y 95% en peso, entre 80% en peso y 95% en peso, entre 85% en peso y 95% en peso, o entre 90% en peso y 95% en peso, basada en el contenido de sólidos de todos los Componentes fluoropolímeros de la presente composición de recubrimiento, con la composición de LPTFE/MPF mezclada presente en una cantidad correspondiente comprendida entre 5% en peso y 25% en peso, entre 5% en peso y 20% en peso, entre 5% en peso y 15% en peso, o entre 5% en peso y 10% en peso, basada en el contenido de sólidos de todos los Componentes fluoropolímeros de la presente composición de recubrimiento.

Con respecto a las cantidades de LPTFE y MPF relativas una a otra, en realizaciones particulares, el LPTFE puede estar presente en una cantidad comprendida entre 33% en peso y 66% en peso, entre 40% en peso y 60% en peso, entre 45% en peso y 55% en peso, o presente en una cantidad de 50% en peso, basada en el contenido combinado de sólidos de los Componentes LPTFE y MPF, estando presente el MPF en una cantidad correspondiente comprendida entre 33% en peso y 66% en peso, entre 40% en peso y 60% en peso, entre 45% en peso y 55% en peso, o presente en una cantidad de 50% en peso, basada en el contenido combinado de sólidos de los Componentes LPTFE y MPF. Dicho de otro modo, la ratio LPTFE/MPF puede estar comprendida entre 2:1 y 1:2, entre 1,5:1 y 1:1,5, entre 1,2:1 y 1:1,2, o puede ser 1:1 basada en el contenido combinado de sólidos de los Componentes LPTFE y MPF.

La composición de recubrimiento puede prepararse por cualquier técnica estándar de formulación tal como adición simple y mezcla con cizallamiento bajo. La composición de recubrimiento puede aplicarse sobre una capa base o imprimación y/o una capa intermedia por cualquier técnica conocida, y se cura luego para proporcionar un sustrato recubierto con un recubrimiento que presenta mejoras en brillo, eficiencia no-adherente, y resistencia a la abrasión y al rayado. Las composiciones particulares de la imprimación y/o la capa intermedia pueden variar ampliamente, y no se consideran críticas con respecto a las propiedades mejoradas demostradas por los recubrimientos descritos en esta memoria.

Las presentes composiciones de recubrimiento se curarán típicamente por calentamiento a una temperatura de 400-430°C durante entre 3 y 15 minutos, dependiendo del espesor y la temperatura de curado aplicados. Los presentes recubrimientos se aplican típicamente con un espesor de película seca (DFT) comprendido entre 10 y 30 micrómetros, dependiendo de la aplicación.

Se ha encontrado que la mezcla de las dispersiones facilita la interacción del HPTFE, LPTFE y MPF a un nivel submicrométrico para facilitar la mezcla íntima de tal modo que, cuando la composición de fluoropolímeros mezclada se seca, se forma una estructura cristalina que representa una verdadera aleación de los fluoropolímeros, teniendo características de fusión que difieren de las de los fluoropolímeros individuales. La composición de fluoropolímeros mezclada puede utilizarse para proporcionar un recubrimiento que tiene brillo y resistencia a la abrasión mejorados, y ángulos de contacto mayores.

IV. Propiedades de los recubrimientos

La presente composición de recubrimiento, cuando se aplica a un sustrato, sea al sustrato directamente o sobre un recubrimiento subyacente, exhibe un ángulo de contacto de al menos 110°, y puede tener un ángulo de contacto de al menos 120°, 125°, 130°, 135° o 140°, por ejemplo, como se mide para una gotita de agua de acuerdo con la Relación de Young. El ángulo de contacto puede medirse de acuerdo con ASTM D7334-08 con cualquier instrumento adecuado disponible comercialmente, tal como el sistema "Análisis de la Forma de la Gota" (DSA10), disponible de Kruss GmbH de Hamburgo, Alemania.

La presente composición de recubrimiento, cuando se aplica a un sustrato, sea al sustrato directamente o sobre un recubrimiento subyacente, exhibe una rugosidad superficial (Ra, desviación media aritmética del perfil de rugosidad,

medida en nanómetros (nm)) menor que 100 nm, y puede tener una rugosidad superficial menor que 80 nm, 60 nm, o 50 nm, por ejemplo, como se determina por perfilometría láser, por ejemplo, de acuerdo con ASME Y 14.36M-1996 o ISO 1302:2002.

La presente composición de recubrimiento, cuando se aplica a un sustrato, sea al sustrato directamente o sobre un recubrimiento subyacente, exhibe un brillo medido, en % de reflectancia, de al menos 15, y puede tener un brillo medido de al menos 25, 30, 35, 40, ó 45, por ejemplo, como se mide a 60° con cualquier instrumento adecuado disponible comercialmente, tal como un medidor de brillo Microgloss 60°, disponible de Byk-Gardner, de acuerdo con los estándares siguientes: BS3900/D5, DIN EN ISO 2813, DIN 67530, EN ISO 7668, ASTM D523, ASTM D1455, ASTM C346, ASTM C584, ASTM D2457, JIS Z 8741, MFT 30064, TAPPI T 480. Las unidades de medida se expresan como % de reflectancia.

Otros métodos, algo más subjetivos, de caracterización de los recubrimientos formados por las presentes composiciones de recubrimiento se exponen en detalle en los ejemplos que siguen.

EJEMPLOS 1-7

Los ejemplos no limitantes siguientes ilustran diversos rasgos y características de la presente invención, que no debe considerarse limitada a los mismos. A lo largo de los ejemplos y en cualquier otro punto de esta memoria, los porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Formulación de las capas de acabado y aplicación a sustratos rígidos

En este Ejemplo, se aplicaron capas de acabado producidas de acuerdo con la presente invención sobre recubrimientos base convencionales ("capas base") a sustratos rígidos en la forma de paneles de aluminio. Las capas de acabado formuladas de acuerdo con la presente invención se evaluaron contra capas de acabado de control.

A. Descripción de la capa base

Es bien conocido en la técnica que pueden prepararse soluciones acuosas de ácido poliámico por la disolución de un polvo de poliamida-imida (PAI) en agua, tal como Torlon® AI-10, disponible de Solvay Advanced Polymers, LLC (Torlon® es una marca comercial registrada de Solvay Advanced Polymers, LLC) en presencia de diversos Componentes que incluyen aminas, tales como dimetiletanolamina (DMAE) y codisolventes, tales como alcohol furfurílico y n-metil-pirrolidona (NMP). Una descripción más detallada de la preparación de soluciones acuosas de PAI puede encontrarse en la Patente U.S. No. 4.014.834. La solución de ácido poliámico puede formularse luego en una capa base por adición de diversas composiciones.

Las formulaciones de capa de acabado se aplicaron sobre una de las dos capas base (Capa Base A o Capa Base B) preparadas como se ha descrito anteriormente y formuladas como se expone en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

<u>Formulaciones de Capa base</u>		
	Capa base A	Capa base B
Componente	% en Peso	% en Peso
Agua Desionizada	57,47	57,81
Negro de Carbono	0,56	0,51
Dispersión de PTFE (60% de sólidos)	11,5	9,2
Dispersión de FEP (54.5% de sólidos)	6,8	5,2
Antiespumante Foamblast 389	0,07	0,05
Surfynol 440	1,09	0,79
Agente tensioactivo no iónico de octilfenoxipolietoxi	0,15	0,11
Polvo de Torlon AI-10	6,7	5,8
NMP	4,76	3,83
Alcohol furfurílico	1,83	1,54
Dimetilaminoetanol (DMAE)	1,83	1,53

Formulaciones de Capa base		
	Capa base A	Capa base B
Componente	% en Peso	% en Peso
Resina PES	1,39	nada
Sílice coloidal (30% de sólidos)	nada	7,3
Alúmina (0,35-0,5 micrómetros)	3,62	4,33
Azul Ultramar	2,79	2

Se prepararon muestras del test por pulverización de Capa Base A o Capa Base B sobre paneles de aluminio previamente limpiados, seguido por calentamiento en un horno a 100°C durante 2 minutos. Se aplicaron las capas de acabado 1-10 sobre la Capa Base A, en tanto que las capas de acabado 11-17 se aplicaron sobre la Capa Base B.

B. Aplicación de las capas de acabado

Las capas de acabado formuladas como se describe a continuación se aplicaron a las muestras del test por pulverización. Los paneles recubiertos se curaron luego durante 10 minutos en un horno a 430°C. Tal como se aplicó, el espesor de película seca (DFT) de la capa base era aproximadamente 8 µm, y el de las capas de acabado era aproximadamente 25 µm.

Las capas de acabado de los ejemplos se prepararon utilizando una combinación de tres dispersiones de fluoropolímero y una base de capa de acabado. Los Componentes de fluoropolímero de las capas de acabado incluían uno o más de los siguientes: una o más dispersiones de PTFE de peso molecular alto (HPTFE), una o más dispersiones de fluoropolímero procesables en fusión (MPF), ilustradas en esta memoria como perfluoroalcoxi (PFA), y una o más dispersiones de PTFE de peso molecular bajo (LPTFE).

Una primera serie de capas de acabado, designadas capas de acabado 2-10 más adelante, se formularon utilizando LPTFE producido por pulverización en dispersión o polimerización en emulsión y que después de ello no se ha aglomerado, irradiado, o degradado térmicamente. Una segunda serie de capas de acabado, designadas capas de acabado 11-17 más adelante, se formularon utilizando micropolvos de LPTFE.

1. Capas de acabado formuladas con LPTFE producido por pulverización en dispersión o polimerización en emulsión y que después de ello no se han aglomerado, irradiado, o degradado térmicamente

Además del Componente HPTFE, las presentes capas de acabado incluyen una mezcla de los Componentes MPF y LPTFE. En algunas de las formulaciones descritas más adelante, la ratio de MPF y LPTFE varía, mientras que la cantidad de HPTFE utilizada se mantiene constante. En otras formulaciones descritas más adelante, la ratio de MPF y LPTFE se mantiene constante mientras que varía la cantidad de HPTFE utilizada.

La fórmula para la base de la capa de acabado, utilizada en cada formulación de capa de acabado del presente Ejemplo, se indica a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Base de la Capa de Acabado	
Componente	% en Peso
Antiespumante Foamblast 384E	0,31
Agua Desionizada	59
Espesante Carbopol EP-1	0,93
Resina acrílica	10,96
Negro de Carbono	2,61
Agente tensioactivo no iónico de octilfenoxipolietoxi	2,73
Polietilenglicol	2,64
Trietanolamina	6,99
Ácido oleico	2,02

Base de la Capa de Acabado	
Componente	% en Peso
Etilhexanoato de cerio al 12%	1,8
Agente tensioactivo Surfynol 440	1,71
Aromático 100	4,6
Glicoléter DGBE	3,7

Se investigaron diversas ratios de mezcla de fluoropolímeros por combinación de la base de la capa de acabado con ratios variables de los Componentes HPTFE, LPTFE y MPF (PFA). Expresados como porcentajes en peso, los Componentes fluoropolímeros totalizaban 67,8% en peso de la fórmula del ejemplo, mientras que la base de la capa de acabado comprendía el 32,2% en peso de restante de cada formulación de capa de acabado, conforme a la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5

Ejemplo de Fórmula de Capa de Acabado	
Componente	% en Peso
Dispersión de HPTFE	Fluoropolímeros combinados, % en peso = 67,8
Dispersión de LPTFE	
Dispersión de MPF (PFA)	
Base de la Capa de Acabado	32,2

En las formulaciones de las capas de acabado, el Componente HPTFE era una dispersión de PTFE Daikin's D-310 (60% de sólidos), el Componente LPTFE era una dispersión de PTFE SFN-D (50% de sólidos), el Componente MPF era de Tipo 1 (dispersión de PFA Dyneon 6900 GZ (50% de sólidos)) o de Tipo 2 (dispersión de PFA DuPont TE7224 (60% de sólidos)).

Las Tablas 6 y 7 siguientes contienen datos de formulación y eficiencia concernientes a las diversas capas de acabado de los ejemplos a las que se hará referencia en los ejemplos adicionales descritos más adelante. Los procedimientos del test para los datos de eficiencia se indican en la sección de Métodos del test más adelante.

Tabla 6

Capas de Acabado Ilustrativas 1-5					
Capa de Acabado Ilustrativa	1 (Control)	2	3	4	5
HPTFE, % en peso húmedo	63,7	61,3	63,6	46,2	32,3
LPTFE, % en peso húmedo	0	2,4	4,2	11,2	18,3
MFP, % en peso húmedo	4,1	4,1	0	10,4	17,2
Tipo de MFP	1	1		2	2
Base de la Capa de Acabado (Tabla 2)	32,2	32,2	32,2	32,2	32,2
Capa de Acabado Ilustrativa	1 (Control)	2	3	4	5
% en Peso					
Evaluación del test de desprendimiento de huevo seco, (1-5, con 5 óptimo)	4	5	5	4,5	3
Test de Abrasión Alternativa, ciclos RAT húmedos/ μ m DFT	98	161	233	101	65
Test de Adhesión al Rayado Mecánico, Evaluación = 1-9, con 9 óptimo	6	8	5	5	6
Brillo a 60°	42	40	46	30	22
Ángulo de Contacto, °	129	131	112	130	131

Tabla 7

Capas de Acabado Ilustrativas 6-10					
Capa de Acabado Ilustrativa	6	7	8	9	10
HPTFE, % en peso húmedo	19,1	35,2	32	60,4	52,1
LPTFE, % en peso húmedo	25	16,3	23	3,8	6,3
MFP, % en peso húmedo	23,7	16,3	12,8	3,6	9,4
Tipo de MFP	2	2	2	2	1
Base de la Capa de Acabado (Tabla 2), % en Peso	32,2	32,2	32,2	32,2	32,2
Evaluación del test de desprendimiento de huevo seco, (1-5, con 5 óptimo)	1,2	1,2	2,5	5	5
Test de Abrasión Alternativa, ciclos RAT húmedos/ μm DFT	134	60	58	126	113
Capa de Acabado Ilustrativa	6	7	8	9	10
Test de Adhesión al Rayado Mecánico, Evaluación = 1-9, con 9 óptimo	4	4,5	4	8	6
Brillo a 60°	19	36	19	44	48
Ángulo de Contacto, °	122	117	142	131	126

2. Capas de acabado formuladas con micropolvos de LPTFE

Se formularon Dispersiones de micropolvos de LPTFE de acuerdo con la Tabla 8 siguiente:

Tabla 8

Dispersión de Micropolvo de LPTFE	
Componente	% en Peso
Agua Desionizada	47,7
Surfynol 440	1,5
Triton X-100	0,6
Foamblast 384E	0,2
Micropolvo de LPTFE	50,0

Se prepararon Dispersiones de al 50% suspendidas en agua utilizando un dispersador para mojar inicialmente los micropolvos. Después del mojado, las Dispersiones de se llevaron a un mezclador Silverson y se continuaron las Dispersiones de utilizando el tamiz #2 (los tamices se enumeran de 1 a 4, siendo el 4 el tamaño de malla máximo). Estas premezclas se dispersaron en el mezclador Silverson al 50% de la velocidad durante 30 minutos.

Las capas de acabado se formularon luego de acuerdo con la Tabla 9 siguiente utilizando la misma base de capa de acabado descrita anteriormente y se aplicaron a las muestras del test utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Tabla 9

Capa de Acabado de Micropolvo de LPTFE	
Componente	% en Peso
Dispersión de PTFE Daikin D310 (HPTFE)	60,0
Dispersión de PFA (MPF) en la Tabla 12 siguiente	4,1
Dispersión de Micropolvo de PTFE (LPTFE)	3,6
Base de la Capa de Acabado	32,3

Los micropolvos evaluados se indican en la Tabla 10 siguiente:

Tabla 10

Micropolvos de LPTFE evaluados			
Micropolvo Utilizado	Contenido de sólidos (% en peso)	Tamaño medio de partícula, μm	Primera temperatura de fusión (DSC), $^{\circ}\text{C}$
Laurel MP-8T	100,0	1,32	323,1
Laurel MP-55	100,0	0,84	324,3
Laurel MP-25	100,0	0,28	332
Laurel UF-8TA	100,0	1,22	331,5
Dyneon 9207	100,0	13,27	327,6
Laurel MP-10	100,0	11,06	330

La Tabla 11 siguiente contiene los datos de formulación y eficiencia concernientes a las diversas capas de acabado de los ejemplos que se formularon con los micropolvos de LPTFE indicados.

