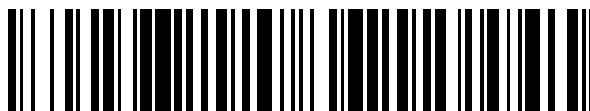


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 666**

51 Int. Cl.:

B05D 5/08 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

A47J 36/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2005** **E 05854239 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 1836003**

54 Título: **Revestimiento antiadherente de fluoropolímero que tiene propiedades mejoradas de transferencia de calor y resistencia a la abrasión**

30 Prioridad:

16.12.2004 US 636681 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.08.2014

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

WITSCH, MICHAEL J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 488 666 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimiento antiadherente de fluoropolímero que tiene propiedades mejoradas de transferencia de calor y resistencia a la abrasión

Campo de la invención

- 5 Esta invención pertenece al campo de un sustrato que tiene sobre él un revestimiento antiadherente de fluoropolímero reforzado. En particular, la invención pertenece al campo de los utensilios de cocina que tienen un revestimiento antiadherente sobre ellos, donde el revestimiento tiene propiedades mejoradas de transferencia de calor, de modo que se requiere un tiempo reducido para alcanzar la temperatura de cocción, exhibiendo al mismo tiempo una mejorada resistencia a la abrasión.

10 Antecedentes de la invención

- Desde hace tiempo se ha deseado producir utensilios de cocina revestidos que tengan una superficie de cocción interior con buenas propiedades antiadherentes y que exhiba al mismo tiempo una buena resistencia a la abrasión. También es deseable que el calor se pueda transferir rápidamente a tales superficies de cocción sin necesidad de someter la superficie exterior del fondo del recipiente de cocción a un calor excesivo. En la Patente de EE.UU. N° 6.114.028, concedida a Muchin y colaboradores, se describen utensilios de cocina con un revestimiento antiadherente que incluye un diseño conductor del calor que mejora la transferencia de calor y distribuye uniformemente el calor por la superficie de cocción. El diseño conductor del calor en la patente concedida a Muchin está dispuesto de modo que se extiende desde la región central de la superficie interior de un recipiente de cocción hacia la región periférica exterior. Esto facilita la transferencia de calor desde la región central a la región exterior y ayuda a mantener toda la superficie de cocción a una temperatura uniforme, especialmente si el recipiente de cocción se coloca sobre un elemento calefactor que tiene un diámetro menor que el diámetro de la parte del fondo del recipiente.

- 25 Sin embargo, como se discute en la Patente de EE.UU. N° 6.248.435, concedida a Leck, es habitual exponer al calor toda la superficie plana de los utensilios de cocina. De este modo, Leck proporciona un acabado antiadherente con una mejorada transferencia de calor en los utensilios de cocina revistiendo el interior de los utensilios de cocina con una mezcla de fluoropolímero y laminillas magnéticas, como el acero inoxidable, y orientando magnéticamente las laminillas para que vayan en la dirección del espesor del revestimiento.

- 30 Sin embargo, las dos patentes mencionadas anteriormente cuentan con orientar magnéticamente las laminillas para conseguir las propiedades térmicas mejoradas de los revestimientos antiadherentes descritos. El requisito de inducir magnéticamente la orientación de la laminilla exige un equipo especial que puede obstaculizar la producción comercial eficaz de los utensilios de cocina.

- Invenciones recientes reconocen la ventaja de añadir un componente endurecedor de película de tipo carga inorgánica a la capa inferior de los revestimientos antiadherentes de múltiples capas. La Patente de EE.UU. N° 6.248.435, de Leck, describe que este componente puede ser uno o más compuestos de silicato metálico como, por ejemplo, silicato de aluminio y óxidos metálicos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio y óxido de aluminio. La Patente de EE.UU. N° 6.291.054, de Thomas, y la Patente de EE.UU. 6.761.964 A1, de Tannenbaum, describen la ventaja de reforzar la capa inferior con partículas de carburo de silicio para obtener una superior resistencia a la abrasión. Sería deseable proporcionar utensilios de cocina que tuvieran incluso mejores propiedades de transferencia de calor que las exhibidas por los utensilios de cocina de la técnica anterior para permitir que los utensilios de cocina se calienten todavía más rápidamente y exhiban una resistencia a la abrasión buena o mejorada mientras que mantienen buenas características antiadherentes.

Sumario de la invención

- 45 Aunque se sabe que el acero inoxidable proporciona una conductividad térmica aumentada, se ha descubierto que las laminillas magnetizables tales como las laminillas de acero inoxidable en un revestimiento antiadherente, actúan como material de refuerzo y logran una eficaz transferencia de calor. Las laminillas, junto con las partículas de carburo de silicio como endurecedor de película de tipo carga inorgánica, consiguen un efecto sinérgico que proporciona excelentes propiedades de transferencia de calor y una resistencia a la abrasión superior. De este modo, la estructura de la presente invención puede calentarse más rápidamente que los utensilios de cocina que usan revestimientos antiadherentes conocidos, de la técnica anterior, mientras que retiene excelentes características antiadherentes. Por "calentarse más rápidamente" se entiende que el revestimiento antiadherente de esta invención puede alcanzar una temperatura de cocción de 204°C (400°F) en menos tiempo que un sistema similar que no contenga una combinación de laminillas magnetizables y partículas de carburo de silicio.

- De este modo, según la presente invención, se proporciona una estructura que comprende un sustrato y un revestimiento antiadherente cocido sobre el sustrato, comprendiendo el revestimiento una capa inferior y una capa superior de fluoropolímero, en la que dicha capa inferior contiene laminillas magnetizables que no tienen una orientación inducida, y una pluralidad de partículas de carburo de silicio, en la que dicha capa inferior comprende

una capa de imprimación y una capa intermedia situada entre dicha imprimación y dicha capa superior, en la que dicha capa intermedia contiene dichas laminillas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención comprende una estructura que comprende un sustrato y un revestimiento antiadherente cocido sobre el sustrato. El revestimiento antiadherente comprende una capa inferior y una capa superior de fluoropolímero, en el que la capa inferior contiene laminillas magnetizables y una pluralidad de partículas de carburo de silicio. La capa inferior comprende una capa de imprimación y una capa intermedia situada entre dicha imprimación y dicha capa superior, en la que dicha capa intermedia contiene las laminillas magnetizables. La “capa superior” es el revestimiento que forma la parte superior o superficial que también puede comprender uno o más revestimientos adicionales. La capa superior comprende un fluoropolímero que, cuando se somete a cocción junto con la capa inferior, proporciona una superficie antiadherente, que no se pega. La capa inferior, incluyendo la capa intermedia, también comprende preferiblemente un fluoropolímero.

Fluoropolímero

El componente fluoropolímero del revestimiento antiadherente que puede estar presente en la capa de imprimación, la capa intermedia y la capa superior es, preferiblemente, politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una viscosidad de la masa fundida de al menos 1×10^8 Pa·s a 380°C, por sencillez en la formulación de la composición y debido a que el PTFE tiene la estabilidad térmica más alta entre los fluoropolímeros. Este PTFE también puede contener una pequeña cantidad de modificador del comonomero que mejora la capacidad para formar películas durante el tratamiento en horno (fusión), como por ejemplo perfluoroolefina, particularmente hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquilveriléter), particularmente en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, prefiriéndose el perfluoro(propilveriléter) (PPVE). La cantidad de dicho modificador será insuficiente para conferir capacidad de fabricación en forma de masa fundida al PTFE, siendo generalmente no superior a 0,5% en moles. El PTFE, también por sencillez, puede tener una sola viscosidad de la masa fundida, normalmente de al menos 1×10^9 Pa·s, pero también se puede usar una mezcla de PTFE que tengan diferentes viscosidades de la masa fundida para formar el componente fluoropolímero. El uso de un solo fluoropolímero en la composición, que es la opción preferida, significa que el fluoropolímero tiene una única identidad química y viscosidad de la masa fundida.

Aunque se prefiere el PTFE, el componente fluoropolímero también puede ser un fluoropolímero que se pueda fabricar en forma de masa fundida, o bien combinado (mezclado) con el PTFE, o en lugar del mismo. Ejemplos de este tipo de fluoropolímeros que se pueden fabricar en forma de masa fundida incluyen copolímeros de TFE y al menos un monómero copolimerizable fluorado (comonomero) presente en el polímero en cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero sustancialmente por debajo del homopolímero TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), p. ej., a una temperatura de fusión no superior a 315°C. Los comonomeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados tales como las perfluoroolefinas que tienen 3-6 átomos de carbono y los perfluoro(alquilveriléteres) (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, especialmente 1-3 átomos de carbono. Los comonomeros especialmente preferidos incluyen el hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etilveriléter) (PEVE), perfluoro(propilveriléter) (PPVE) y perfluoro(metilveriléter) (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero TFE/HFP), PFA (copolímero TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en donde PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE, en donde el grupo alquilo del PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno que se pueden fabricar en forma de masa fundida es irrelevante, con la salvedad de que sea suficiente para ser formadores de película y puedan soportar una forma moldeada de modo que tengan integridad en la aplicación de la imprimación. Habitualmente, la viscosidad de la masa fundida será de al menos 1×10^2 Pa·s y puede alcanzar hasta $60 - 100 \times 10^3$ Pa·s, determinada a 372°C según ASTM D-1238.

El componente fluoropolímero, generalmente, se puede conseguir comercialmente como una dispersión del polímero en agua, que es la forma preferida para la composición de la invención por su fácil aplicación y sus características de aceptabilidad medioambiental. Por “dispersión” se entiende que las partículas de fluoropolímero se dispersan de manera estable en el medio acuoso, de modo que no se produce la precipitación de las partículas durante el tiempo en que se va usar la dispersión; esto se consigue debido al pequeño tamaño de las partículas de fluoropolímero, habitualmente del orden de 0,2 micrómetros, y a que el fabricante de la dispersión usa un agente tensioactivo en la dispersión acuosa. Tales dispersiones se pueden obtener directamente mediante el proceso conocido como polimerización en dispersión, opcionalmente seguido de concentración y/o más adición de agente tensioactivo.

De forma alternativa, el componente fluoropolímero puede ser un polvo de fluoropolímero como, por ejemplo, micropolvo de PTFE. En ese caso, habitualmente un líquido orgánico para conseguir una mezcla íntima de fluoropolímero y aglomerante polimérico. Se puede elegir el líquido orgánico puesto que un aglomerante se disuelva en ese tipo de líquido en particular. Si el aglomerante no se disuelve en el líquido, entonces el aglomerante puede dividirse finamente y dispersarse con el fluoropolímero en el líquido. La composición de revestimiento resultante puede contener fluoropolímero dispersado en líquido orgánico y aglomerante polimérico, o bien dispersado en el líquido o disuelto, para conseguir la mezcla íntima deseada. Las características del líquido orgánico dependerán de la identidad del aglomerante polimérico y de si se desea obtener una solución o dispersión del mismo. Ejemplos de dichos líquidos incluyen, entre otros, N-metilpirrolidona, butirolactona, disolventes aromáticos de alto punto de ebullición, alcoholes, y

sus mezclas. La cantidad del líquido orgánico dependerá de las características de flujo deseadas para la operación concreta de revestimiento.

Aglomerante polimérico

La composición de la capa de imprimación contiene preferiblemente un aglomerante polimérico resistente al calor. El componente aglomerante está compuesto de polímero formador de película al calentarse hasta fusión que también es estable térmicamente. Este componente es bien conocido en las aplicaciones de imprimación para obtener acabados antiadherentes, para adherir a sustratos una capa de imprimación que contiene un fluoropolímero, y para formar una película dentro de una imprimación y como parte de la misma. El fluoropolímero por sí mismo tiene poca o ninguna adherencia a un sustrato liso. El aglomerante generalmente no contiene flúor y, aún así, se adhiere al fluoropolímero. Los aglomerantes preferidos son aquellos que son solubles o están solubilizados en agua o en una mezcla de agua y disolvente orgánico para el aglomerante, siendo el disolvente miscible con agua. Esta solubilidad facilita la mezcla del aglomerante con el componente fluorocarbonado en forma de dispersión acuosa.

Un ejemplo del componente aglomerante es una sal de ácido poliámico que se convierte en poliamidaimida (PAI) al someter a cocción la composición para formar la capa de imprimación. Se prefiere este aglomerante porque en la forma totalmente imidizada, obtenida al someter a cocción la sal de ácido poliámico, este aglomerante tiene una temperatura continua de trabajo superior a 250°C. La sal de ácido poliámico generalmente se comercializa como un ácido poliámico con una viscosidad inherente de al menos 0,1, si se mide como una solución con 0,5% en peso en N,N-dimetilacetamida a 30 °C. Se disuelve en un agente coalescente como, por ejemplo, N-metilpirrolidona, y un agente reductor de la viscosidad como, por ejemplo, un alcohol furfúrico y se hace reaccionar con una amina terciaria, preferiblemente trietilamina, para formar la sal, que es soluble en agua, como se describe con mayor detalle en la Patente de EE.UU. 4.014.834 (Concannon). A continuación, el medio de reacción resultante que contiene la sal de ácido poliámico se puede mezclar con la dispersión acuosa del fluoropolímero y, ya que el agente coalescente y el agente reductor de la viscosidad son miscibles en agua, la combinación produce una composición de revestimiento uniforme. La combinación se puede conseguir simplemente mezclando los líquidos sin agitar en exceso para evitar la coagulación de la dispersión acuosa del fluoropolímero. Otros aglomerantes que se pueden usar incluyen la polietersulfona (PES) y el poli(sulfuro de fenileno) (PPS).