5

Tabla 11

Capas de Acabado Ilustrativas 11-15							
Capa de Acabado Ilustrativa	11 (control)	12	13	14	15	16	17
HPTFE, % en peso de sólidos del componente FP	94	90	90	90	90	90	90
MPF, % en peso de sólidos del componente FP	6	5	5	5	5	5	5
Micropolvo de LPTFE, % en peso de sólidos del componente FP	0	5	5	5	5	5	5
Micropolvo y tipo de polimerización (S-suspensión, D-Dispersión)	Nada	MP-8T (S)	MP-55 (D)	MP-25 (D)	UF-8TA (D)	9207 (D)	MP-10 (S)
Test de Desprendimiento de Huevo Seco, Evaluación = 1-5, con 5 óptimo	4,0	1,4	3,4	4,4	5	4,8	4,8
Test de Adhesión al Rayado Mecánico, Evaluación = 1-9, con 9 óptimo	6	6	6	6	6	6	6
Brillo a 60°	32	32	32	38	33	33	27
Ángulo de Contacto, °	129	132	126	129	130	129	126

Se verá por los datos anteriores que los resultados del test mecánico de rayado para las capas de acabado 11-17, que se formularon con los micropolvos de LPTFE, tienden a ser menores que los resultados óptimos observados para las capas de acabado 2-10, que se formularon con LPTFE producido por polimerización en dispersión o polimerización en emulsión y que no se han aglomerado, irradiado o sometido a degradación térmica después de ello. Sin embargo, las capas de acabado 15, 16, y 17, formuladas con los micropolvos de LPTFE UF-8TA, 9207, y MP-10, respectivamente, que tienen pesos moleculares y primeras temperaturas de fusión (T_m) relativamente mayores entre los micropolvos de LPTFE testados, demostraban todavía una eficiencia aceptable en los tests de la Tabla 11, que son particularmente pertinentes para aplicaciones de baterías de cocina. Esto indica que los micropolvos de LPTFE que tienen primeras temperaturas de fusión (T_m) entre 327°C y 332°C son quizás más adecuados idealmente en estas aplicaciones.

Asimismo, las capas de acabado 12 y 13, formuladas con los micropolvos de LPTFE MP-8T y MP-55, respectivamente, tienen pesos moleculares y primeras temperaturas de fusión (T_m) relativamente menores de los micropolvos LPTFE testados. Las formulaciones basadas en materiales de peso molecular tan bajo tienen tendencia

a reblandecerse en condiciones de cocinado "stove-top" lo cual da como resultado el comportamiento observado de desprendimiento deficiente. Sin embargo, podría esperarse que dichas formulaciones tengan todavía utilidad a temperaturas de servicio más bajas.

5 La Tabla 12 siguiente es un sumario de los porcentajes en peso relativos de los Componentes de fluoropolímeros de las capas de acabado 1-17.

Tabla 12

Sumario de las formulaciones de fluoropolímeros para las Capas de Acabado 1-17							
Capa de Acabado	HPTFE, % en peso de los sólidos de FP totales	LPTFE, % en peso de los sólidos de FP totales	MPF, % en peso de los sólidos de FP totales	LPTFE, % en peso de LPTFE y MPF	MPF, % en peso de LPTFE y MPF	Tipo de LPTFE	Tipo de MPF
1 (control)	94,0	0,0	6,0	0,0	100,0	NADA	TE7224
2	91,9	3,0	5,1	36,9	63,1	SFN-D	6900GZ PFA
3	94,8	5,2	0,0	100,0	0,0	SFN-D	NADA
4	70,1	14,2	15,8	47,3	52,7	SFN-D	TE7224
5	49,9	23,6	26,6	47,0	53,0	SFN-D	TE7224
6	30,0	32,7	37,2	46,8	53,2	SFN-D	TE7224
7	54,1	20,9	25,0	45,5	54,5	SFN-D	TE7224
8	50,0	30,0	20,0	60,0	40,0	SFN-D	TE7224
9	89,9	4,7	5,4	46,8	53,2	SFN-D	TE7224
10	78,1	7,9	14,1	35,8	64,2	SFN-D	TE7224
11 (control)	94,0	0,0	6,0	0,0	100,0	NADA	TE7224
12	90,0	5,0	5,0	50,0	50,0	MP-8T	TE7224
13	90,0	5,0	5,0	50,0	50,0	MP-55	TE7224
14	90,0	5,0	5,0	50,0	50,0	MP-25	TE7224
15	90,0	5,0	5,0	50,0	50,0	UF-8TA	TE7224
16	90,0	5,0	5,0	50,0	50,0	TF-9207	6900GZ PFA
17	90,0	5,0	5,0	50,0	50,0	MP-10	TE7224

Ejemplos 2-7

10 En los ejemplos 2-7 que siguen, los datos de eficiencia de las capas de acabado 1-10 se exponen con mayor detalle.

Ejemplo 2

Comparación entre la capa de acabado de control que carece de la mezcla LPTFE/MPF y la capa de acabado que incluye la mezcla LPTFE/MPF

Una comparación entre las características de eficiencia de una capa de acabado de control (Capa de Acabado 1) que carece de LPTFE y una capa de acabado (Capa de Acabado 2) que incluye LPTFE se presenta a continuación en la Tabla 13.

Tabla 13

Método de Test	Test de Desprendimiento de Huevo Seco (Evaluación 1-5, con 5 óptimo)	Test de Adhesión al Rayado Mecánico (Evaluación 1-9, con 9 óptimo)	Test de Abrasión Alternativa (ciclos RAT húmedos/μm DFT)	Brillo a 60°	Ángulo de Contacto, °
Capa de Acabado 1 (control)	4	6	98	42	129
Capa de Acabado 2	5	8	161	40	131

A partir de un examen de los datos en la Tabla 13, es fácilmente evidente que la adición de una pequeña cantidad de una mezcla de fluoropolímeros LPTFE/MPF de acuerdo con la presente invención a la formación de recubrimiento da como resultado mejoras espectaculares en las propiedades de abrasión y desprendimiento del recubrimiento. Los tests RAT y de rayado mecánico son tests tradicionales utilizados para medir la resistencia a la abrasión y la durabilidad de un sistema dado. En ambos casos, la Capa de Acabado 2 exhibía una mejora significativa en resistencia a la abrasión y tenacidad frente al control.

La facilidad de limpieza o retirada de los alimentos cocinados de una superficie antiadherente se denomina "desprendimiento". Tanto el test de leche quemada (como se muestra en la Tabla 19 más adelante) y los tests de desprendimiento de huevo seco están reconocidos por la industria de las baterías de cocina como medidas válidas del desprendimiento. Una mejora espectacular en el desprendimiento tal como se mide por el test de leche quemada se apreció para la Capa de Acabado 2 frente al control. Se observó una mejora similar, pero menos espectacular en el desprendimiento tal como se mide por el test de desprendimiento de huevo seco para la Capa de Acabado 2.

Ejemplo 3

Investigación de la variación de la cantidad de LPTFE en la mezcla LPTFE/MPF

Se estudio el efecto de la adición de LPTFE a capas de acabado basadas en HPTFE. La Capa de Acabado 3 se produjo por una sucesión de porcentaje en peso de LPTFE en lugar del Componente MPF en la Capa de Acabado 1. La Capa de Acabado 3 se comparó con la Capa de Acabado 1 por evaluación de la resistencia a la abrasión, adhesión al rayado mecánico, y propiedades de desprendimiento de huevo seco. Se prepararon paneles del test y cazuelas por pulverización de Capa Base A sobre un sustrato de panel de aluminio limpiado previamente, seguido por calentamiento en un horno a 100°C durante 2 minutos.

Se aplicaron luego las capas de acabado 1 y 3 a las muestras del tests respectivas por pulverización de los sustratos imprimados y enfriados con la capa de acabado a evaluar, cuyos Componentes se describen anteriormente en la Tabla 6. Los sustratos recubiertos se curaron durante 10 minutos en un horno a 430°C. Tal como se aplicó, el espesor de película seca (DFT) de la capa base era aproximadamente 8 μm, y el de las capas de acabado era aproximadamente 25 μm. Una comparación de las características de eficiencia se muestra a continuación en la Tabla 14.

Tabla 14

Método de Test	Test de Desprendimiento de Huevo Seco (Evaluación 1-5, con 5 óptimo)	Test de Adhesión al Rayado Mecánico (Evaluación 1-9, con 9 óptimo)	Test de Abrasión Alternativa (ciclos RAT húmedos/pm DFT)	Brillo a 60°	Ángulo de Contacto, °
Capa de Acabado 1 (control)	4	6	98	42	129
Capa de Acabado 3	5	5	233	46	112

A partir de un examen de la Tabla 14 es claramente evidente que el reemplazamiento del Componente MPF por LPTFE en la Capa de Acabado 1, como se ilustra por la Capa de Acabado 3, da como resultado una formación de capa de acabado que exhibe mejoras en las propiedades de desprendimiento y abrasión, pero exhibe también una disminución en la durabilidad como se refleja en el test de adhesión al rayado mecánico.

Si bien la resistencia a la abrasión y el desprendimiento son características importantes del recubrimiento, el test de adhesión al rayado mecánico simula más estrechamente el uso y abuso de las baterías de cocina por los usuarios.

Ejemplo 4

Utilización de la mezcla de fluoropolímeros y los niveles de HPTFE

5 Se evaluaron variaciones en las ratios de mezcla de fluoropolímeros de las capas de acabado al nivel del Componente HPTFE en cuanto a resistencia a la abrasión, adhesión al rayado mecánico, y desprendimiento. Se prepararon paneles del test y cazuelas por pulverización de la Capa Base A sobre un sustrato previamente limpiado, seguido por calentamiento en un horno a 100°C durante 2 minutos.

10 Se aplicaron luego las capas de acabado por pulverización de los sustratos imprimados y enfriados con la capa de acabado a evaluar, cuyas formulaciones se describen anteriormente en las Tablas 6 y 7. Los datos recubiertos se curaron durante 10 minutos en un horno a 430°C. Tal como se aplicó, el espesor de película seca (DFT) de la capa base era aproximadamente 8 µm, y el de las capas de acabado era aproximadamente 25 µm. Una comparación entre las características de eficiencia se muestra a continuación en la Tabla 15.

Tabla 15

Método de Test	Test de Desprendimiento de Huevo Seco (Evaluación 1-5, con 5 óptimo)	Test de Adhesión al Rayado Mecánico (Evaluación 1-9, con 9 óptimo)	Test de Abrasión Alternativa (ciclos RAT húmedos/µm DFT)	Brillo a 60°	Ángulo de Contacto, °
Capa de Acabado 1 (control)	4	6	98	42	129
Capa de Acabado 7	1,2	4,5	60	36	117
Capa de Acabado 8	2,5	4	58	19	142
Capa de Acabado 4	4,5	5	101	30	130
Capa de Acabado 10	5	6	113	48	126
Capa de Acabado 9	5	8	126	44	131

15 El examen de la Tabla 15 muestra que la capa de acabado 9 que contenía aproximadamente 5% de LPTFE y 5% de PFA en peso del fluoropolímero total producía la combinación global óptima de propiedades. En general, donde HPTFE > 70% en peso de fluoropolímeros en los recubrimientos que contenían a la vez LPTFE y MPF se observaba cierta mejora en las propiedades frente al control. La Tabla 12 indica también que es preferible una ratio aproximada 1:1 de MPF:LPTFE. El nivel de HPTFE para las propiedades óptimas se da a continuación en el Ejemplo 5.

Ejemplo 5

Evaluación de una mezcla de fluoropolímeros fijada (ratio 1:1 de LPTFE a MPF) para niveles variables de HPTFE

25 Se investigaron las variaciones en la cantidad del Componente HPTFE utilizado en las formulaciones de las capas de acabado, con los Componentes LPTFE y MPF presentes en una ratio constante de aproximadamente 1:1, en cuanto a resistencia a la abrasión, adhesión al rayado mecánico, y desprendimiento. Se prepararon paneles del test y cazuelas por pulverización de la Capa Base A sobre un sustrato limpiado previamente, seguido por calentamiento en un horno a 100°C durante 2 minutos.

30 Se aplicaron luego las capas de acabado por pulverización de los sustratos imprimados y enfriados con la capa de acabado a evaluar, cuyas formulaciones se describen anteriormente en las Tablas 6 y 7. Los sustratos recubiertos se curaron durante 10 minutos en un horno a 430°C. Tal como se aplicó, el espesor de película seca (DFT) de la capa base era aproximadamente 8 µm, y el de las capas de acabado era aproximadamente 25 µm. Una comparación entre las características de eficiencia se muestra a continuación en la Tabla 16.

Tabla 16

Método de Test	Test de Desprendimiento de Huevo Seco (Evaluación 1-5, con 5 óptimo)	Test de Adhesión al Rayado Mecánico (Evaluación 1-9, con 9 óptimo)	Test de Abrasión Alternativa (ciclos RAT húmedos/μm DFT)	Brillo a 60°	Ángulo de Contacto, °
Capa de Acabado 6	1.2	4	134	19	122
Capa de Acabado 5	3	6	65	22	131
Capa de Acabado 4	4.5	5	101	30	130
Capa de Acabado 10	5	6	113	48	126
Capa de Acabado 9	5	8	126	44	131

La Tabla 16 presenta los resultados de tests que indican que cuando la mezcla de fluoropolímeros se encuentra en la ratio preferida 1:1, el nivel preferido de HPTFE es > 80% del contenido total de fluoropolímeros de la capa de acabado.

Ejemplo 6

Investigación de la lisura de las capas de acabado modificadas con la mezcla de fluoropolímeros

Se ha encontrado que las capas de acabado modificadas con la mezcla de fluoropolímeros formuladas de acuerdo con la presente invención exhiben un brillo similar a, o mayor que capas de acabado convencionales formuladas análogamente sin el Componente LPTFE. Las capas de acabado formuladas de acuerdo con la presente invención exhiben también una sensación táctil más lisa comparadas con las capas de acabado convencionales sin modificar.

Las capas de acabado formuladas de acuerdo con la presente invención exhiben lisura mejorada comparadas con capas de acabado sin modificar cuando las áreas testadas de las capas de acabado se observan visualmente después de la realización del test de rayado mecánico acelerados realizados sobre un sustrato al que se aplicaron las capas de acabado. Sin embargo, dado que estas observaciones eran subjetivas, se realizaron en el presente ejemplo comparaciones basadas en el perfilómetro láser de capas de acabado de control y capas de acabado formuladas de acuerdo con la presente invención, utilizando un Perfilómetro Óptico Wyko 1100, fabricado por Veeco.

Fig. 1 es una imagen obtenida en el perfilómetro láser de la capa de acabado de control, Capa de Acabado 1, y Fig. 2 es una imagen obtenida en el perfilómetro láser de una capa de acabado formulada de acuerdo con la presente invención, Capa de Acabado 2.

Las tres medidas siguientes de rugosidad superficial se exponen en las Figuras 1 y 2, así como en la Tabla 17 siguiente.

- Ra = desviación de la media aritmética del perfil de rugosidad, medido en nanómetros (nm).
- Rq = desviación cuadrática media del perfil de rugosidad, medido en nanómetros (nm).
- Rt = la suma de la altura máxima de pico del perfil y la profundidad máxima de valle del perfil en el área de evaluación, medida en micrómetros (μm).

Tabla 17

Capa de Acabado	Ra, nm	Rq, nm	Rt, μm
Capa de Acabado 1	157,36	204,05	4,54
Capa de Acabado 2	42,59	58,9	0,82

A partir de un examen de la Tabla 17, es fácilmente evidente que la Capa de Acabado 2 es mucho más lisa que la Capa de Acabado 1.

Ejemplo 7

Estudio de los efectos de los contenidos relativos de los Componentes fluoropolímeros sobre las propiedades de recubrimiento

Los datos presentados en los Ejemplos 1-6 en conexión con las capas de acabado 1-10 se resumen en Figs. 3-17 en forma de gráficos en los cuales se representan gráficamente los contenidos relativos de los diversos Componentes fluoropolímeros de las presentes composiciones de recubrimiento frente a las propiedades medidas de los recubrimientos.

En particular, Figs. 3-7 muestran las propiedades medidas para las capas de acabado representadas gráficamente como función del% en peso del Componente HPTFE, Figs. 8-12 muestran las propiedades medidas para las capas de acabado representadas como función del% en peso del Componente LPTFE, y Figs. 3-17 muestran las propiedades medidas para las capas de acabado representadas gráficamente como función del% en peso del Componente MPF. Figs. 3-17 muestran generalmente que puede obtenerse una combinación global de propiedades deseadas cuando el Componente fluoropolímero de la mezcla contiene entre 2 y 20% en peso de LPTFE y 2-20% en peso de MPF.

Ejemplo 8

Gráficos de contorno de los Componentes fluoropolímeros sobre las propiedades de recubrimiento

Figs. 18-23 muestran gráficos de contorno en conexión con las capas de acabado 1-10 para Desprendimiento de Huevo, Tests RAT, Test de Rayado Mecánico, Brillo, Ángulo de Contacto y "Todos los Datos Normalizados" respectivamente, en función de los porcentajes en peso de sólidos secos de los Componentes MPF (PFA) y LPTFE de las capas de acabado. El último término, "Todos los Datos Normalizados" se obtiene a partir de la ecuación siguiente:

Ecuación 1; Cálculo de Todos los Datos Normalizados

$$\text{Media} \left\{ \frac{\text{desprendimiento de huevo seco} - \text{Mínimo (desprendimiento de huevo seco)}}{\text{Máximo (desprendimiento de huevo seco)} - \text{Mínimo (desprendimiento de huevo seco)}}, \right. \\ \frac{\text{Ciclos RAT húmedos}/\mu\text{m DFT} - \text{Mínimo (RAT húmedo)}}{\text{Máximo (RAT húmedo)} - \text{Mínimo (RAT húmedo)}}, \\ \frac{\text{MSAT} - \text{Mínimo (MSAT)}}{\text{Máximo (MSAT)} - \text{Mínimo (MSAT)}}, \\ \frac{\text{Brillo a } 60^\circ - \text{Mínimo (brillo a } 60^\circ)}}{\text{Máximo (Brillo a } 60^\circ) - \text{Mínimo (Brillo a } 60^\circ)}}, \\ \left. \frac{\text{Ángulo de Contacto} - \text{Mínimo (Ángulo de Contacto)}}{\text{Máximo (Ángulo de Contacto)} - \text{Mínimo (Ángulo de Contacto)}} \right\}$$

(MSAT es el test de adhesión al rayado mecánico)

Es decir, para cada test los [valores actuales - valor mínimo de todos los datos de dicho test] medidos para todas las muestras se dividen por el intervalo de valores para dicho test, lo que normaliza los datos en un intervalo de 0 a 1. A continuación, para combinar todos los test a fin de obtener un solo valor se toma la media de todos los valores normalizados.