Si la composición de imprimación se aplica como un medio líquido en el que el líquido es agua y/o disolvente orgánico, las propiedades de adherencia descritas anteriormente se manifestarán al secar y someter a cocción la capa de imprimación junto con la cocción de la siguiente capa de fluoropolímero aplicada para formar el revestimiento antiadherente del sustrato.

Para simplificar, solamente se puede usar un aglomerante para formar el componente aglomerante de la composición de la presente invención. Sin embargo, también se contempla el uso de múltiples aglomerantes en esta invención, especialmente cuando se desean determinadas propiedades de uso final como, por ejemplo, flexibilidad, dureza, o protección frente a la corrosión. Las combinaciones más comunes incluyen PAI/PES, PAI/PPS y PES/PPS.

La proporción de fluoropolímero y aglomerante, especialmente si la composición se usa como una capa de imprimación en un sustrato liso, tiene preferiblemente una relación de peso de 0,5 a 2,0:1. Las relaciones de peso de fluoropolímero respecto al aglomerante, descritas en la presente memoria, se basan en el peso de estos componentes en la capa aplicada formada mediante cocción de la composición después de su aplicación a su sustrato. La cocción repele los materiales volátiles presentes en la composición de revestimiento, que incluye el resto salino de la sal del ácido poliámico a medida que se forman los enlaces de imida durante la cocción. Por comodidad de uso, el peso del aglomerante, cuando es la sal de ácido poliámico la que se convierte en poliamidaimida mediante el paso de cocción, se puede tomar como el peso del ácido poliámico en la composición de partida, por lo que la relación de peso del fluoropolímero respecto al aglomerante se puede determinar a partir de la cantidad de fluoropolímero y aglomerante en la composición de partida. Cuando la composición de la invención está en la forma preferida de dispersión acuosa, estos componentes constituirán aproximadamente del 5% al 50% en peso de la dispersión total.

Partículas de carburo de silicio

La capa inferior de la presente invención contiene partículas de carburo de silicio, que es un componente endurecedor de película, de tipo carga inorgánica. Preferiblemente, la capa de imprimación comprende partículas de carburo de silicio. Este material es inerte con respecto a los otros componentes de la composición y térmicamente estable a su eventual temperatura de cocción que funde el fluoropolímero y el aglomerante. El endurecedor de película es insoluble en agua de modo que, habitualmente, se puede dispersar de manera uniforme pero no se disuelve en la forma de dispersión acuosa de la composición de la invención. Preferiblemente, las partículas de carburo de silicio tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 45 micrómetros.

Las partículas de carburo de silicio del endurecedor inorgánico de película preferiblemente tienen una dureza Knoop de 2500. La dureza Knoop es una escala que se usa para describir la resistencia de un material a la penetración o al rayado. En la 77ª edición del Handbook of Chemistry, 12 - 186,187 se indican valores de dureza de minerales y

materiales cerámicos basados en el material de referencia de Shackelford y Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton FL, 1991. El componente endurecedor de película transmite durabilidad a la composición del fluoropolímero antiadherente aplicada en forma de revestimiento sobre un sustrato al desviar las fuerzas abrasivas aplicadas a la superficie del revestimiento y resistir a la penetración de objetos afilados que han penetrado la capa superior de fluoropolímero.

Las partículas de carburo de silicio del endurecedor inorgánico de película tienen, preferiblemente, una relación dimensional (como se ha definido anteriormente) no superior a 2,5 y, más preferiblemente, no superior a 1,5. Las partículas preferidas de esta invención, que pueden desviar las fuerzas abrasivas aplicadas a un revestimiento que contenga las partículas, tienen una relación dimensional no superior a 2,5 y un tamaño en el que el diámetro más grande de la partícula es al menos el 50% del espesor del revestimiento y no excede el 125% del espesor de la película de revestimiento.

En una realización preferida en donde la imprimación es la capa inferior y contiene partículas de SiC, la imprimación seca comprende al menos el 2% en peso de partículas de SiC, preferiblemente 2 - 45% en peso.

Otras cargas

Además de las partículas grandes y de las partículas pequeñas de carburo de silicio, las composiciones de revestimiento antiadherentes de la capa de imprimación y la capa intermedia de esta invención, pueden contener otros materiales de carga que tengan una dureza Knoop alta, superior a 1200, así como con un valor bajo inferior a 1200. Ejemplos de endurecedor de película de tipo carga inorgánica incluyen los óxidos inorgánicos, carburos, boruros y nitruros que tengan una dureza Knoop de al menos 1200. Se prefieren los óxidos inorgánicos, nitruros, boruros y carburos de circonio, tantalio, titanio, volframio, boro, aluminio y berilio. Preferiblemente, la capa intermedia y/o la capa de imprimación comprenden óxido de aluminio. Los valores típicos de dureza Knoop para las composiciones inorgánicas preferidas son los siguientes: circonia (1200); nitruro de aluminio (1225); berilia (1300); nitruro de circonio (1510); boruro de circonio (1560); nitruro de titanio (1770); carburo de tantalio (1800); carburo de volframio (1880); alúmina (2025); carburo de circonio (2150); carburo de titanio (2470); carburo de silicio (2500); boruro de aluminio (2500); boruro de titanio (2850).

Las cargas adicionales adecuadas, de valores de dureza Knoop inferiores, incluyen laminillas de vidrio, bolitas de vidrio, fibra de vidrio, silicato de circonio o de aluminio, mica, laminillas de metal, fibra de metal, polvos cerámicos finos, dióxido de silicio, sulfato de bario, talco, etc.

Laminillas magnetizables

La capa inferior contiene laminillas magnetizables en la capa intermedia. Además, dichas laminillas no tienen una orientación inducida. En las patentes de Muchin y Leck, se describe la orientación de las laminillas magnetizables y se da a entender que ayudan en la conducción del calor aplicado a la parte inferior de un fondo plano como por ejemplo, el de una sartén, desde la imprimación a la superficie superior del revestimiento. Las laminillas que se exponen a la fuerza magnética se orientan generalmente en la dirección del espesor del revestimiento.

Sin la aplicación de fuerza magnética al revestimiento, las laminillas magnetizables se orientan paralelas al plano. Por lo tanto, se ha descubierto que no es necesario aplicar una fuerza magnética a la laminilla cuando hay presentes partículas de SiC. Sorprendentemente, la aplicación de una capa inferior a un sustrato que contiene laminillas magnetizables junto con partículas de carburo de silicio logra una mejora en las propiedades de transferencia de calor en comparación con los sistemas de revestimiento antiadherentes convencionales, incluso aquellos sistemas que contienen laminillas magnetizables orientadas. Las laminillas del revestimiento antiadherente deberán estar fabricadas de material que, aún siendo magnetizable, no se vea afectado por dicho calentamiento. Los ejemplos de material a partir del cual se pueden fabricar las laminillas incluyen metales tales como el hierro y el níquel, y aleaciones que contengan dichos metales, siendo el acero inoxidable el material preferido. Los metales son mucho más térmicamente conductores que los polímeros del revestimiento antiadherente. Para simplificar, la composición del revestimiento de fluoropolímero/laminillas se denomina revestimiento antiadherente tanto antes como después del paso de cocción, cuando de hecho, el paso de cocción es necesario antes de obtenerse la característica antiadherente (que no se pega).

Las laminillas magnetizables incluyen laminillas que tienen una dimensión más larga, la cual es mayor y/o menor que el espesor de la capa formada a partir de la composición de revestimiento que contiene las laminillas. El espesor de la capa (revestimiento) generalmente será de 5 a 40 micrómetros de grosor. El tamaño de la laminilla dependerá entonces del espesor de capa deseado. Son especialmente útiles las laminillas de acero inoxidable 316L que tienen una dimensión mayor media de 20 a 60 micrómetros y, normalmente, las laminillas serán una mezcla de tamaños en una proporción tal que, preferiblemente, al menos 40% en peso tiene una dimensión mayor de al menos 44 micrómetros.

Las composiciones preferidas de la capa inferior seca que contienen laminillas magnetizables incluyen aquellas que contienen de 70 a 90% en peso de fluoropolímero, de 2 a 10% en peso de laminillas magnetizables, más preferiblemente de 2 a 7% en peso, y de 2 a 20% en peso de partículas de SiC con 2 a 15% en peso de polímero aglomerante. El componente fluoropolímero es preferiblemente una mezcla de 50 a 95% en peso de PTFE y de 5

a 50% en peso de copolímero de tetrafluoroetileno que se puede fabricar como masa fundida como, por ejemplo, el PTFE/PAVE descrito anteriormente, basado en el peso combinado de estos dos fluoropolímeros. En forma líquida, el medio líquido constituirá generalmente de 75 a 95% en peso del peso combinado del medio líquido y los tres componentes descritos anteriormente.

5 Aplicación

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a los sustratos por medios convencionales. Los métodos de aplicación más convenientes son la aplicación mediante aerosol y rodillo, en función del sustrato que se está revistiendo. También son adecuados otros métodos de revestimiento bien conocidos que incluyen revestimiento por inmersión y en bobina. Las composiciones de revestimiento antiadherente pueden ser un sistema de una sola capa o un sistema de múltiples capas que contenga una capa inferior y una capa superior. La capa superior de una o más capas que contienen fluoropolímero se puede aplicar mediante métodos convencionales a la capa inferior antes de que se seque. Cuando las composiciones de la capa inferior y de la capa superior son dispersiones acuosas, la composición de la capa superior se puede aplicar a la capa inferior preferiblemente después de estar seca al tacto. Cuando la capa inferior se realiza aplicando la composición desde un disolvente orgánico, y la siguiente capa (capa intermedia o capa superior) se aplica desde un medio acuoso, la capa inferior se deberá secar de modo que se eliminen todos los disolventes incompatibles con el agua antes de la aplicación de dicha siguiente capa.

El sistema de revestimiento aplicado se puede someter a cocción para que todos los revestimientos se fundan al mismo tiempo con el fin de formar sobre el sustrato un revestimiento antiadherente, que no se pega. Cuando el fluoropolímero es PTFE, se prefiere una temperatura de cocción alta y rápida, p. ej., durante 5 minutos a una temperatura inicial de 427°C (800°F) y aumentarla a 440°C (825°F). Cuando el fluoropolímero en la imprimación o en la capa superior es una mezcla de PTFE y FEP, p. ej., 50 - 70% en peso de PTFE y 50 - 30% en peso de FEP, la temperatura de cocción se puede reducir a 415°C (780°F), y subir a 427°C (800°F) en 3 minutos (tiempo de cocción total). El espesor de la capa inferior sometida a cocción se mide con instrumentos para medir el espesor de película basándose en el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244) o en el principio de inducción magnética (ASTM B499).

En realizaciones preferidas, el revestimiento antiadherente de esta invención tiene un espesor total de película seca de 32 a 40 micrómetros y la capa inferior tiene un DFT preferiblemente de 22 a 30 micrómetros, y la capa superior un DFT preferiblemente de 8 a 10 micrómetros. En la realización más preferida, la capa inferior comprende una imprimación que tiene un DFT de 7,5 a 10 y una capa intermedia de 15 a 22.

En la estructura resultante, el sustrato puede ser de cualquier material que pueda resistir la temperatura de cocción, tal como metálico y cerámico, por ejemplo, aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, vidrio, y material pirocerámico. El sustrato puede tener una superficie que se ha hecho rugosa, por ejemplo mediante chorro de granalla o mediante ataque químico para crear cavidades a las que el revestimiento antiadherente se pueda afianzar. Sin embargo, preferiblemente el sustrato tiene una superficie lisa que evita la necesidad de que el fabricante de utensilios de cocina tenga que hacer rugosa la superficie del sustrato. En esta realización, la capa que contiene las laminillas se adhiere al sustrato a través de una capa de imprimación.

El sustrato puede ser liso, es decir, puede tener un perfil superficial inferior a 1,25 micrómetros (50 micropulgadas) medido con un perfilómetro, p. ej. un analizador de superficies modelo PocketSurf® fabricado por Mahr GmbH de Gottingen, Alemania, y necesita estar limpio. Se obtienen mejores resultados para el material pirocerámico y algunos vidrios mediante la activación de la superficie del sustrato, por ejemplo mediante un ligero ataque químico no visible a simple vista, es decir, que la superficie queda lisa. El sustrato también se puede tratar químicamente con un agente que favorezca la adherencia como, por ejemplo, un revestimiento mediante pulverización de sal de ácido poliámico, como se describe en la Patente de EE.UU. 5.079.073, concedida a Tannenbaum. Cuando la capa inferior es una imprimación, se puede considerar como la primera capa que contiene fluoropolímero sobre el sustrato y, preferiblemente, la capa de imprimación está unida directamente al sustrato.