El examen de Figs. 18-23 revela que Brillo, RAT y eficiencia al Rayado Mecánico se corresponden con el desprendimiento satisfactorio de huevo seco, mientras que existe una correlación algo menos pronunciada entre el ángulo de contacto y el desprendimiento de huevo.

Fig. 23 muestra los datos normalizados obtenidos por la Ecuación 1 anterior, en los cuales se puede ver que, en una realización, se obtiene una combinación de propiedades beneficiosa por una capa de acabado que incluye aproximadamente entre 5% en peso y 15% en peso de LPTFE y entre 5% en peso y 15% en peso de MPF, con el HPTFE residual, basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en la capa de acabado.

Ejemplo 9**Formulaciones Adicionales de Capas de Acabado**

La Tabla 18 siguiente presenta formulaciones para capas de acabado adicionales preparadas como se ha descrito anteriormente. Las capas de acabado 1-10 son una reexposición de las capas de acabado 1-10 de los ejemplos anteriores, y se incluyen más adelante junto con formulaciones adicionales, todas las cuales están formuladas con LPTFE producido por polimerización en dispersión o polimerización en emulsión y que no se han aglomerado, irradiado, o sometido a degradación térmica después de ello. Las capas de acabado 11-17 de los ejemplos anteriores se han omitido de la Tabla 18 dado que las mismas están formuladas con micropolvos de LPTFE. Las capas de acabado 18-52 siguientes se prepararon utilizando las Capa de Acabado A o B del Ejemplo 1 como se define en la clave para las Tablas 18 y 19 siguientes.

Tabla 18**Formulaciones adicionales de capas de acabado**

Capa de Acabado #	Capa de Acabado, tipo	(A) LPTFE	(B) HPTFE	(C) PFA	(D) SFN-DNs	(E) SFN-D	(F) LDW-410	(G) TE-3887N	(H) 6900GZ	(I) TE7224	(J) D-310	(K) TF5035Z	(L) SFN-CO1
1	6900 D310	0	0.949	0.051	0	0	0	0	4.1	0	76.6	0	0
1	6900 D310	0	0.949	0.051	0	0	0	0	4.1	0	76.6	0	0
1	6900 D310	0	0.949	0.051	0	0	0	0	4.1	0	76.6	0	0
1	6900 D310	0	0.949	0.051	0	0	0	0	4.1	0	76.6	0	0
2	SFND 6900 D310	0.03	0.93	0.04	2.4	0	0	0	3.2	0	74.8	0	0
2	SFND 6900 D310	0.03	0.93	0.04	2.4	0	0	0	3.2	0	74.8	0	0
3	SFND D310	0.052	94.8	0	4.2	0	0	0	0	0	76.6	0	0
4	SFND 7224 D310	0.141	0.7	0.159	0	11.7	0	0	0	11.8	57.7	0	0
5	SFND 7224 D310	0.235	0.5	0.265	0	19.7	0	0	0	19.5	41.9	0	0
6	SFND 7224 D310	0.327	0.3	0.373	0	26.4	0	0	0	30.1	24.2	0	0
7	SFND 7224 D310	0.209	0.54	0.251	0	17.1	0	0	0	20.5	44.1	0	0
8	SFND 7224 D310	0.3	0.5	0.2	0	24.9	0	0	0	14.6	41.6	0	0
9	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	73.2	0	0
9	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	73.2	0	0
10	SFND 6900 D310	0.08	0.8	0.12	6.5	0	0	0	9.7	0	64.4	0	0
10	SFND 6900 D310	0.08	0.8	0.12	6.5	0	0	0	9.7	0	64.4	0	0
18	SFND 7224 D310	0.1	0.5	0.4	0	8	0	0	0	32.2	40.3	0	0
19	SFND 6900 D310	0.06	0.88	0.06	4.8	0	0	0	4.8	0	70.6	0	0
20	SFND 6900 D310	0.06	0.88	0.06	4.8	0	0	0	4.8	0	70.6	0	0
21	SFND 7224 D310	0.14	0.7	0.16	0	11.3	0	0	0	12.9	56.5	0	0
25	SFND 6900 D310	0.04	0.88	0.08	3.2	0	0	0	6.5	0	70.9	0	0
25	SFND 6900 D310	0.04	0.88	0.08	3.2	0	0	0	6.5	0	70.9	0	0

ES 2 391 444 T3

25	SFND 6900 D310	0.04	0.88	0.08	3.2	0	0	0	6.5	0	70.9	0	0
25	SFND 6900 D310	0.04	0.88	0.08	3.2	0	0	0	6.5	0	70.9	0	0
26	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	6.5	0	68.5	0	0
27	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	6.5	0	68.5	0	0
27	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	6.5	0	68.5	0	0
27	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	6.5	0	68.5	0	0
28	SFND 7224 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	0	6.5	68.5	0	0
28	SFND 7224 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	0	6.5	68.5	0	0
28	SFND 7224 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	0	6.5	68.5	0	0
28	SFND 7224 D310	0.07	0.85	0.08	5.6	0	0	0	0	6.5	68.5	0	0
29	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	68.5	0	0
29	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	68.5	0	0
29	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	68.5	0	0
29	SFND 6900 D310	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	68.5	0	0
30	SFND 6900 5035	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	0	68.5	0
30	SFND 6900 5035	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	0	68.5	0
30	SFND 6900 5035	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	0	68.5	0
30	SFND 6900 5035	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	6.5	0	0	68.5	0
31	SFND 7224 D310	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	0	6.5	68.5	0	0
31	SFND 7224 D310	0.07	0.85	0.08	0	5.6	0	0	0	6.5	68.5	0	0
32	SFND 7224 D310	0.039	0.913	0.047	0	3.2	0	0	0	3.9	74.4	0	0
32	SFND 7224 D310	0.039	0.913	0.047	0	3.2	0	0	0	3.9	74.4	0	0
33	SFND 7224 D310	0.02	0.957	0.023	0	1.6	0	0	0	1.9	78	0	0
33	SFND 7224 D310	0.02	0.957	0.023	0	1.6	0	0	0	1.9	78	0	0

ES 2 391 444 T3

34	SFND 7224	0.467	0	0.533	0	37.7	0	0	0	43.0	0	0	0
35	SFND 7224 D310	0.42	0.1	0.48	0	33.9	0	0	0	38.8	8.06	0	0
36	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	73.2	0	0
36	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	73.2	0	0
37	3887N 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	0	0	4.3	0	4.3	72.8	0	0
38	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	73.2	0	0
39	SFND 7224 SFNCO1	0.047	0.9	0.053	0	3.8	0	0	0	4.3	0	0	73.5
39	SFND 7224 SFNCO1	0.047	0.9	0.053	0	3.8	0	0	0	4.3	0	0	73.5
40	SFND 7224 SFNCO1	0.05	0.8	0.15	0	4	0	0	0	12.4	0	0	65.1
41	SFND 7224 SFNCO1	0.05	0.7	0.25	0	4.1	0	0	0	20.3	0	0	57
42	7224 D310 LDW40	0.062	0.886	0.052	0	0	5.1	0	0	4.3	72.3	0	0
43	3887N 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	0	0	3.8	0	4.4	73.2	0	0
44	3887N 7224 SFNCO1	0.047	0.9	0.053	0	0	0	3.9	0	4.4	0	0	73
45	3887N 7224 D310 SFNCO1	0.047	0.9	0.053	0	0	0	3.9	0	4.4	36.8	0	36.3
46	3887N 7224 D310 SFNCO1	0.047	0.9	0.053	0	0	0	3.9	0	4.4	55	0	18.1
47	3887N 7224 D310 SFNCO1	0.047	0.9	0.053	0	0	0	3.9	0	4.4	18.4	0	54.6
48	3887N 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	0	0	3.8	0	4.4	73.2	0	0
49	SFND 7224 D310	0.09	0.8	0.11	0	7.4	0	0	0	9	65.2	0	0
50	3887N 7224 D310	0.09	0.8	0.11	0	0	0	7.4	0	9	65.2	0	0
51	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	72.3	0	0
52	SFND 7224 D310	0.047	0.9	0.053	0	3.9	0	0	0	4.4	72.3	0	0

La Tabla 19 siguiente expone los resultados de los tests de las capas de acabado de la Tabla 18.

Tabla 19

Datos del test de las formulaciones de capas de acabado adicionales

Capa de Acabado #	Desprendimiento de Huevo o Seco (M)	Test de Leche Quemada (N)	Brillo (O)	Ángulo de Contacto (P)	RAT Húmedo Capa Base A, (Q)	RAT Húmedo Capa Base B, (R)	MSAT Capa Base A (S)	MSAT Capa Base B (T)	Abrasión normalizada (U)	Desprendimiento normalizado (V)	Superficie normalizada (W)	Datos normalizados (X)
1	4	2	49	129	60	.	6	.	0.31	0.37	0.91	0.53
1	.	.	.	.	47	.	.	.	0	.	.	0
1	.	.	.	.	145	.	.	.	0.42	.	.	0.42
1	.	.	.	.	139	.	.	.	0.39	.	.	0.39
2	5	4	46	117	167	.	8	.	0.76	1	0.6	0.78
2	.	.	.	.	154	.	.	.	0.46	.	.	0.46
3	5	3.5	46	112	233	.	5	.	0.56	0.88	0.48	0.64
4	4.5	.	30	130	.	101	.	5	0.56	0.87	0.68	0.7
5	3	.	22	131	.	65	.	6	0.54	0.47	0.6	0.54
6	1.2	.	19	122	.	67	.	4	0.33	0.02	0.36	0.23
7	1.2	.	36	117	.	30	.	4.5	0.25	0	0.47	0.24
8	2.5	.	19	132	.	29	.	4	0.19	0.34	0.58	0.37
9	5	4	.	.	133	.	8	.	0.68	1	.	0.84
9	5	4	.	.	115	.	.	.	0.29	1	.	0.65
10	4	2	48	126	145	.	6	.	0.49	0.37	0.83	0.56
10	.	.	.	.	50	.	.	.	0.01	.	.	0.01
18	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
19	4	2	46	128	88	.	6	.	0.37	0.37	0.85	0.53
20	.	.	.	.	181	.	.	.	0.57	.	.	0.57
21	2.6	.	43	114	.	27	.	6.5	0.46	0.47	0.49	0.47
25	4.5	3	46	129	121	.	6	.	0.44	0.68	0.87	0.66
25	.	.	.	.	188	.	.	.	0.6	.	.	0.6
25	.	.	.	.	80	.	.	.	0.14	.	.	0.14
25	.	.	.	.	150	.	.	.	0.44	.	.	0.44
26	5	4	46	129	100	.	6	.	0.39	1	0.87	0.75
27	.	.	.	.	129	.	.	.	0.35	.	.	0.35
27	5	4	.	.	257	.	6	.	0.73	1	.	0.86
27	.	.	.	.	83	.	.	.	0.15	.	.	0.15
28	5	4	48	123	281	.	8	.	1	1	0.76	0.92

28	.	.	.	.	186	.	.	.	0.59	.	.	0.59
28	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
28	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
29	5	4	33	.	92	.	6	.	0.37	1	0.58	0.65
29	.	.	.	.	186	.	.	.	0.59	.	.	0.59
29	5	4	37	.	69	.	.	.	0.09	1	0.68	0.59
29	.	.	.	.	50	.	.	.	0.01	.	.	0.01
30	5	4	21	131	104	.	3.5	.	0.12	1	0.59	0.57
30	.	.	.	.	96	.	.	.	0.21	.	.	0.21
30	.	.	.	.	74	.	.	.	0.12	.	.	0.12
30	.	.	.	.	79	.	.	.	0.14	.	.	0.14
31	5	4	34	115	148	.	6.1	.	0.5	1	0.39	0.63
31	.	.	.	.	155	.	.	.	0.46	.	.	0.46
32	5	4	21	114	115	.	6.1	.	0.43	1	0.2	0.54
32	.	.	.	.	135	.	.	.	0.38	.	.	0.38
33	5	4	28	111	162	.	6	.	0.52	1	0.22	0.58
33	.	.	.	.	86	.	.	.	0.17	.	.	0.17
34	2	.	11	118	.	22	.	2.5	0	0.32	0.16	0.16
35	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
36	5	4	.	.	156	.	6	.	0.51	1	.	0.76
36	5	4	.	.	100	.	.	.	0.23	1	.	0.61
37	5	.	33	129	.	66	.	6	0.55	1	0.7	0.75
38	5	.	37	130	.	75	.	7	0.69	1	0.77	0.82
39	3	.	25	111	.	48	.	6	0.48	0.47	0.18	0.38
39	3	.	25	132	.	59	.	5	0.41	0.47	0.66	0.52
40	3	.	24	124	.	161	.	6	0.89	0.47	0.47	0.61
41	3.1	.	18	126	.	85	.	4.9	0.49	0.5	0.43	0.48
42	4.6	.	29	128	.	51	.	6	0.49	0.89	0.62	0.67
43	5	.	33	126	.	47	.	6	0.48	1	0.63	0.7
44	2.6	.	34	132	.	46	.	6	0.48	0.41	0.78	0.56
45	3.8	.	34	132	.	60	.	6	0.53	0.72	0.78	0.67
46	4.2	.	35	131	.	58	.	6	0.52	0.82	0.77	0.7
47	4	.	34	130	.	55	.	6	0.51	0.77	0.73	0.67
48	4.6	.	33	130	.	59	.	6.2	0.54	0.93	0.72	0.73
49	1.5	.	37	133	.	63	.	6.5	0.59	0.2	0.84	0.54
50	5	.	33	127	.	42	.	6.5	0.52	1	0.65	0.72
51	4.6	.	39	133	.	36	.	7	0.55	0.91	0.87	0.78
52	4.8	.	34	128	.	35	.	6	0.44	0.95	0.69	0.69

Ciertos encabezamientos de las Tablas 18 y 19 se han tecleado con las letras A-X como se expone a continuación.

- 5 A) El volumen de sólidos del Componente LPTFE como fracción del contenido total de fluoropolímeros (FP) (1,0) en la fórmula de la capa de acabado. Por ejemplo, 0,07 significaría que 7% en volumen de los sólidos totales en volumen de FP es LPTFE.
- B) El volumen de sólidos del Componente HPTFE como fracción del contenido total de FP (1,0) en la fórmula de la capa de acabado.
- C) El volumen de sólidos del Componente PFA (un fluoropolímero procesable en fusión (MPF)) como fracción del contenido total de FP (1,0) de la fórmula de la capa de acabado.
- 10 D) Porcentaje en volumen de sólidos de Chenguang SFN-DNs (dispersión de LPTFE inestabilizada con 25% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- E) Porcentaje en volumen de sólidos de Chenguang SFN-D (dispersión de LPTFE estabilizada con 50% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.