Características de comportamiento

La transferencia de calor mejorada de una estructura de esta invención se manifiesta en la reducción del tiempo de subida de la temperatura requerido una vez que se aplica calor a la cara inferior de la estructura para alcanzar temperaturas de cocción, por ejemplo, como se demuestra en los ejemplos con un calentamiento a 204°C (400°F).

El comportamiento térmico mejorado de la invención se puede ilustrar usando una fuente de calor controlada con supervisión infrarroja. Un sustrato de aluminio (sartén) se reviste con la capa inferior descrita en la invención y con una capa superior convencional. La estructura se compara con capas inferiores antiadherentes de fluoropolímero, habituales en la técnica anterior, que tienen la capa superior convencional sobre los mismos sustratos basados en aluminio y el mismo espesor de revestimiento. Las estructuras se comparan una al lado de la otra. El aparato usado para controlar la temperatura fue una cámara de vídeo con termógrafo de infrarrojos Thermacam PM280 fabricada por Inframetrics, con funciones de temperatura y hora, que registra un vídeo de las sartenes que se están calentando. Las sartenes se colocan en un fogón eléctrico Waage DDSF15 (550-1100 W, con dos elementos de potencia) calibrado a 204°C (400°F) por toda la superficie cerámica. A temperatura ambiente, las dos sartenes aparecen negras en el vídeo.

A medida que el calor de la fuente se transfiere a través de la sartén, el aspecto de la superficie examinada va ganando luminosidad hasta que alcanza un aspecto dorado luminoso. La sartén de aluminio revestida con la capa inferior de la invención alcanzó la temperatura establecida y el aspecto dorado luminoso con mayor rapidez que el revestimiento antiadherente convencional de fluoropolímero.

- 5 Se repite la idéntica comparación, una al lado de la otra, para el sustrato de acero inoxidable chapado de aluminio (sartén). El vídeo grabado muestra que el revestimiento antiadherente convencional de fluoropolímero que tiene una parte de la sartén, empieza a calentarse con mayor rapidez que el de la invención. Sin embargo, a medida que avanza el ensayo, se observa que la sartén con la capa inferior de la invención se calienta de un modo más uniforme y alcanza la temperatura de cocción con mayor rapidez en toda la superficie de la sartén en comparación con el
10 revestimiento antiadherente convencional de fluoropolímero. El revestimiento antiadherente convencional de fluoropolímero muestra lo que habitualmente se conoce como un “punto caliente” y no se calienta uniformemente. Este efecto de la invención, de una mejor distribución del calor, es uniforme para todos los tipos de revestimiento y de sustrato. Esto se muestra por un mismo gradiente de cambio de color en toda la superficie visual de la invención a diferencia de la sartén con un revestimiento convencional de fluoropolímero. La ventaja de la distribución uniforme del calor permite que la sartén revestida cocine los alimentos más uniformemente en toda la superficie de la sartén.
15

El sustrato revestido de la presente invención puede estar en forma de numerosos utensilios de cocina como sartenes, cazuelas, cacerolas, woks, parrillas, ollas arroceras, y elementos de las mismas, además de utensilios que no sean de cocina y que se beneficien de un tiempo de calentamiento rápido como las placas de las planchas y similares.

Métodos de ensayo

- 20 Ensayo SBAR:

Se evalúa la resistencia a la abrasión de un sustrato revestido con los revestimientos antiadherentes usando el ensayo SBAR. Este ensayo se basa en la British Standard Specification para utensilios de cocina, BS 7069: 1988, en la que el sistema de revestimiento se somete a una almohadilla abrasiva fijada a un brazo vertical con un movimiento horizontal de vaivén. El aparato realiza un movimiento horizontal de vaivén del brazo de 100 mm $\pm$ 5 mm (4 pulgadas $\pm$ 0,25 pulgadas) desde el centro del cilindro a una velocidad media de $\pm$ 10 m/min. La almohadilla abrasiva (3M Scotch-Brite 07447) es una banda de nylon aleatorio impregnada con resina fenólica y óxido de aluminio que se fija al cilindro y provista de una carga para aplicar una fuerza total de $\pm$ 15 N (masa del brazo + peso muerto = 5 kg o 10 libras) sobre el revestimiento. La muestra del ensayo se prepara revistiendo un sustrato como se explica en los ejemplos realizando el secado y la cocción según se especifica. El sustrato revestido se lava con agua limpia y se
25 seca suavemente antes de realizar el ensayo. El ensayo se lleva a cabo sobre un sustrato seco y húmedo como se explica a continuación.
30

El sustrato revestido se fija en un soporte fijo y la almohadilla abrasiva cargada se aplica a la superficie antiadherente. Para realizar el procedimiento en húmedo, la superficie se lubrica añadiendo 50 ml de una solución de lavavajillas que contiene 5 g de detergente suave en un litro (33 onzas) de solución. El procedimiento en seco se
35 lleva a cabo sin añadir la solución detergente y el resto de procedimientos se mantienen igual. La muestra se mantiene estacionaria y el brazo con la almohadilla abrasiva se mueve hacia atrás y hacia adelante cubriendo una distancia de 50 mm $\pm$ 2,5 mm (2 pulgadas $\pm$ 0,1 pulgadas) a ambos lados del punto central del cilindro.

Después de 250 ciclos se da la vuelta a la almohadilla abrasiva y después de otros 250 ciclos se reemplaza por otra. El procedimiento continúa hasta que el metal es visible y, a continuación, se registra el número de ciclos transcurridos hasta el punto de ruptura total del revestimiento. El punto de ruptura total del revestimiento es el punto final del ensayo. El aspecto de ruptura total del revestimiento debe ser similar a las ilustraciones del documento
40 adjunto.

Método de contacto - Tiempo de subida hasta la temperatura de cocción:

- 45 El ensayo para medir el efecto de la subida de la temperatura y la distribución del calor por el método de contacto se describe a continuación:

La fuente de energía usada fue una placa térmica de superficie cerámica fabricada especialmente por Wenesco, Chicago, IL. Esta placa térmica tiene un control de uniformidad alto y disminuirá cualquier variación de temperatura de la placa punto a punto, hasta un 2% del punto establecido. La adquisición de datos se compiló usando un perfilador de temperatura de Datapaq, Cambridge, Reino Unido (Wilmington, MA). El modelo era un sistema rastreador Datapaq 9000 con 6 entradas de temperatura. La placa térmica se calibró a una temperatura en el
50 intervalo de 210°C (410°F). Se conectaron seis cables termopares de tipo “K” al interior de la sartén en forma de una cruz con cuatro contactos a lo largo de una línea central y 2 contactos en los puntos exteriores opuestos de la otra línea central.

Los conectores de los termopares se insertaron en la interfaz del transductor y la interfaz se conectó al registrador de datos (memory paq). La sartén se colocó durante 10 minutos en el centro de la placa térmica calibrada. A continuación se retiró la sartén y se descargó el registrador de datos en el programa de software estadístico Datapaq. Entre las funciones clave de análisis del programa se incluyen las siguientes: valor de Datapaq,
55

temperatura máx/mín, tiempo a la temperatura, cálculo de la pendiente, cálculo de subida y bajada, y diferencia máxima. Los resultados se registran en segundos hasta alcanzar una temperatura de cocción de 204°C (400°F). Los datos de cada prueba se pueden comparar directamente con otras series de adquisición de datos.

Ensayo mecánico de abrasión mediante un dispositivo de tipo garra de tigre (Ensayo de abrasión MTP)

- 5 Como se describe en la Patente de EE.UU. 6.761.964 A1, concedida a Tannenbaum, se evalúa la resistencia a la abrasión de un sustrato revestido haciendo girar continuamente tres puntas de bolígrafo lastradas, en la superficie del sustrato revestido mientras el sustrato se calienta y se hace oscilar de delante hacia atrás en una mesa de sacudidas. El equipo usado para realizar el ensayo comprende un bastidor en donde se monta el motor de accionamiento. Desde el motor se extiende un eje motor del volante central en donde se coloca un volante (disco de accionamiento). El disco de accionamiento es una chapa de aluminio que tiene un diámetro de 18 cm (7 pulgadas) y un espesor de 0,64 cm (0,25 pulgadas). Alojada dentro del bastidor hay una mesa de sacudidas sobre la que se monta una placa térmica. La parte superior de la placa térmica proporciona una superficie para colocar un sustrato para realizar el ensayo como, por ejemplo, una sartén. La distancia vertical entre la superficie y el fondo del disco de accionamiento es aproximadamente 15 cm (6 pulgadas). En la posición inicial, el eje motor del volante es perpendicular y está centrado con respecto a la placa térmica. La mesa de sacudidas se monta en el bastidor de modo que el centro de su movimiento de vaivén coincida con el centro del eje motor del volante. La dirección del movimiento de vaivén es de delante hacia atrás.

- 20 Se monta un cabezal de garra de tigre en el disco de accionamiento mediante un eje flotante colocado en el tubo de soporte del eje. El tubo de soporte se conecta de forma flexible a través del disco de accionamiento con la ayuda de juntas tóricas, arandelas y tuercas a ambos lados del disco. Sobre la conexión se añaden más arandelas al eje para proporcionar un peso adicional. El tubo de soporte se monta descentrado, aproximadamente a 5 cm (2 pulgadas) del eje motor del volante. Un tornillo de ajuste sostiene el tubo de soporte del eje y permite la alineación del eje flotante articulado dentro del tubo de soporte del eje. También hay un contrapeso situado sobre el disco, a 180 grados del tubo de soporte.

- 25 El cabezal de garra de tigre es un disco giratorio con tres canales colocados cerca del perímetro del disco en ángulos equidistantes del centro (es decir, aproximadamente a 0, 120, 240 grados). Los canales están dimensionados para que en cada uno de ellos quepa un recambio de bolígrafo. Los tornillos de ajuste están colocados en la pared lateral del disco en la ubicación de cada canal para mantener en su sitio los recambios de bolígrafo durante la operación. El disco giratorio, como se ve, es de acero inoxidable y tiene un diámetro de 6,4 cm (2,5 pulgadas) y un espesor de 1 cm (0,4 pulgadas). El centro del disco aloja un cojinete de bolas y permite fijar el disco al eje flotante mediante un acoplamiento. El cabezal de garra de tigre puede girar libremente alrededor del eje flotante.

- 35 En la operación, se lava con detergente suave una sartén con un sustrato de aluminio revestido para retirar el aceite o la suciedad que pudiera tener. La sartén del ensayo se coloca sobre la placa térmica con la ayuda de una varilla de centrado extraíble instalada provisionalmente en un eje motor central. La varilla de centrado actúa como una plomada para colocar la sartén en la superficie de la placa térmica, retirándose a continuación la varilla de centrado. Para cada ensayo, se instalan tres nuevos recambios de bolígrafo en los canales del cabezal de garra de tigre de modo que cada recambio se extiende hacia abajo 1,9 cm (3/4 pulgadas) desde la parte inferior del disco. El cabezal de garra de tigre se fija al eje flotante que se extiende hacia abajo desde el disco de accionamiento fijado al eje motor. Se regula el peso del cabezal de garra de tigre y del eje flotante. En el equipo que se muestra en la ilustración, el peso es de aproximadamente 400 g. El peso combinado del eje flotante y las arandelas (en total aproximadamente 115 g), el cabezal de garra de tigre (aproximadamente 279 g), y las puntas de los bolígrafos (aproximadamente 10 g) es de 404 g. El contrapeso también pesa aproximadamente 400 g en total.

- 45 Se enciende la placa térmica y se calienta el sustrato que se somete al ensayo (la sartén) a una temperatura de 204°C $\pm$ 6°C (400°F $\pm$ 10°F). Cuando la sartén alcanza la temperatura del ensayo según se determina mediante medición por infrarrojos de la temperatura en la superficie del sustrato, se hacen bajar los recambios de bolígrafo a la sartén y el equipo se activa para iniciar la oscilación de la mesa de sacudidas y la rotación del cabezal de garra de tigre. De este modo, el equipamiento de ensayo rota los bolígrafos contra y alrededor de la superficie del sustrato revestido. La velocidad de rotación del cabezal de garra de tigre se controla a 30 rotaciones por minuto. La velocidad de la mesa de sacudidas se controla durante 30 oscilaciones por minuto de atrás hacia delante. Un contador registra el número de ciclos completados. Un temporizador inicia la cuenta atrás cada período de 15 minutos de rotación de la garra de tigre en una dirección determinada. Los datos se registran en intervalos de 15 minutos. La rotación del cabezal de garra de tigre se invierte después de cada período de 15 minutos. Periódicamente se examinan las puntas de los recambios de bolígrafo para determinar la acumulación del revestimiento. El revestimiento acumulado se retira según sea necesario.

- 55 Se controla cualquier anomalía del revestimiento del sustrato observando las trayectorias de forma ovalada que se desarrollan a medida que las puntas de los recambios de bolígrafo penetran a través del revestimiento para llegar al sustrato de metal sin revestir. Calentando el sustrato, se acelera el tiempo que transcurre hasta el fallo. Cuanto más largo sea el tiempo que transcurre hasta el fallo, mejor será la durabilidad del revestimiento antiadherente.