- F) Porcentaje en volumen de sólidos de Daikin LDW-410 (dispersión de LPTFE estabilizada con 60% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- G) Porcentaje en volumen de sólidos de DuPont Zonyl TE-3887N (dispersión de LPTFE estabilizada con 60% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- 5 H) Porcentaje en volumen de sólidos de Dyneon PFA 6900GZ (dispersión de MPF estabilizada con 50% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- I) Porcentaje en volumen de sólidos de DuPont TE-7224 PFA (dispersión de MPF estabilizada con 60% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- 10 J) Porcentaje en volumen de sólidos de Daikin D-310 (dispersión de HPTFE estabilizada con 60% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- K) Porcentaje en volumen de sólidos de Dyneon TF 5035Z (dispersión de HPTFE estabilizada con 58% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- L) Porcentaje en volumen de sólidos de Chenguang SFN-CO1 (dispersión de HPTFE estabilizada con 60% en peso de sólidos) en el volumen total de película seca de la capa de acabado.
- 15 M) Resultado del test de desprendimiento de huevo seco (DER), evaluado de 1 a 5, siendo 5 el óptimo.
- N) Resultado del test de desprendimiento de leche quemada, evaluado de 1 a 4, siendo 4 el óptimo.
- O) Lectura de brillo registrada como % de reflectancia utilizando un medidor de brillo a 60°.
- P) Medida del ángulo de contacto en grados utilizando agua.
- 20 Q) Test de abrasión alternativa húmeda (RAT) con capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base A. Resultados expresados en ciclos WRAT por micrómetro de acumulación de película total medida en micrómetros (espesores de película combinados de capa base y capa de acabado).
- R) Test de abrasión alternativa húmeda (RAT) con capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base B. Resultados expresados en ciclos de WRAT por micrómetro de acumulación de película total medida en micrómetros (espesores de película combinados de capa base y capa de acabado).
- 25 S) Resultados del Test de Adhesión al Rayado Mecánico (MSAT) con capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base A. Evaluaciones = 1-9, siendo óptimo el 9.
- T) Resultados del Test de Adhesión al Rayado Mecánico (MSAT) con capas de acabado aplicadas sobre la Capa Base B. Evaluaciones = 1-9, siendo óptimo el 9.
- U) Resultados normalizados del test de abrasión, calculados a partir de la ecuación siguiente:
- 30 **Media {[(Q) RAT Húmedo Capa Base A - Mínimo ((Q) RAT Húmedo Capa Base A)] / [Máximo ((Q) RAT Húmedo Capa Base A - Mínimo ((Q) RAT Húmedo Capa Base A)],**
- [(R) RAT Húmedo Capa Base B - Mínimo ((R) RAT Húmedo Capa Base B)] / [Máximo ((R) RAT Húmedo Capa Base B -) - Mínimo ((R) RAT húmedo Capa Base B)],**
- [MSAT Capa Base A - Mínimo (MSAT Capa Base A)] /**
- 35 **[Máximo (MSAT Capa Base A) - Mínimo (MSAT Capa Base A),**
- [MSAT Capa Base B - Mínimo (MSAT Capa Base B)] /**
- [Máximo (MSAT Capa Base B) - Mínimo (MSAT Capa Base B)]}**
- V) Resultados normalizados del test de desprendimiento, calculados a partir de la ecuación siguiente:
- 40 **Media {[(M) Desprendimiento de Huevo Seco - Mínimo ((M) Desprendimiento de Huevo Seco)] / [Máximo ((M) Desprendimiento de Huevo Seco - Mínimo ((M) Desprendimiento de Huevo Seco)],**
- [(N) Test de Leche Quemada - Mínimo ((N) Test de Leche Quemada)] /**
- [Máximo((N) Test de Leche Quemada -) - Mínimo ((N) Test de Leche Quemada)]}**
- W) Resultados normalizados del test de superficie, calculados a partir de la ecuación siguiente:
- 45 **Media {[(O) Brillo - Mínimo ((O) Brillo)] / [Máximo ((O) Brillo) - Mínimo ((O) Brillo)],**

$$\frac{[(P) \text{ \textbf{Ángulo de Contacto}} - \text{Mínimo } ((P) \text{ \textbf{Ángulo de Contacto}})]}{[\text{Máximo } ((P) \text{ \textbf{Ángulo de Contacto}}) - \text{Mínimo } ((P) \text{ \textbf{Ángulo de Contacto}})]}$$

X) Resultados normalizados de todos los tests, calculados a partir de la ecuación siguiente

Media {(U) abrasión normalizada, (V) desprendimiento normalizado, (W) superficie normalizada}

- 5 Fig. 24-36 muestran los gráficos de contorno derivados de los datos de la Tabla 19 que indican que se observan propiedades beneficiosas para las capas de acabado que, en una realización, contienen entre 5 y 20% en peso de LPTFE y entre 5 y 20% de MPF y, en otra realización, contienen entre 5 y 15% en peso de LPTFE y entre 5 y 15% en peso de MPF, basados en el contenido total de fluoropolímeros.

Métodos de test

- 10 Los protocolos del test de abrasión alternativa (RAT), el test de adhesión al rayado mecánico, el test de adhesión de leche quemada, y el test de desprendimiento de huevo seco se presentan a continuación.

I. Test de Abrasión Alternativa (RAT)

- 15 El test de abrasión alternativa se condujo en las condiciones modificadas siguientes con respecto al protocolo del test completo expresado a continuación: (1) las muestras recubiertas se testaron hasta 10% de exposición del sustrato; (2) el test se realizó utilizando un peso de 3 kg a la temperatura ambiente; (3) las almohadillas Scotch-Brite 3M (7447) se cambiaron cada 2000 ciclos; y (4) el test se realizó en presencia de humedad por adición de 120 ml de una solución al 0,5% de Triton X-100 en agua desionizada a la cazuela antes de comenzar el ensayo.

El protocolo completo del test es como sigue:

- 20 Alcance. Este test mide la resistencia de los recubrimientos a la abrasión por una compresa Scotch-Brite. El test somete el recubrimiento a abrasión en un movimiento hacia atrás y adelante. El test es una medida de la vida útil de los recubrimientos que se han sometido a decapado y otras formas similares de deterioro causadas por la limpieza. TM 135C es específico para un aparato de test construido por Whitford Corporation de West Chester, PA. Sin embargo, el mismo es aplicable a métodos del test similares tales como el descrito en British Standard 7069-1988.

Equipo y Materiales.

- 25 (1) Una máquina de test capaz de retener una compresa abrasiva Scotch-Brite de un tamaño específico en la superficie a testar con una fuerza fijada y capaz de mover la compresa en un movimiento hacia atrás y adelante (alternativo) a lo largo de una distancia de 10-15 cm (4 a 6 pulgadas). La fuerza y el movimiento se aplican por medio de una aguja de caída libre cargada con un peso. La máquina tiene que estar equipada con un contador, preferiblemente uno que pueda desconectarse después de un número de ciclos dado.
- 30 (2) Compresas Scotch-Brite de la abrasividad requerida se cortan al tamaño preciso. Las compresas Scotch-Brite son fabricadas por 3M Company, Abrasive Systems Division, St. Paul, MN 2525144-1000. Las compresas pueden adquirirse en grados con niveles variables de abrasividad como sigue:

Mínimo - 7445, **7448**, 6448, 7447, 6444, **7446**, 7440, 5440 - Máximo

- 35 Las compresas Scotch-Brite pueden utilizarse a temperaturas hasta 150°C (300°F). Pueden utilizarse compresas equivalentes.

(3) Plancha caliente para calentar los especímenes del test. (Opcional)

(4) Solución detergente o aceite para realización del test con un líquido. (Opcional)

Procedimiento

- 40 Antes de iniciar el test, tiene que definirse el punto final. Usualmente, el punto final se define cuando se ha expuesto cierta cantidad de sustrato. Sin embargo, el punto final puede definirse como un número dado de carreras incluso si el sustrato no ha sido expuesto. Los autores de la presente invención utilizan una exposición de 10% de sustrato a lo largo del área sometida a abrasión como la definición estándar del punto final. Pueden utilizarse otros puntos finales.

- 45 Se fija la pieza a testar bajo la compresa de movimiento alternativo. La pieza tiene que estar firmemente sujeta con pernos, pinzas o cinta adhesiva. La pieza debe ser lo más plana posible, y lo suficientemente larga a fin de que la compresa no se salga por un borde. Se desgastarán en primer lugar las abolladuras en la superficie, y el deslizamiento por un borde puede desgarrar la compresa y causar un rayado prematuro y un resultado falso.

Se corta una pieza de Scotch-Brite de la abrasividad requerida al tamaño exacto del "pie" de la aguja. Los autores de la presente invención utilizan Grado 7447 como estándar, y el "pie" de la aguja en la máquina del test tiene un

diámetro de 5 cm (2 pulgadas). Se fija la compresa al fondo del "pie". La compresa Scotch-Brite se fija al "pie" por medio de una pieza de "Velcro" encolada al fondo del pie.

5 Si la máquina tiene una longitud de carrera ajustable, se ajusta a la longitud requerida. Los autores de la presente invención utilizan una longitud de carrera de 10 cm (4 pulgadas) como estándar. Se hace descender la compresa sobre la superficie de la pieza a testar. Debe comprobarse en condiciones de seguridad que el peso de carga está completamente libre. Los autores de la presente invención utilizaban un peso de 3,0 kg como estándar, pero este valor puede variar.

10 Si la máquina está equipada con un contador, se ajusta el contador al número de carreras requerido. Una carrera es un movimiento en una sola dirección. Si la máquina no dispone de contador automático, el contador tiene que cronometrarse a fin de que la máquina pueda desconectarse en el momento apropiado. La máquina se detiene en diversos intervalos para cambiar la compresa abrasiva. La abrasividad de la compresa cambia (usualmente se hace menos eficiente), a medida que la compresa se carga de residuos. Los autores de la presente invención cambiaban las compresas a intervalos de 2000 carreras. Un millar de carreras es el intervalo preferido entre los cambios de compresa.

15 Se pone en marcha la máquina del test. Se deja que la misma se mantenga en funcionamiento hasta que se alcanza un punto final o hasta que se ha alcanzado un número requerido de carreras antes de cambiar la compresa.

Se inspecciona cuidadosamente la pieza de ensayo al comienzo y al final de cada puesta en marcha. A medida que se aproxima el punto final, el sustrato comenzará a pasar a través del recubrimiento. Cuando se aproxima el punto final, se observa constantemente la pieza de test. Se para la máquina cuando se ha alcanzado el punto final.

20 Evaluación

Se registra lo siguiente para la máquina del test:

1. Grado y tamaño de la compresa Scotch-Brite.
2. Carga sobre la aguja
3. Número de carreras entre los cambios de compresa.
- 25 4. Longitud de la carrera.
5. Definición del punto final.
6. Número de carreras hasta el punto final.

Los resultados duplicados proporcionan mayor fiabilidad. Debe indicarse si el punto final es un solo resultado o la media de varios resultados.

30 Se registra la descripción del recubrimiento, el espesor de película, y la preparación del sustrato y la superficie.

Si el test se conduce hasta un número especificado de carreras, se registra el número de carreras. Se registra una descripción de la cantidad de desgaste, tal como porcentaje de sustrato expuesto, o el número de carreras hasta la primera exposición del sustrato. Opcionalmente, se registra el espesor y/o el peso de la película antes y después del test.

35 Si el test se realiza a temperatura elevada, se registra la temperatura del test. Si se realiza con un líquido, se registran las propiedades específicas del líquido.

Comentarios/Precauciones

40 Pueden utilizarse ambos lados de una compresa Scotch-Brite. Las compresas deben cortarse con precisión para ajustarse al "pie". Los bordes deshilachados o puntos rugosos en la compresa darán resultados falsos. Las piezas de test deben ser planas y estar exentas de suciedad u otras partículas. Este método del test es similar al test de abrasión descrito en BS 7069:1998, Apéndice A1. Cuando se testan de acuerdo con BS 7069, las piezas de test se sumergen en 50 cm³ de una solución de 5 g/litro de detergente doméstico para lavado de vajillas en agua. El test se prolonga durante 250 ciclos, cambiándose las compresas cada 50 ciclos.

II. Test de Adhesión Mecánica al Rayado (MSAT)

45 1. Alcance. Los recubrimientos para baterías de cocina son sensibles al abuso y deterioro por rayado y corte con utensilios mecánicos. Este método describe un procedimiento y equipo que inflige abuso sobre los recubrimientos, es reproducible, objetivo y rápido. Se aplica una punta de pluma de bolígrafo provista de un peso de carga fijada a un brazo de balanza sobre la superficie recubierta que se hace girar sobre una mesa rotativa. Al mismo tiempo, el brazo de balanza oscila de un lado a otro por medio de una leva de revolución. La mesa rotativa y la leva son accionadas por motores de corriente continua y velocidad constante. Las velocidades de la mesa rotativa y la leva están controladas por fuentes variables de energía de corriente continua. La amplitud de oscilación se controla por el grado de excentricidad de la leva. El peso es variable. Por ajuste de las velocidades de los motores y la amplitud pueden obtenerse diversos patrones de rayado. Éstos pueden ajustarse para cubrir una superficie pequeña o grande.

Para simular adicionalmente las condiciones encontradas por los recubrimientos para baterías de cocina antiadherentes, la pieza de test (panel o cazuela) se cubre con aceite caliente. La temperatura del aceite se mantiene con lámparas de calor infrarrojo y se monitoriza con un termómetro o termopar.

2. Equipo y Materiales

- 5 2.1 Aparato de adhesión al rayado mecánico con juego de pesas.
- 2.2 Cartuchos de relleno de bolígrafo estándar de punta media (Pentech Part #85330 o equivalente).
- 2.3 Plancha caliente.
- 2.4 Aceite de cocinar.
- 10 2.5 Termómetro o lectura digital con alambre de termopar.
- 2.6 Pinzas 'C' pequeñas.
- 2.7 Sartén poco profunda de aproximadamente 10 pulgadas (25 cm) de diámetro.
- 2.8 Juego (2 ó 3) de lámparas de calor infrarrojo de 250 vatios sobre soportes.

3. Procedimiento.

- 15 3.1 Insertar una recarga de bolígrafo en el ensamblaje de la aguja. (Observación - Se utiliza una recarga de bolígrafo nueva para cada test). Se comprueba el equilibrio y el nivel del brazo de la balanza con la pieza de test en posición. Se ajusta en caso necesario. Se retira la pieza de test. Se ajusta la amplitud de la oscilación por selección del ajuste de leva apropiado. (El ajuste de leva típico es el segundo orificio roscado desde el centro.) Se ajustan los radios mínimo y máximo aflojando tornillo de retención del brazo de la balanza y ajustando los extremos de la leva.
- 20 Usualmente, se tolera un círculo central de aproximadamente 2 pulgadas (51 mm) en el patrón del test.

- 3.2. Sin el peso sobre el brazo de la balanza, y manteniendo la pluma por encima de la mesa rotativa, se ajusta la velocidad de la mesa rotativa y la leva. Es importante ajustar la velocidad tanto de la mesa rotativa como de la leva a fin de que se eliminen o minimicen los patrones de repetición. La pluma debería desplazarse a lo largo de un nuevo camino sobre una proporción lo mayor posible del área de desgaste. Aunque pueden ser aceptables otras velocidades, las velocidades siguientes han reducido los problemas de puesta en marcha.

Mesa rotativa: 15 rpm, o 10 revoluciones en 39,4-39,6 segundos

Leva: 21 rpm, o 10 revoluciones en 28,5-28,9 segundos.

- 30 3.3 Se pone un trozo de papel sobre la mesa rotativa y se mantiene in situ con cinta adhesiva. Se carga la pluma con un peso ligero (aprox. 200 gramos). Se coloca la pluma sobre el papel y se trazará a continuación el patrón de rayado. Si se produce un patrón de repetición, se ajusta la velocidad de la mesa rotativa o la leva. Se guarda el patrón. Esto es también una comprobación del funcionamiento de la pluma. Si la misma no escribe, debe reemplazarse.

- 35 3.4 Se retira el papel. Se centra la cazuela sobre la mesa rotativa. Si se testan paneles, se pone una cazuela poco profunda sobre la mesa rotativa y se colocan los paneles en la cazuela. Los paneles deben ser de un tamaño suficientemente grande para acomodarse al tamaño del patrón de rayado. Cuando se utilizan pinzas 'C', se anclan la cazuela y el panel a la mesa rotativa. Manteniendo la pluma sobre la pieza de test, se ponen en marcha la mesa rotativa y la leva y se observan varias revoluciones para asegurarse de que el patrón de rayado se encuentra totalmente sobre la pieza de test. Se desconecta la unidad.

- 40 3.5 Se calienta suficiente aceite de cocinado para cubrir la superficie del test aproximadamente en 1/8 a 1/4 de pulgada (3-6 mm). Se calienta hasta la temperatura del test, típicamente 300°F (150°C). (PRECAUCIÓN: Por encima de aproximadamente 150°C, los aceites de cocinado emiten humos y olores intensos. Asimismo, los mismos se hacen muy inflamables. Si se trabaja por encima de 150°C, el test debe realizarse en un área bien ventilada, preferiblemente en una vitrina de humos). Se vierte el aceite caliente en la cazuela. Se colocan las lámparas IR próximas a la cazuela y se ponen en funcionamiento para mantener la temperatura del aceite. Se requerirá cierto
- 45 grado de testado previo de la posición apropiada de las lámparas para mantener la temperatura dentro de un campo de 40°F (5°C). Se monitoriza cada 5 minutos durante el test, y se ajusta la posición de las lámparas para mantener esta tolerancia. (Para esta medida es muy conveniente un indicador de temperatura de lectura continua).

- 50 3.6. Se pone el peso apropiado sobre el brazo de la balanza. Típicamente, éste variará desde 250 a 1000 gramos, utilizándose muy frecuentemente 500 gramos. Se ponen en marcha ambos motores y se coloca la pluma suavemente sobre la superficie recubierta. Se deja que el test se realice durante el periodo de tiempo requerido.

4. Evaluación

4.1 Se registra la información siguiente:

- Velocidad de la mesa rotativa y la leva en rpm
- Ajuste de la amplitud de la leva (número o distancia desde el radio interior al exterior en cm)
- 55 Carga sobre la punta de la pluma en gramos
- Temperatura del aceite
- Duración del test

Todos los parámetros de la pieza de test (sustrato y preparación del sustrato, recubrimiento, espesor, curado, etc.)

4.2 Se retira la pieza de test, se vierte el aceite, y se lava en agua templada y detergente suave. Se seca con toalla de papel. Se observa visualmente el deterioro del recubrimiento. Esto puede hacerse sobre una base comparativa contra otros especímenes del test. En general, los niveles de eficiencia se han evaluado como sigue:

5

Evaluación del Test de Rayado Mecánico	
9	Efecto nulo. Rayado ligero de la superficie. No se aprecia rotura alguna en ningún punto en el patrón de rayado.
8	Ligero. Rayado ligero de la superficie. El círculo interior del patrón muestra un corte ligero a través de la capa base y posiblemente algunos cortes del sustrato. El círculo exterior no está cortado.
6	Moderado. Rayado moderado entre el círculo interior y el exterior. El círculo interior y el exterior atraviesan ambos la capa base y posiblemente el sustrato (el interior usualmente peor que el exterior).
4	Considerable. Menos de 25% de pérdida de recubrimiento entre el círculo interior y el exterior (estimar y registrar la cantidad). Corte considerable a través del sustrato y deshilachado en los círculos interior y exterior.
2	Severo. Entre 25 y 50% de pérdida de adhesión de recubrimiento entre el círculo interior y el exterior. Pérdida severa de recubrimiento en los círculos interior y exterior. Sustrato metálico muy visible.
0	Fallo total. Más de 50% de pérdida de adhesión y de la superficie de recubrimiento.

5. Comentarios/Precauciones

5.1 El enfoque preferido para realizar este test consiste en establecer una serie de parámetros de operación para las velocidades de la mesa rotativa y la leva, la amplitud de oscilación, y la temperatura del aceite. Después de ello se modifican la carga o el tiempo. Una vez que se ha establecido esto, el ajuste de los tests individuales transcurre rápida y suavemente.

10

5.2 Se comprueban frecuentemente el equilibrio y la oscilación del brazo de la balanza para asegurar que el mismo no se ha aflojado ni cambiado.

5.3 Se comprueba frecuentemente la velocidad de la mesa rotativa y la leva, y se ajustan dependiendo de las circunstancias.

15

5.4 Este test puede realizarse en frío, es decir, sin aceite caliente.

5.5 Con una aguja diferente y sin rotación alguna de la leva, este test puede realizarse como el Test de Penetración de Bola, Whitford Método de Test 137B. Pueden utilizarse otras agujas así como testar propiedades diferentes.

III. Test de Adhesión de Leche Quemada

Este test es básicamente el mismo que ha sido descrito por la Cookware Manufacturer's Association (Test de Adhesión de Leche Quemada: CMA 21.6.2), pero se ha modificado para utilizar menos leche (150 ml frente a 237 ml). Dado que la leche tiende a adherirse más antes de la carbonización completa, el test se detenía cuando la superficie de la 'torta' de leche estaba tostada más de 95% (siendo todavía evidentes unas cuantas áreas más claras de color canela). Además, se añadió un sistema de evaluación distinto que pasa/falla. Después de desconectar el calentamiento de la cazuela, se levanta un borde (~ 1 cm desde el borde) de la 'torta' caliente con una espátula. Se deja cocer este borde durante ~ 30 segundos. Después de enfriar, se retira la 'torta' por este borde enfriado de la cazuela. Se evalúan los resultados por el sistema siguiente de óptimo a pésimo:

20

25

Evaluación del Test de Adhesión de Leche Quemada	
4	la 'torta' puede desprenderse de la cazuela <u>intacta</u> por levantamiento del borde
3	la 'torta' puede levantarse de la cazuela con cierta rotura, pero sin ayuda de la espátula
2	la 'torta' puede desprenderse completamente de la cazuela pero sólo con la ayuda de la espátula
1	la 'torta' no puede desprenderse completamente de la cazuela con la ayuda de la espátula

IV. Test de Desprendimiento de Huevo

1. Alcance. Este procedimiento se utiliza como un método rápido de determinación de la susceptibilidad de un alimento para desprenderse de un recubrimiento antiadherente para baterías de cocina. Cuando se utiliza con

30

cuidado, este test puede utilizarse como un test de control en línea para medir la consistencia de la producción. El test es un tanto subjetivo y dependiente del equipo utilizado y la técnica del testador.

2. Equipo y Materiales

2.1 Quemador de horno eléctrico de 8 pulgadas (20 cm) tarado a 1500 vatios o quemador de cocina de gas.

5 2.2 Pirómetro de contacto o pistola de calor infrarrojo (capaz de medir hasta 500°F/260°C).

2.3 Espátula de plástico, metal o con recubrimiento metálico.

2.4 Cronómetro o reloj con manecilla de segundos.

2.5 Huevos de gallina fríos, recientes y de tamaño grande.

2.6 Agua del grifo, detergente para platos suave, toallas de papel.

10 3. Procedimiento.

3.1 El utensilio recubierto a testar se lava con agua del grifo y solución de detergente suave. Se enjuaga varias veces en agua del grifo caliente y se seca con una toalla de papel.

3.2 Se pone en funcionamiento el quemador eléctrico o de gas a un ajuste medio ("5" en un quemador eléctrico o mitad de potencia en caso de gas). Se deja que el quemador alcance la temperatura durante 3-5 minutos.

15 3.3 Se pone el utensilio en el centro del quemador. Se deja calentar mientras se monitoriza la temperatura con el pirómetro o la pistola de calor infrarrojo. Se deja que el utensilio se caliente a 290-310°F (143-154°C). Alternativamente, si no se dispone de pirómetro, la temperatura puede juzgarse por rociado de unas cuantas gotas de agua sobre la superficie periódicamente a medida que se calienta el utensilio. La temperatura del test se ha alcanzado cuando las gotitas de agua se vaporizan y "bailan" inmediatamente después del contacto con la superficie.

20 3.4 Se resquebrajan y se ponen suavemente los contenidos de un huevo frío y reciente en el centro del utensilio. No se inclina ni se agita el utensilio o se hace que el huevo se mueva.

25 3.5 Se deja cocinar el huevo durante dos (2) minutos sin alteración. Se monitoriza la temperatura de la cazuela a medida que se cocina el huevo. Se registra la temperatura del utensilio. La temperatura del utensilio debería elevarse hasta 380-420°F (193-215°C) al cabo de 2 minutos. Si la temperatura del punto final está fuera de este intervalo, se ajusta el control del quemador hacia arriba o hacia abajo según sea apropiado y se repite el test. (Observación: El ajuste correcto del control del quemador puede determinarse previamente utilizando un utensilio separado de la misma construcción que el utensilio del test.)

30 3.6 Al cabo de 2 minutos, se levanta el huevo con una espátula. Se desprende por completo el huevo de la superficie, anotando la cantidad de esfuerzo requerida. Una vez que se ha desprendido el huevo, se retira el utensilio del quemador y se inclina. Se anota la facilidad o dificultad con la que el huevo se desliza en el fondo del utensilio.

35 3.7 Se pone nuevamente el utensilio en el quemador. Se vuelca el huevo y se rompe la yema con una espátula. Se deja que el huevo se cocine durante otros dos (2) minutos. Se repite el paso 3.6. Adicionalmente, se toma nota de cualquier mancha y de la cantidad de material adherida al utensilio.

4. Evaluación.

40 4.1 Se registra el esfuerzo requerido para desprender el huevo de la superficie. El huevo que se levanta fácilmente de la superficie sin adherencia alguna alrededor de los bordes indica un desprendimiento excelente. El desprendimiento decreciente hasta el pegado completo puede anotarse por la cantidad de esfuerzo requerida para desprender el huevo.

4.2 Un sistema de evaluación numérico y descriptivo es como sigue:

Evaluaciones del Test de Desprendimiento de Huevo	
Excelente (5)	Pegado nulo en el centro o los bordes del huevo. Se desliza fácilmente sin empujar con la espátula. No deja marca o residuo alguno.
Satisfactorio (4)	Pegado ligero alrededor de los bordes. Se desliza fácilmente si se mueve con la espátula. Deja una marca ligera, pero sin residuo alguno.
Aceptable (3)	Pegado moderado en los bordes; pegado ligero en el centro. Se desliza únicamente si se inclina acusadamente y se sacude, y tiene que empujarse con la espátula. Deja marca, y ligero residuo.
Deficiente (2)	Requiere un esfuerzo considerable para desprender el huevo, pero puede liberarse

	intacto con la espátula. No se desliza. Deja un residuo moderado.
Muy deficiente (1)	El huevo no puede desprenderse de la superficie sin romperlo.

4.3. Si se dispone de una muestra de control, se registran los resultados como mucho mejores que, mejores que, iguales, peores que o mucho peores que el control.

5. Comentarios/Precauciones

5 5.1 Los resultados de este test son subjetivos y se aplican óptimamente sobre una base relativa utilizando un estándar conocido como control. La repetitividad será satisfactoria para el mismo testador y equipo. La repetitividad mejorará con testadores experimentados que utilicen el mismo equipo.

10 5.2 Los resultados pueden variar si se comparan utensilios de materiales de construcción o tamaño diferentes. En cualquier caso, los parámetros de control del quemador deberían ajustarse para proporcionar el mismo perfil de calentamiento para correlación óptima de los resultados.

V. Brillo a 60°

15 Se obtuvieron medidas de brillo utilizando un medidor de brillo Microgloss 60°, disponible de Byk-Gardner. El medidor de brillo estaba de acuerdo con los estándares siguientes: BS3900/D5, DIN EN ISO 2813, DIN 67530, EN ISO 7668, ASTM D523, ASTM D1455, ASTM C346, ASTM C584, ASTM D2457, JIS Z 8741, MFT 30064, TAPPI T 480. Las unidades de medida se expresan como % de reflectancia.

VI. Ángulo de Contacto

Se midió el ángulo de contacto para una gotita de agua y se expresa en grados, como se determina de acuerdo con ASTM D7334-08 utilizando el sistema "Análisis de la Forma de la Gota" (DSA10), disponible de Kruss GmbH de Hamburgo, Alemania, de acuerdo con la Relación de Young.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento de fluoropolímero, que comprende:
 - un componente base de fluoropolímero presente en una cantidad comprendida entre 30% en peso y 96% en peso basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en dicha composición de recubrimiento, comprendiendo dicho Componente base de fluoropolímero al menos un fluoropolímero que incluye politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE) en forma de una dispersión acuosa y que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 500.000; y
 - una composición de fluoropolímeros mezclada presente en una cantidad comprendida entre 4% en peso y 70% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en dicha composición de recubrimiento, comprendiendo dicha composición de fluoropolímeros mezcladas:
 - al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) en la forma de una dispersión acuosa y que tiene una primera temperatura de fusión (T_m) de 335°C o menos; y
 - al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) seleccionado del grupo constituido por perfluoroalcoxi (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP), etilfluoroalcoxi (EFA) y metilfluoroalcoxi (MFA), encontrándose dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) en forma de una dispersión acuosa.
2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en donde dicho Componente base de fluoropolímero está presente en una cantidad comprendida entre 60% en peso y 96% en peso y dicha composición de fluoropolímeros mezclada está presente en una cantidad comprendida entre 4% en peso y 40% en peso basado en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros contenidos en dicha composición de recubrimiento.
3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) está presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso y dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) está presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en dicha composición de recubrimiento.
4. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión comprende perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 20% y 85% en peso, basada en el peso total de sólidos de dichos fluoropolímeros en dicha composición de fluoropolímeros mezclada.
5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 4, en donde dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión comprende perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 37% en peso y 65% en peso, basada en el peso total de sólidos de dichos fluoropolímeros en dicha composición de fluoropolímeros mezclada.
6. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un tetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) tiene un tamaño medio de partícula seleccionado del grupo constituido por 0,9 micrómetros (μm) o menos, 0,75 micrómetros (μm) o menos, 0,5 micrómetros (μm) o menos, 0,4 micrómetros (μm) o menos, 0,3 micrómetros (μm) o menos, y 0,2 micrómetros (μm) o menos.
7. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) tiene una primera temperatura de fusión (T_m) seleccionada del grupo constituido por 332°C o menos, 330°C o menos, 329°C o menos, 328°C o menos, 327°C o menos, 326°C o menos, y 325°C o menos.
8. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) se selecciona del grupo constituido por:
 - un LPTFE obtenido por polimerización en emulsión y que no se ha sometido a aglomeración, degradación térmica, o irradiación, y tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrómetros (μm) o menos;
 - un micropolvo de LPTFE obtenido por polimerización en emulsión con o sin un paso subsiguiente de reducción del peso molecular; y
 - un micropolvo de LPTFE obtenido por polimerización en suspensión con o sin un paso subsiguiente de reducción del peso molecular.
9. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE) incluye un comonomero modificador en una cantidad menor que 1% en peso basada en el peso de dicho politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE).
10. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) tiene un tamaño medio de partícula de 1,0 micrómetros (μm) o menos.
11. Un método de recubrimiento de un artículo, que comprende los pasos de:
 - proporcionar un sustrato rígido;
 - aplicar sobre el sustrato rígido una composición de recubrimiento que comprende:

- una dispersión acuosa de al menos un politetrafluoretileno de peso molecular alto (HPTFE) que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de al menos 500.000 y está presente en una cantidad comprendida entre 30% en peso y 96% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en la composición de recubrimiento;
- 5 una dispersión acuosa de al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) menor que 500.000; y
- una dispersión acuosa de al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) seleccionado del grupo constituido por perfluoroalcoxi (PFA), etileno-propileno fluorado (FEP), etilfluoroalcoxi (EFA) y metilfluoroalcoxi (MFA); y curado de la composición para formar un recubrimiento.
- 10 12. El método de la reivindicación 11, en donde dicho al menos un Componente base de fluoropolímero está presente en una cantidad comprendida entre 60% en peso y 96% en peso y dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) y dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) están presentes
- 15 13. El método de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en donde dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) está presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso y dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) está presente en una cantidad comprendida entre 2% en peso y 15% en peso basada en el peso total de sólidos de todos los fluoropolímeros en dicho recubrimiento.
- 20 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) comprende perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad comprendida entre 20% en peso y 85% en peso basada en el peso total de sólidos de dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) y dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF), comprendiendo opcionalmente dicho
- 25 al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF) perfluoroalcoxi (PFA) presente en una cantidad entre 37% en peso y 65% en peso basada en el peso total de sólidos de dicho al menos un politetrafluoretileno de peso molecular bajo (LPTFE) y dicho al menos un fluoropolímero procesable en fusión (MPF).
15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde el recubrimiento tiene una o más propiedades seleccionadas del grupo constituido por:
- 30 (a) un ángulo de contacto de al menos 110° ,
 (b) un brillo medido de al menos 25% de reflectancia a 60° y
 (c) una rugosidad superficial (R_a) menor que 100 nm.
16. Un sustrato rígido recubierto con la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
17. Un sustrato rígido recubierto por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15.

PRESENTACIÓN INTERACTIVA TRIDIMENSIONAL

ESTADÍSTICAS DE
SUPERFICIE:

RA 157,36 nm
RQ 204,05 nm
RT 4,54 μm

INFORMACIÓN DE
MEDIDAS:

AUMENTO: 25,59

MODO DE MEDIDA:
VSI

MUESTRAS:
328,23 nm

TAMAÑO DE RED:
736 x 480

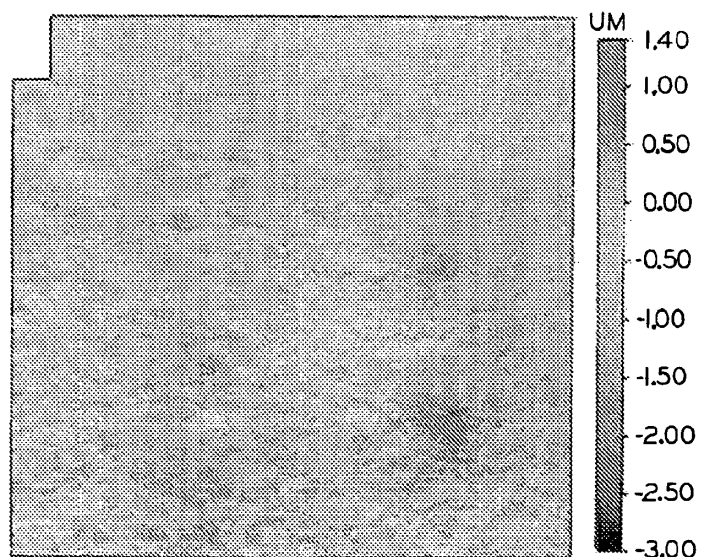


Fig. 1

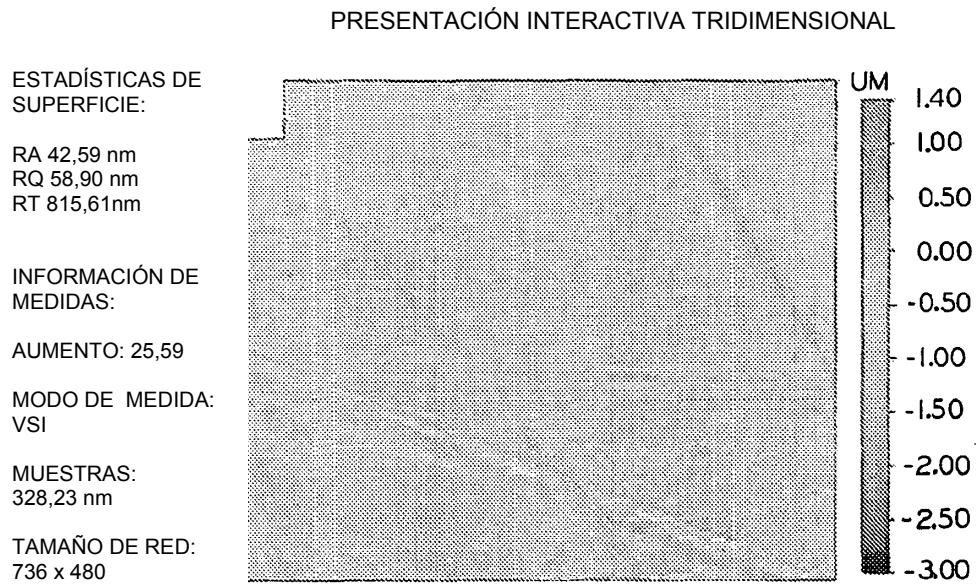


Fig. 2

Ajuste bivariante de la evaluación del test de desprendimiento de huevo seco (1-5, siendo óptimo 5) frente al contenido de HPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