Al final de cada ciclo de 15 minutos, se evalúa la sartén según la siguiente puntuación numérica MTP:

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

Cocción con garra de tigre acelerado (ATP)

El ensayo de cocción con garra de tigre acelerado es una versión acelerada, a temperatura inferior del ensayo de cocción con garra de tigre que se ha explicado anteriormente. El ensayo evalúa sustratos tales como sartenes para determinar su comportamiento durante la cocción y la resistencia a la abrasión al exponer el sistema de revestimiento a ciclos de ácido, sal y grasa y detergente. El sustrato se somete al calor y a la rotación manual de un cabezal de tipo garra de tigre durante la cocción. Los ciclos alimentarios, las condiciones de temperatura y el número de rotaciones del cabezal de tipo garra de tigre se modifican como se explica a continuación.

Para cada ensayo, las sartenes con revestimiento, más una sartén de control, son sometidas a un ensayo en una cocina de gas comercial con suficientes fogones para cocinar en todas las sartenes simultáneamente. La sartén de control es una sartén estándar con un sistema de revestimiento comercial conocido, para el que se han predeterminado muchas veces las propiedades estándar que se van a evaluar. La temperatura del ensayo se mantiene de 138°C (280°F) a 149°C (300°F) y se mide mediante un pirómetro de contacto en la superficie del sustrato. Las sartenes van pasando sistemáticamente por todos los fogones.

En la operación, las sartenes que se someten al ensayo se colocan en los fogones y se calientan hasta el intervalo de temperatura especificado. Las sartenes se someten al siguiente proceso de cocción.

Se fríe en una sartén un huevo sin sazonar. Se cocina el huevo durante 3 minutos. Se levanta el huevo con una espátula y se inclina la sartén para que el huevo se pueda deslizar. Se evalúa la facilidad con la que se desliza el huevo. La sartén se vuelve a colocar en el fogón y se da la vuelta al huevo. La yema del huevo se rompe con una espátula y se cocina el huevo durante dos minutos más. El huevo se vuelve a levantar con una espátula y se determina la facilidad con la que se desliza el huevo en función de la escala denominada “antiadherencia” descrita anteriormente. También se puntúa la sartén en función del rayado producido. La sartén se aclara con agua caliente y se limpia con una toallita de papel.

Cocinado 1: Se colocan 15 ml (una cucharada sopera) de aceite de maíz en el centro de la sartén. Una hamburguesa, a la que previamente se le ha dado forma, se sazona con 1,25 ml (1/4 de cucharadita) de sal por un lado y se coloca con el lado que se ha sazonado en contacto con el aceite. Se cocina la hamburguesa durante 3 minutos. A continuación, se coloca una tapa en la sartén y la hamburguesa se cocina durante 4 minutos más con la tapa puesta. Con el borde de una cuchara se corta la hamburguesa primero en cuatro porciones y cada una de estas porciones en tres. Se retira la hamburguesa y se limpia la sartén con una toallita de papel.

Se añaden dos tazas, 460 ml (16 onzas), de una mezcla de salsa de tomate preparada (860 ml (30 onzas) de salsa de tomate, 115 ml (1/2 taza) de sal, 2,8 l (3 cuartos de galón) de agua) a cada sartén y se pone a hervir a fuego lento durante 20 minutos. Durante este período en el que se cuece a fuego lento durante 20 minutos, se realiza el ensayo de resistencia al rayado usando el cabezal de tipo garra de tigre. Se remueve la mezcla en cada sartén con el cabezal de garra de tigre con un movimiento circular durante 50 revoluciones en la dirección de las agujas del reloj y durante 50 revoluciones más en el sentido contrario a las agujas del reloj. Al finalizar el período de cocción a fuego lento durante 20 minutos se retiran las sartenes de los fogones, se vacía su contenido y las sartenes se lavan a fondo con una solución detergente. La sartén se aclara con agua limpia y se seca.

Se vuelven a colocar las sartenes en los fogones y se repite el procedimiento de cocción empezando por poner una cucharada de aceite en el centro de la sartén.

Después de los 4 ciclos de cocinado, se fríe un huevo como se describió anteriormente y se puntúa la sartén en función de su antiadherencia y su resistencia al rayado. Al final de cada 7 ciclos de cocinado (o si no se pueden completar 7 ciclos, al finalizar el día) cada sartén se llena con una solución detergente de 460 ml (2 tazas) de agua, 5 ml (1 cucharadita) de detergente líquido y 15 ml (3 cucharaditas) de sal. El detergente se lleva a ebullición y se pone una tapadera sobre la sartén. Se retira la sartén del fogón y se deja reposar durante la noche. Al día siguiente se inicia el ciclo friendo un huevo y puntuando la sartén. Se siguen realizando pruebas hasta que se determina que una sartén tiene una puntuación de rayado de 5, momento en el que se da por finalizado el ensayo. El ensayo para determinar la

resistencia al rayado usa la misma escala que la del ensayo TP. La escala de antiadherencia se muestra en una lista a continuación.

Antiadherencia (0-5): La puntuación de antiadherencia se determina evaluando la facilidad con la que el huevo se desliza y cuánto huevo queda adherido a la sartén.

5	--	Excelente
4	--	Muy buena
3	--	Buena
2	--	Suficiente
1	--	Mala
0	--	Muy mala

5 AIHAT

Se somete un sustrato revestido como, por ejemplo una sartén, a una serie de ciclos de cocción a alta temperatura usando utensilios domésticos de cocina metálicos habituales (tenedor, espátula, batidor, cuchillo). Se puede encontrar una descripción del ensayo en el documento US 5.250.356 (Batzar) columna 3, líneas 11 - 64. El ensayo es una medida del deterioro y el rayado que se producen habitualmente cuando se cocina mucho.

10 Espesor de la película seca (DFT)

El espesor del revestimiento cocido se mide con un instrumento para determinar el espesor de la película, p. ej., el Fisherscope, basado en el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244).

Ejemplos

Fluoropolímero

- 15 Dispersión de PTFE: Dispersión de resina de fluoropolímero de TFE de DuPont de grado 30, que se puede conseguir de DuPont Company, Wilmington, DE.

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

- 20 Dispersión de PFA: Dispersión de resina de fluoropolímero de PFA de DuPont de grado 335, que se puede conseguir de DuPont Company, Wilmington, DE.

Aglomerante polimérico

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

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

- 30

Partículas de carburo de silicio

El carburo de silicio suministrado por Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), de Munich, Alemania, se usa en una variedad de tamaños y mezclas.