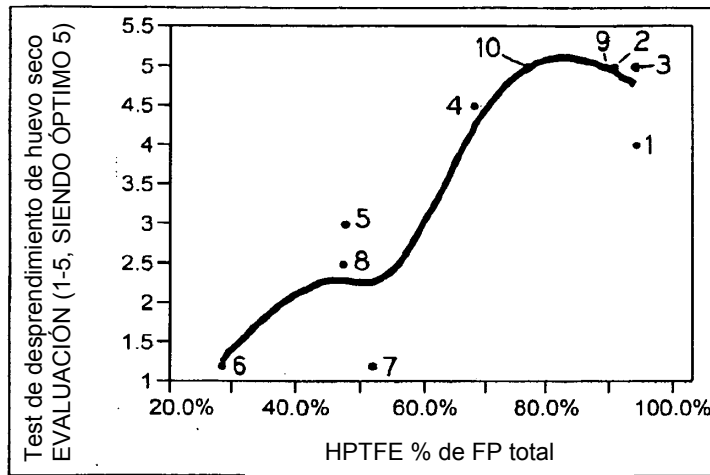


Fig. 3

Ajuste bivariante del test de abrasión alternativa (ciclos RAT húmedos/ μm DFT) frente al contenido de HPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

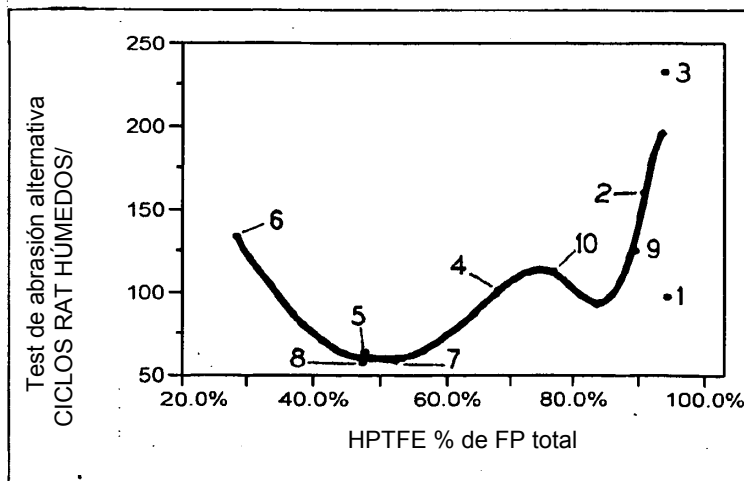


Fig. 4

Ajuste bivariante de la evaluación del test de adhesión al rayado mecánico (1-9, siendo óptimo 9) frente al contenido de HPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

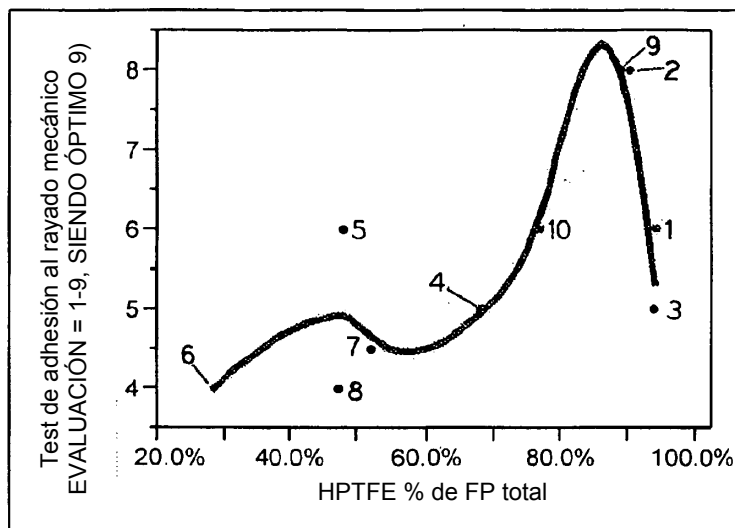


Fig. 5

Ajuste bivariante del brillo a 60° frente al contenido de HPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

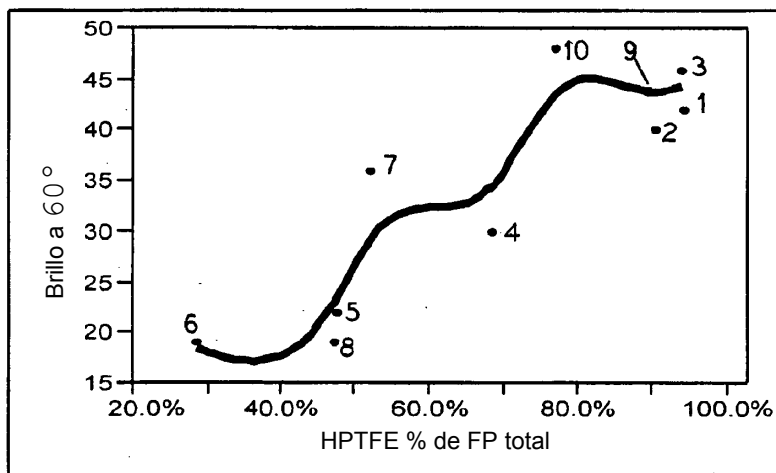


Fig. 6

Ajuste bivariante del ángulo de contacto (°) frente al contenido de HPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

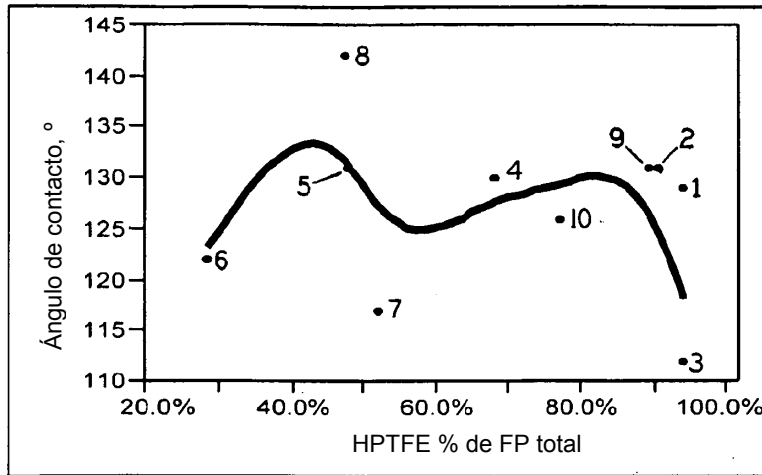


Fig. 7

Ajuste bivariante de la evaluación del test de desprendimiento de huevo seco (1-5, siendo óptimo 5) frente al contenido de LPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

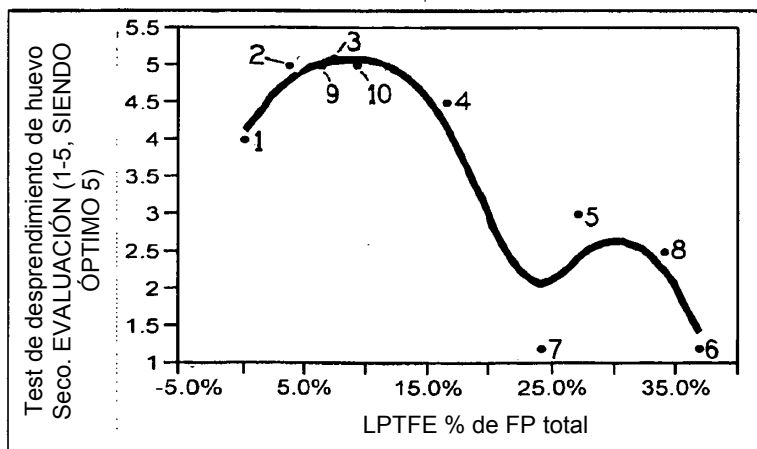


Fig. 8

Ajuste bivariante del test de abrasión alternativa (ciclos RAT húmedos/ μm DFT) frente al contenido de LPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

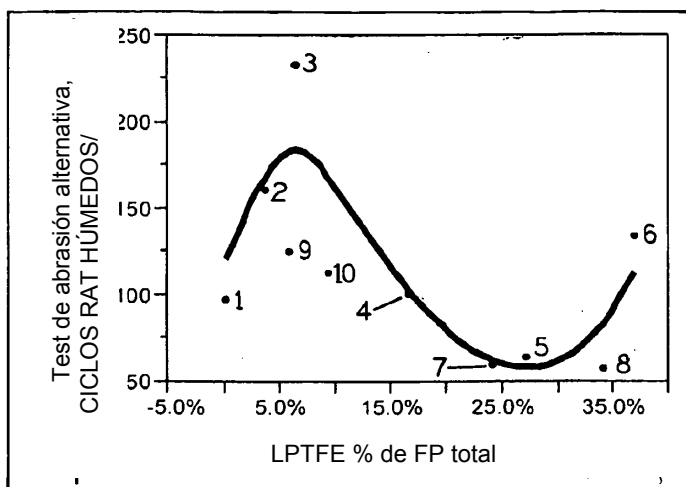


Fig. 9

Ajuste bivariante de la evaluación del test de adhesión al rayado mecánico (1-9, siendo óptimo 9) frente al contenido de LPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

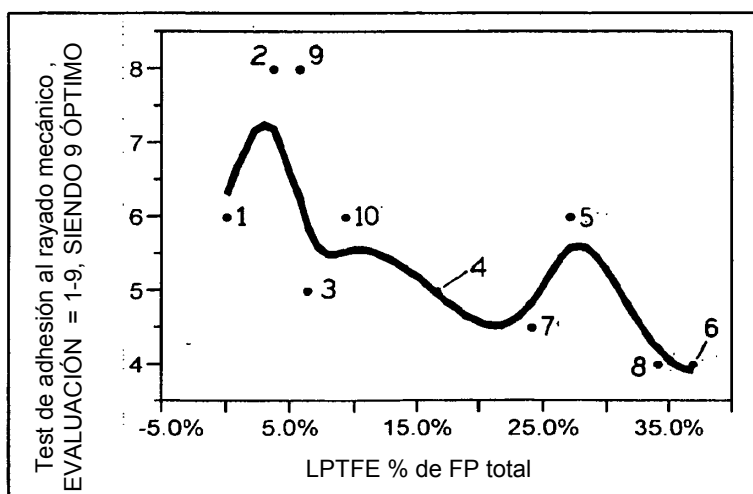


Fig. 10

Ajuste bivariante del ángulo de contacto (°) frente al contenido de LPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

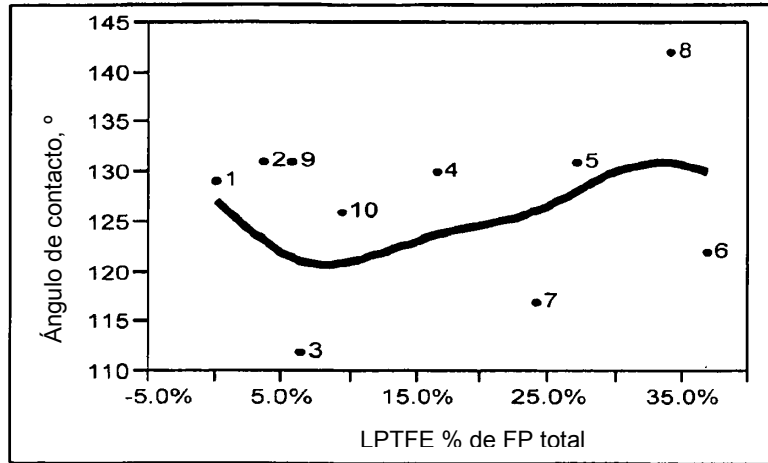


Fig. 11

Ajuste bivariante del brillo a 60° frente al contenido de HPTFE (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

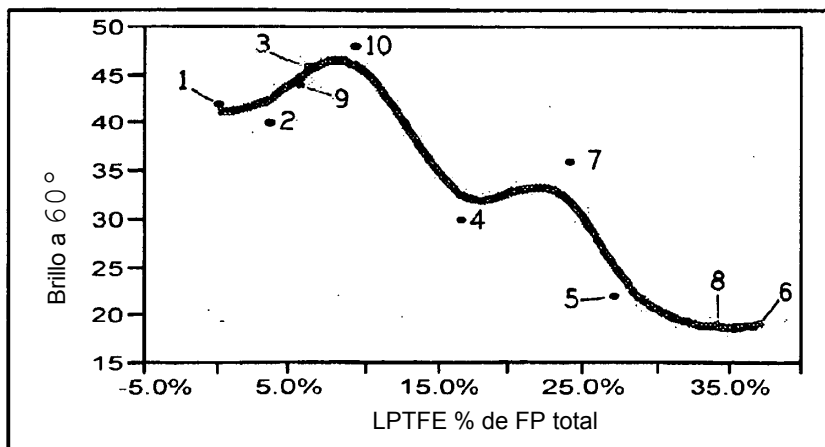


Fig. 12

Ajuste bivariante de la evaluación del test de desprendimiento de huevo seco (1-5, siendo óptimo 5) frente al contenido de MPF (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

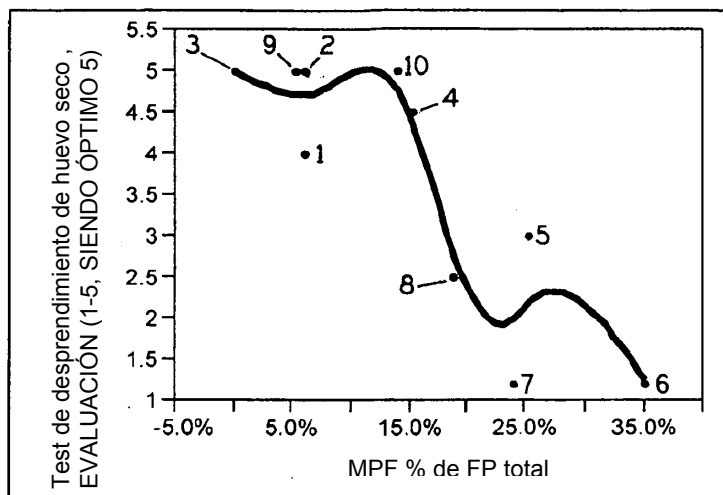


Fig. 13

Ajuste bivariante del test de abrasión alternativa (ciclos RAT húmedos/ μ m DFT) frente al contenido de MPF (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

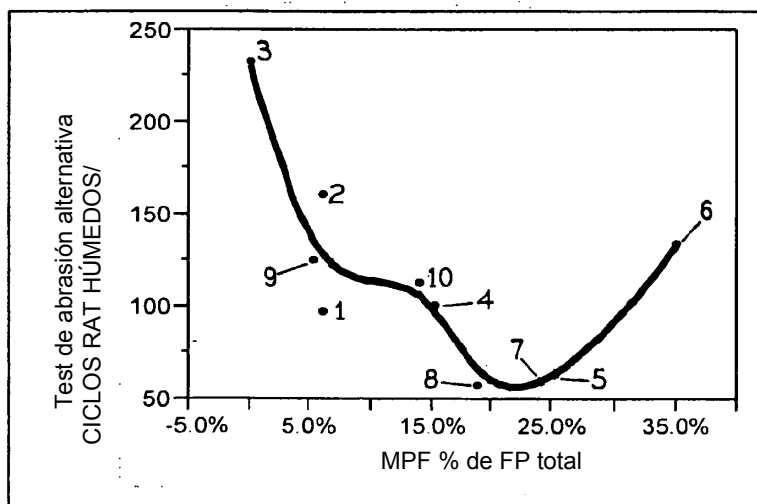


Fig. 14

Ajuste bivariante de la evaluación del test de adhesión al rayado mecánico (1-9, siendo óptimo 9) frente al contenido de MPF (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

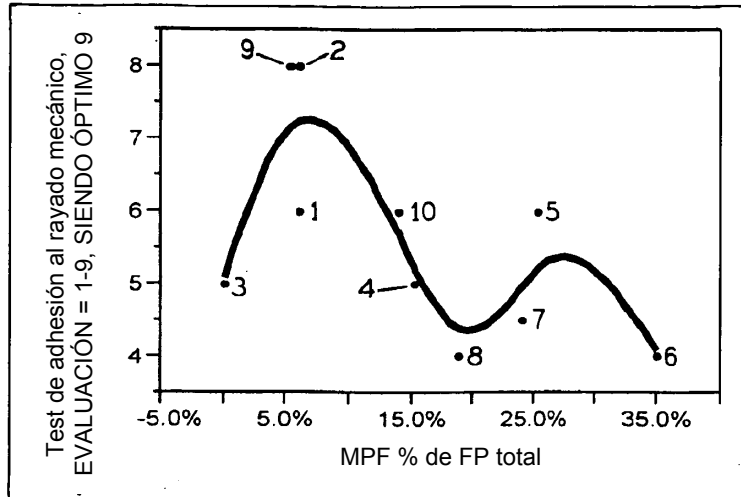


Fig. 15

Ajuste bivariante del brillo a 60° frente al contenido de MPF (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

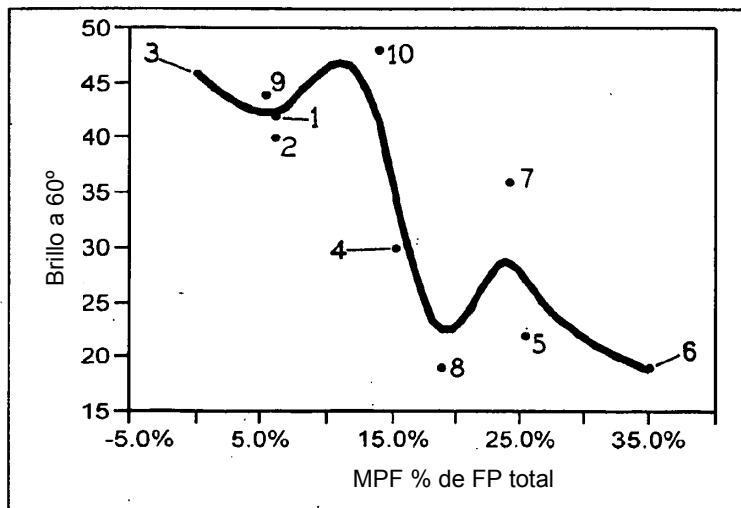


Fig. 16

Ajuste bivariante del ángulo de contacto (°) frente al contenido de MPF (en % en peso de sólidos secos basado en el contenido total de fluoropolímeros)

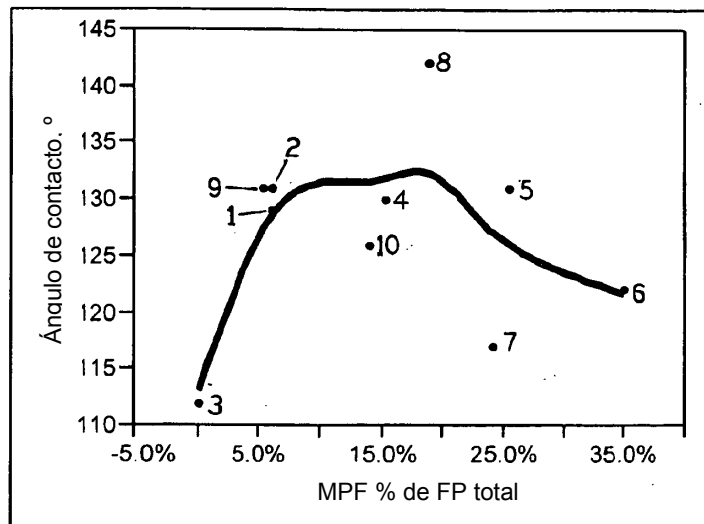


Fig. 17

Gráfico de Contorno para Desprendimiento de Huevo Seco

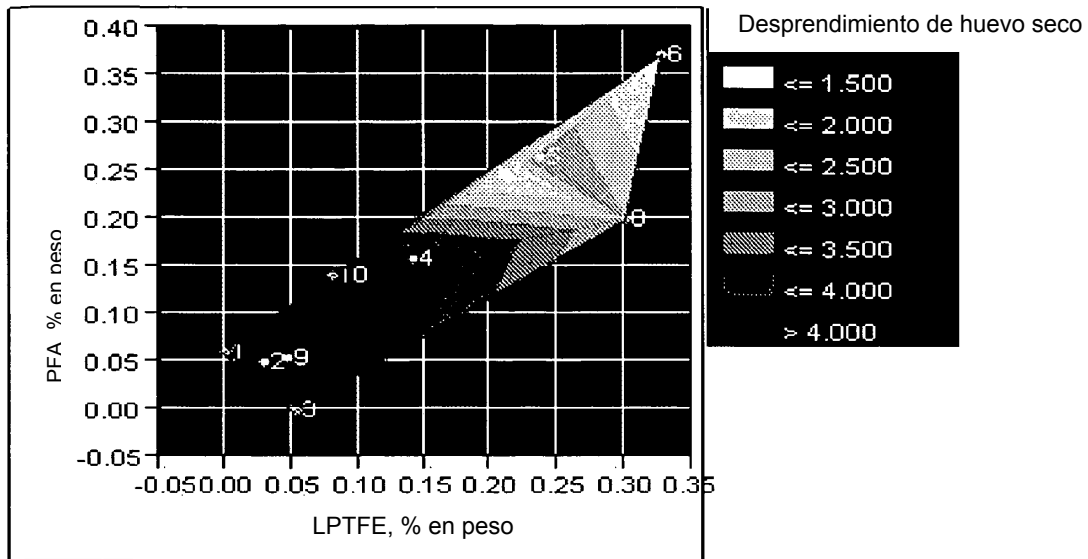


Fig. 18

Gráfico de Contorno para RAT en presencia de humedad

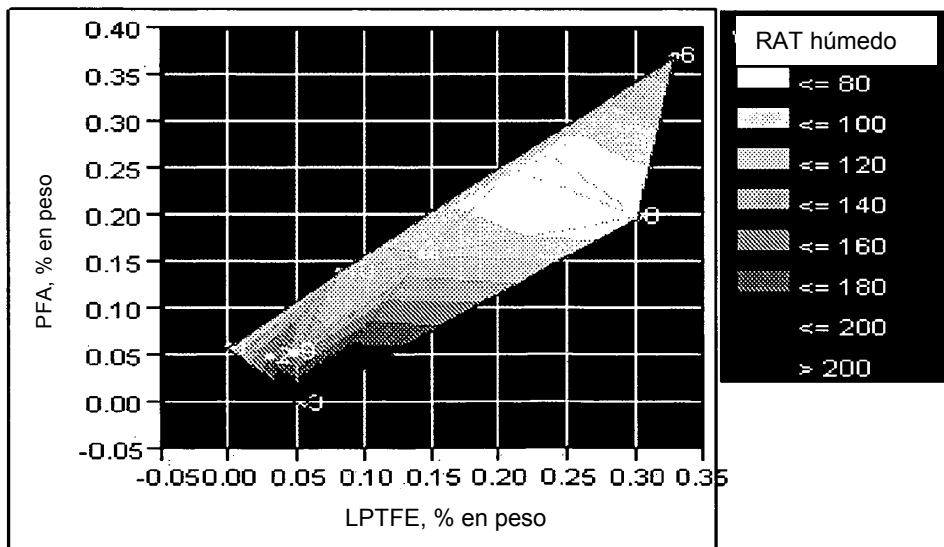


Fig. 19

Gráfico de Contorno para MSAT

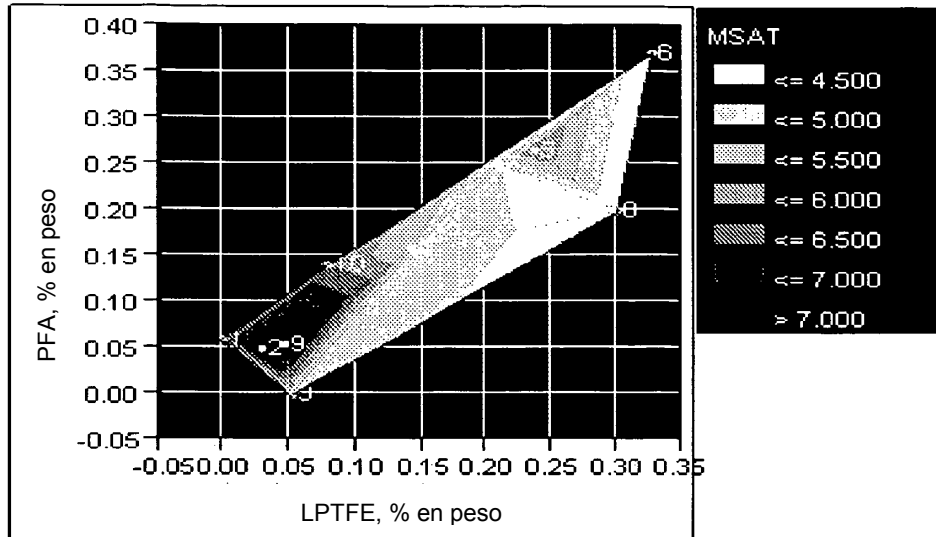


Fig. 20

Gráfico de Contorno para Brillo a 60°

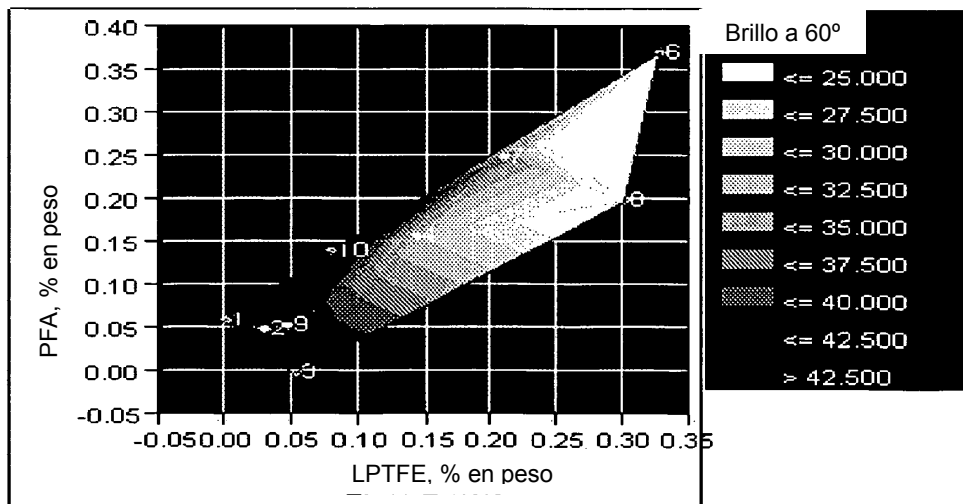


Fig. 21

Gráfico de Contorno para Ángulo de Contacto (°)

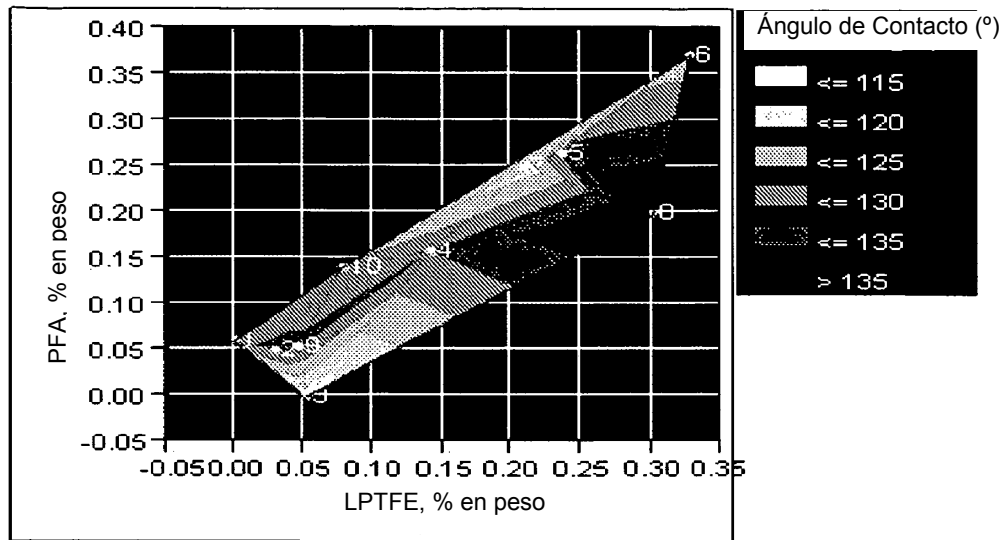


Fig. 22

Gráfico de Contorno para Todos los Datos Normalizados

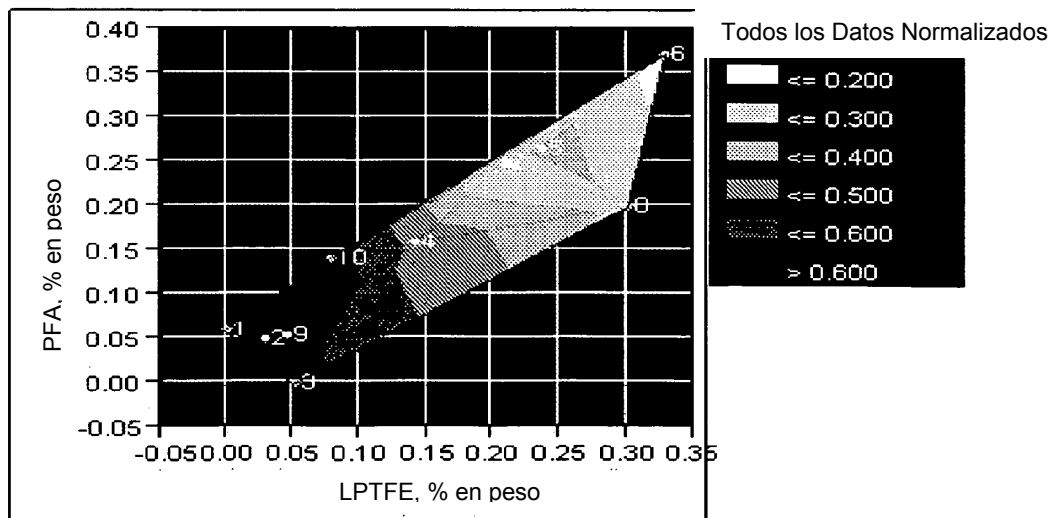


Fig. 23

Gráfico de Contorno para (M) Desprendimiento de Huevo Seco (DER)

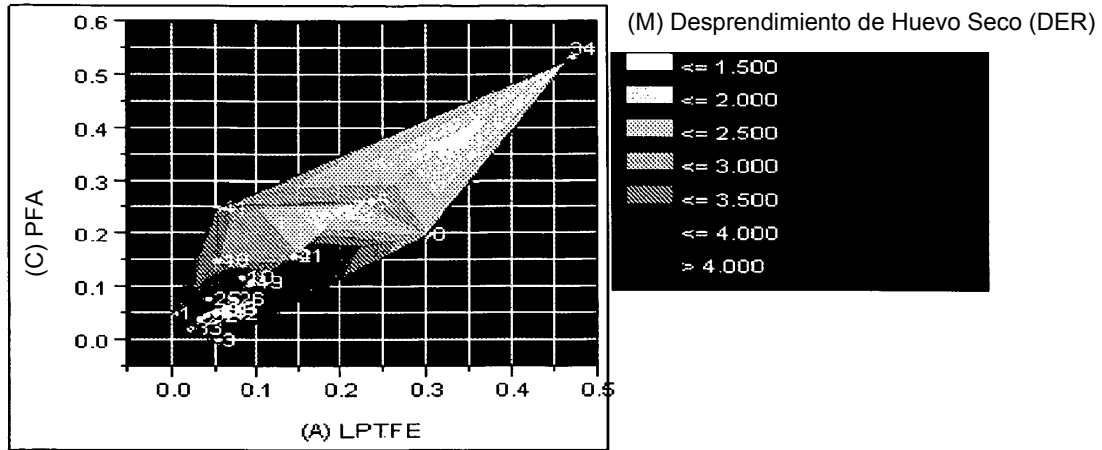


Fig. 24

Gráfico de Contorno para (N) Test de Leche Quemada

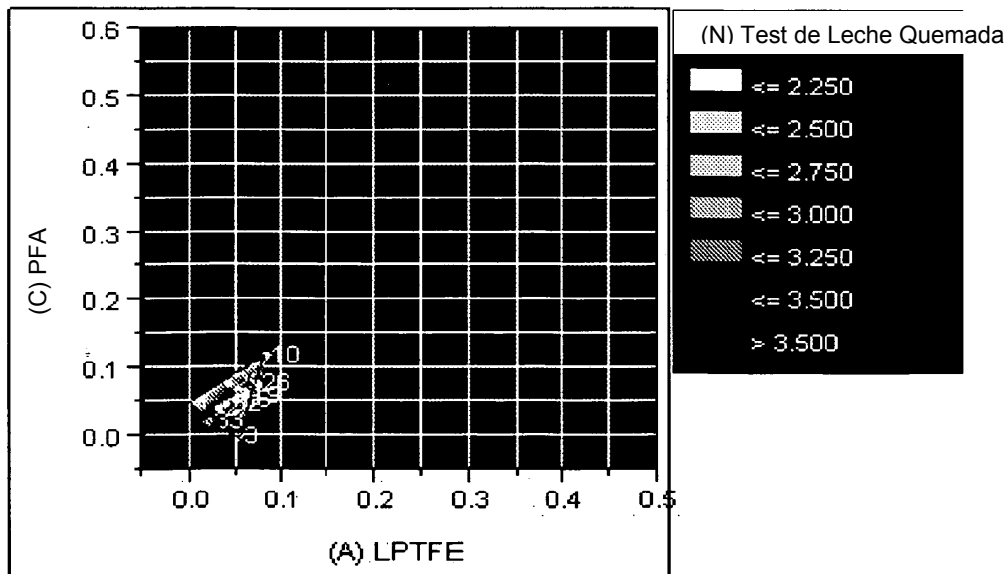


Fig. 25

Gráfico de Contorno para (O) Brillo

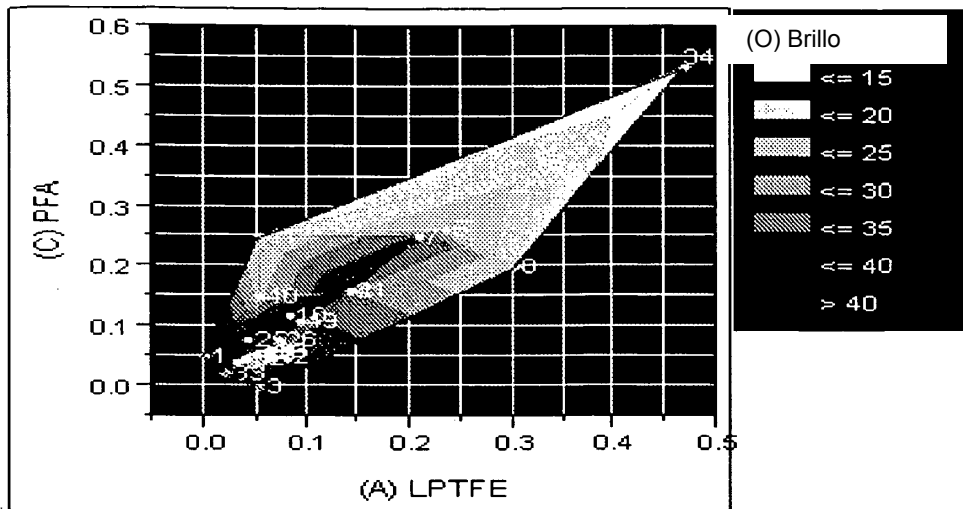


Fig. 26

Gráfico de Contorno para (P) Ángulo de Contacto

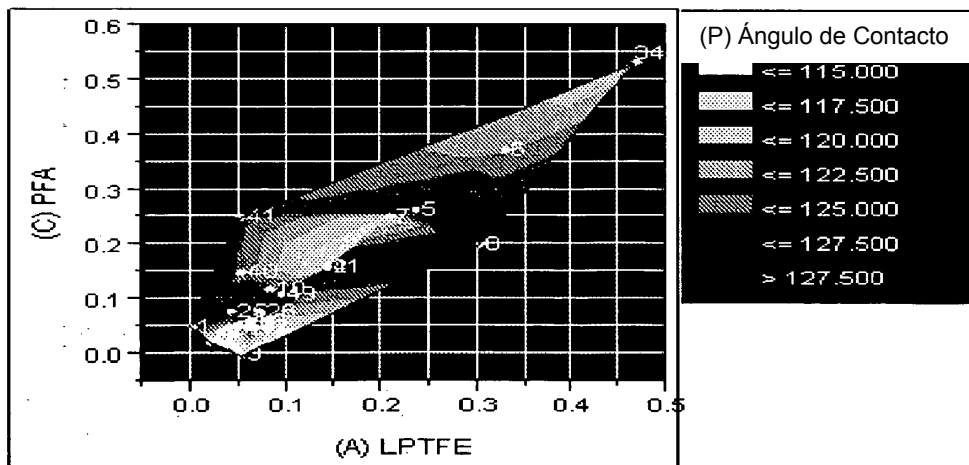


Fig. 27

Gráfico de Contorno para (Q) RAT Húmedo (Capa Base A)

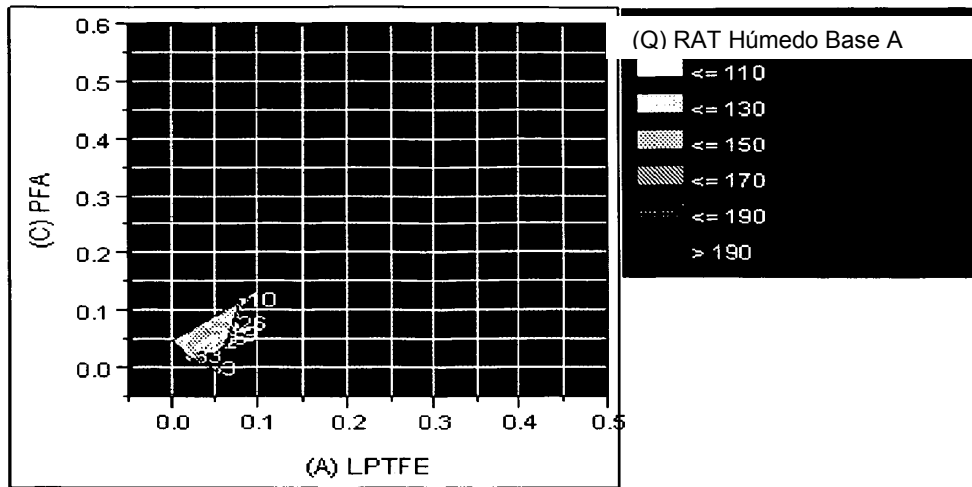


Fig. 28

Gráfico de Contorno para (R) RAT Húmedo (Capa Base B)

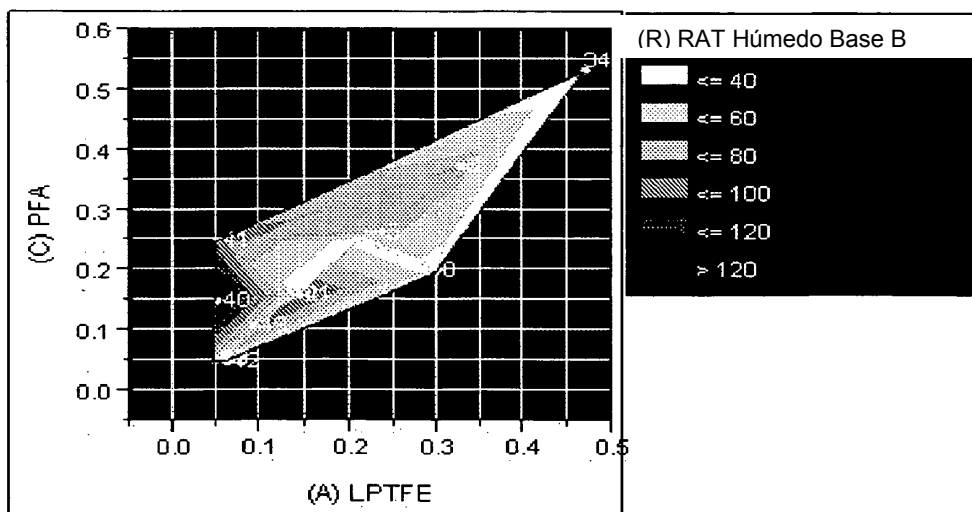


Fig. 29

Gráfico de Contorno para (S) MSAT (Capa Base A)

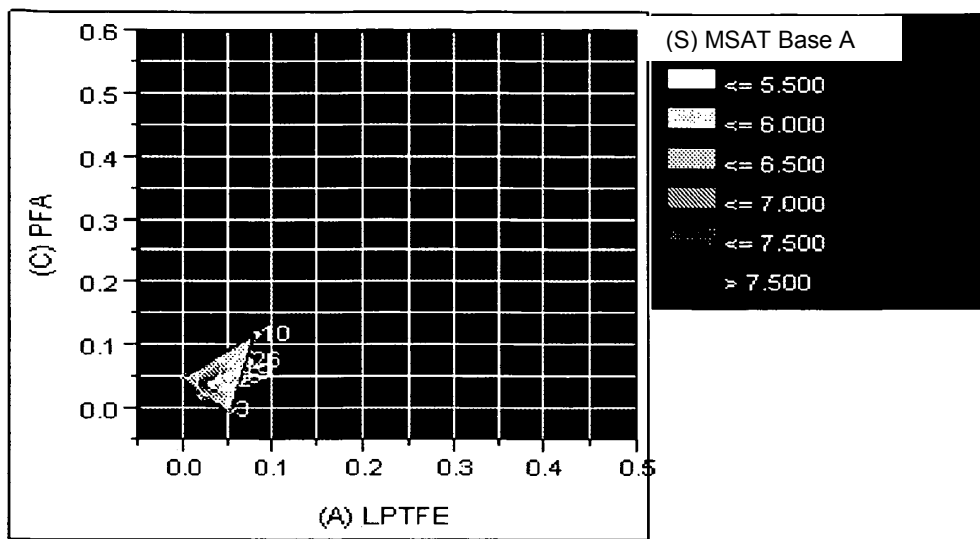


Fig. 30

Gráfico de Contorno para (T) MSAT (Capa Base B)

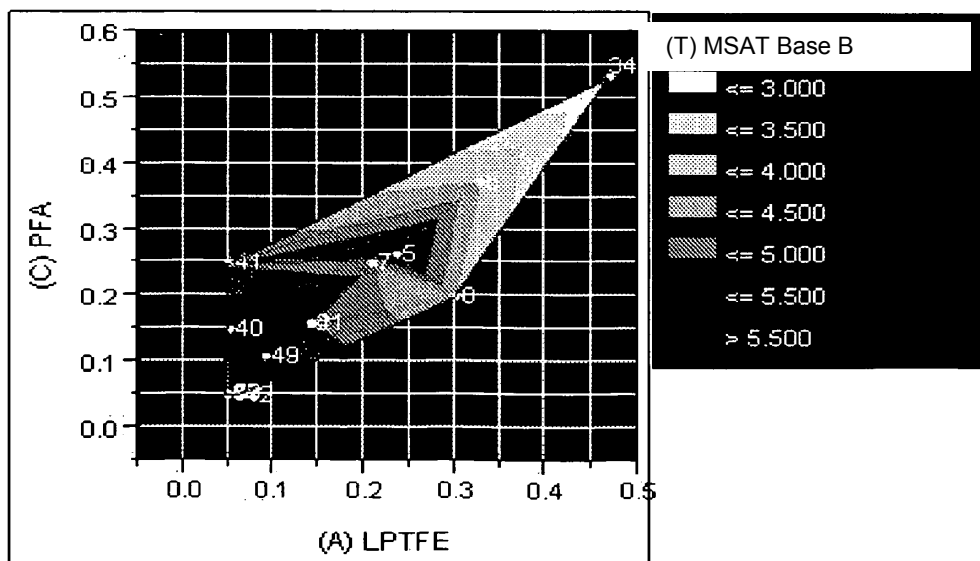


Fig. 31

Gráfico de Contorno para (U) tests de abrasión normalizados

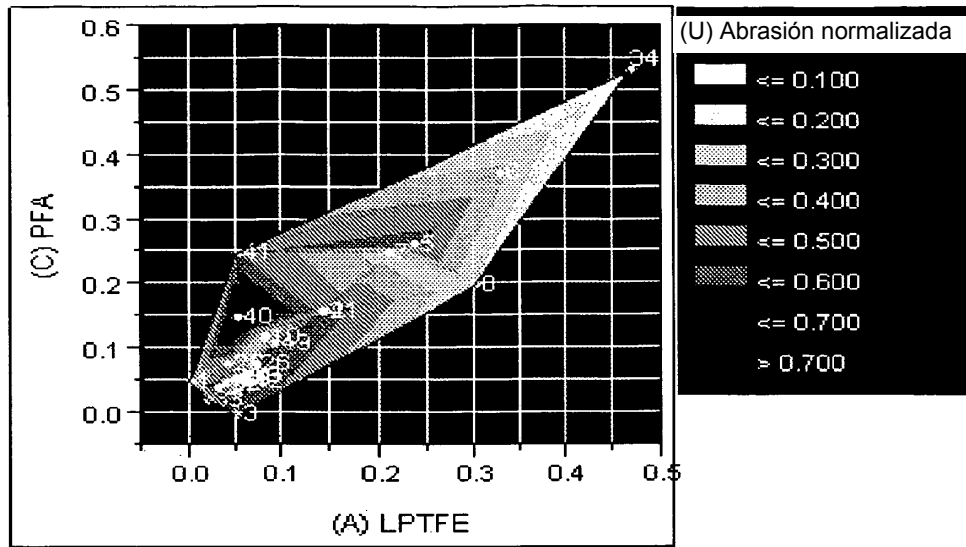


Fig. 32

Gráfico de Contorno para (V) tests de desprendimiento normalizados

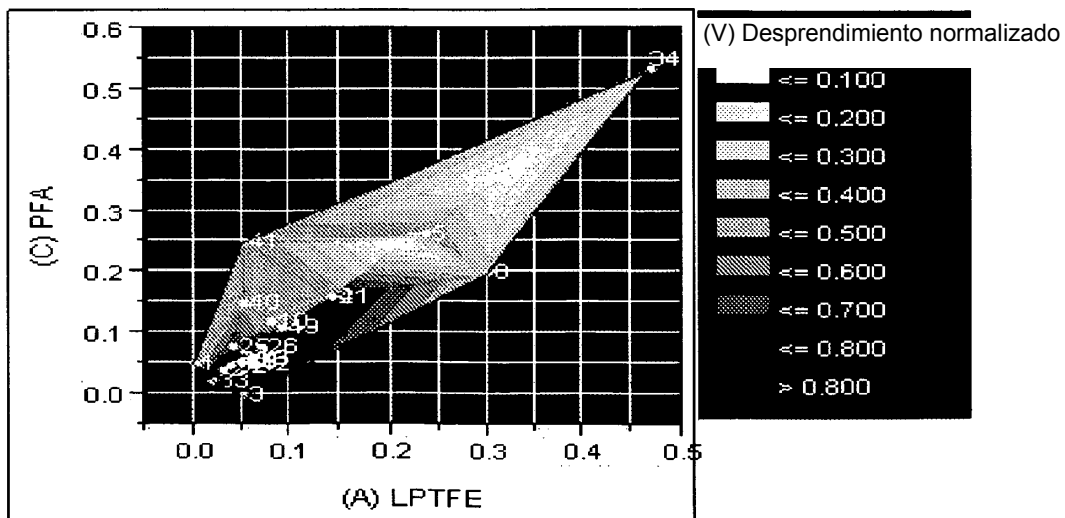


Fig. 33

Gráfico de Contorno para (W) propiedades de superficie normalizadas

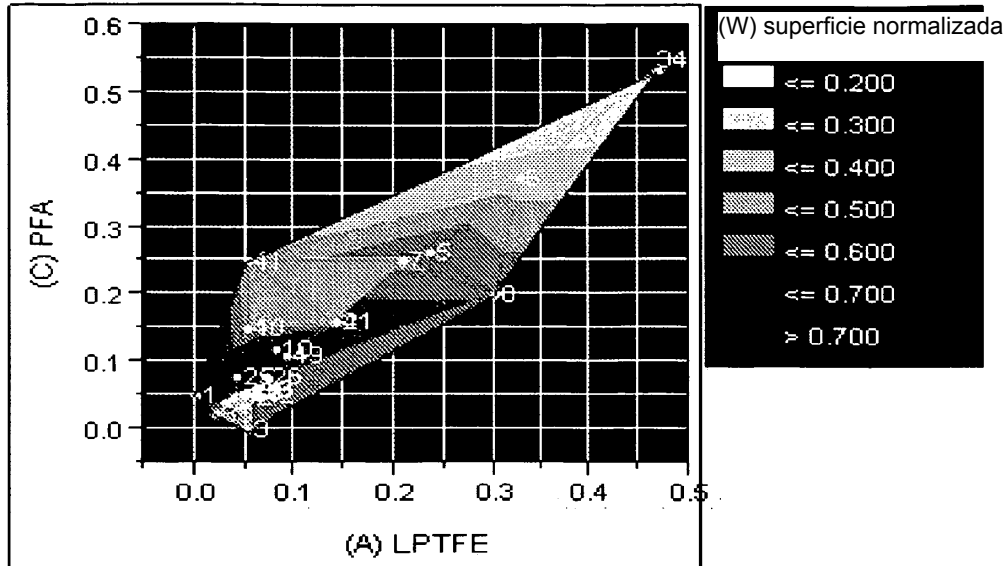


Fig. 34

Gráfico de Contorno para (X) todos los datos de test normalizados

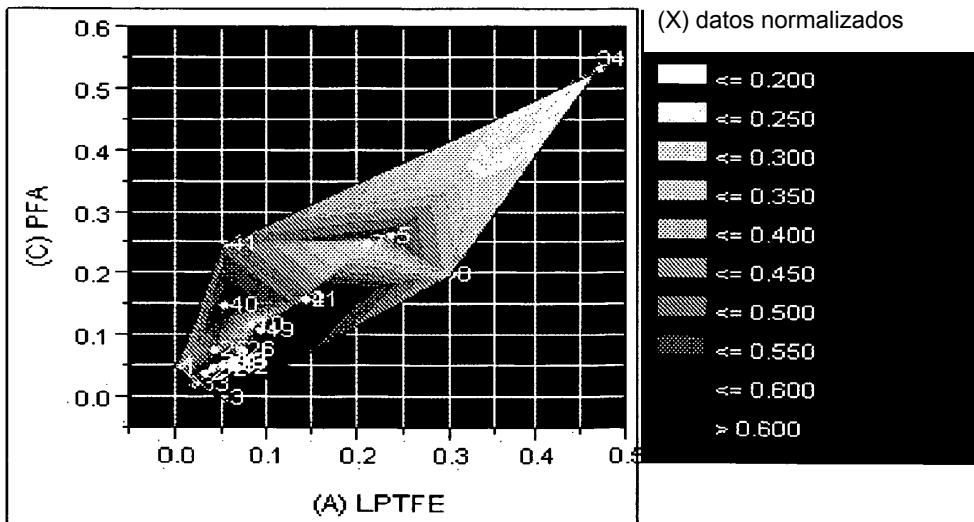


Fig. 35