P1200 =	3,0 ± 0,5 micrómetros, tamaño medio de partícula
P1000 =	4,5 ± 0,5 micrómetros, tamaño medio de partícula
P800 =	6,5 ± 1,0 micrómetros, tamaño medio de partícula
P600 =	9,3 ± 1,0 micrómetros, tamaño medio de partícula
P400 =	17,3 ± 1,5 micrómetros, tamaño medio de partícula

P320 = 29,2 ± 1,5 micrómetros, tamaño medio de partícula
 P280 = 36,5 ± 1,5 micrómetros, tamaño medio de partícula
 P240 = 44,5 ± 2,0 micrómetros, tamaño medio de partícula

El tamaño medio de partícula (d_{50}) se mide por sedimentación usando el método de la norma FEPA- Standard-43-GB 1984R 1993, que responde a la ISO 8486 según la información proporcionada por el proveedor.

Otros endurecedores inorgánicos de película

5 El óxido de aluminio (partículas pequeñas) es suministrado por Aluminum Corporation of America — Grado SG A-16 con un tamaño medio de partícula o de 0,35 - 0,50 micrómetros

10 Se pulveriza un sistema antiadherente de 3 capas, representativo de la invención, sobre las sartenes de aluminio liso en las que se realiza el ensayo que han sido tratadas únicamente lavándolas para quitar la grasa pero sin hacerlas rugosas por medios mecánicos. Las composiciones de la dispersión acuosa de la imprimación, de la capa intermedia y de una capa superior. El espesor del revestimiento seco (DFT) para la imprimación/capa intermedia/capa superior determinado a partir del análisis con corrientes parásitas es de 10,2 micrómetros (0,4 mils)/17,8 micrómetros (0,7 mils)/7,6 micrómetros (0,3 mils).

Las capas de imprimación y las capas intermedias se muestran en una lista en las Tablas de cada ejemplo. La capa superior de fluoropolímero para todos los ejemplos se muestra en una lista en la Tabla 1.

15 La imprimación se pulveriza sobre el sustrato de aluminio y se seca a 66°C (150°F) durante 5 minutos. Luego, se pulveriza la capa intermedia sobre la imprimación seca. La capa superior húmeda se aplica (pulverizada) sobre la capa intermedia húmeda. El revestimiento se cura por cocción a una temperatura de 427°C (800°F) durante 5 minutos.

20 Las sartenes se someten a ensayos para determinar 1) la resistencia a la abrasión, 2) el tiempo de subida hasta la temperatura de cocción, y 3) la antiadherencia. Los resultados de los ensayos para todo el sistema se muestran en una lista en la Tabla 16.

Tabla 1 — Capa superior

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	39,677
Agua	36,591
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	4,612
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	2,089
Mica Iridin 153 de Merck	0,371
Octoato de cerio	0,590
Ácido oleico	1,030
Trietanolamina	4,591
Butilcarbitol	2,395
Resina acrílica	5,170
Disolvente hidrocarbonado	2,884
	100,000

Ejemplo comparativo 1 — Sin partículas de SiC ni laminillas magnetizables

Tabla 2 - Composición de imprimación - Ejemplo comparativo 1

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI - 1	5,089

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
Agua	68,438
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,908
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	3,232
Alcohol furfurílico	3,982
Dietiletolamina	0,718
Trietilamina	1,436
Trietanolamina	0,003
N-Metilpirrolidona	3,051
Pigmento azul ultramar	7,181
Polisilicato Ludox AM	1,073
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,011
Agente tensioactivo de alquilfenol etoxilado	0,617
Mica/Dióxido de titanio/Óxido de estaño	0,044
Caolín	0,217
	100,000

Tabla 3 Composición de la capa intermedia - Ejemplo comparativo 1

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	31,428
Agua	40,423
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	4,963
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	5,681
Negro de carbón	0,764
Mica/Dióxido de titanio/Óxido de estaño	0,704
Pigmento azul ultramar	0,235
Octoato de cerio	0,550
Ácido oleico	1,206
Trietanolamina	4,366
Butilcarbitol	2,285
Resina acrílica	4,540
Disolvente hidrocarbonado	2,798
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,057
	100,000

Ejemplo comparativo 2 - Sin partículas de SiC

Tabla 4 Composición de imprimación – Ejemplo comparativo 2

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI - 1	5,089

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
Agua	68,438
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,908
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	3,232
Alcohol furfurílico	3,982
Dietiletolamina	0,718
Trietilamina	1,436
Trietanolamina	0,003
N-Metilpirrolidona	3,051
Pigmento azul ultramar	7,181
Polisilicato Ludox AM	1,073
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,011
Agente tensioactivo alquilfenol etoxilado	0,617
Mica/Dióxido de titanio/Óxido de estaño	0,044
Caolín	0,217
	100,000

Tabla 5 Composición de la capa intermedia – Ejemplo comparativo 2

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	33,980
Agua	37,319
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	4,248
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	6,132
Laminillas de acero inoxidable 316L Grado del agua	1,592
Sílice amorfa	0,184
PAI - 1	0,052
Octoato de cerio	0,590
Ácido oleico	1,030
Trietanolamina	4,646
Butilcarbitol	2,424
Resina acrílica	4,880
Disolvente hidrocarbonado	2,889
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,034
	100,000

Ejemplo comparativo 3 — Sin laminillas magnetizables

Tabla 6 Composición de imprimación - Ejemplo comparativo 3

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI — 1	4,646

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
Agua	62,629
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,192
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,850
Alcohol furfurílico	3,579
Dietiletanolamina	0,656
Trietilamina	1,311
Trietanolamina	0,012
N-Metilpirrolidona	2,785
Partículas de carburo de silicio (tmp* = 10 micrómetros)	5,326
Pigmento negro de carbón	0,311
Pigmento azul ultramar	1,762
Óxido de aluminio (0,35-0,50 micrómetros)	8,153
Polisilicato Ludox AM	0,946
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,176
Agente tensioactivo de alquilfenol etoxilado	0,642
Hidroxipropilcelulosa	0,024
	100,000
* tmp = tamaño medio de la partícula	

Tabla 7 Composición de la capa intermedia — Ejemplo comparativo 3

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	28,486
Agua	39,107
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	3,722
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	5,012
Óxido de aluminio	6,562
Negro de carbón	1,046
Pigmento azul ultramar	0,279
Mica/Dióxido de titanio/Óxido de estaño	0,734
Hidroxipropilcelulosa	0,019
Octoato de cerio	0,491
Ácido oleico	0,921
Trietanolamina	3,907
Butilcarbitol	2,037
Resina acrílica	5,130
Disolvente hidrocarbonado	2,490
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,057
	100,000

Los ejemplos que se presentan a continuación tienen tamaños y cantidades variables de partículas de SiC en la capa de imprimación junto con laminillas de acero inoxidable en la capa intermedia.

Ejemplo 1 — Acero inoxidable en la capa intermedia

Tabla 8 - Composición de imprimación — Ejemplo 1

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI - 1	4,646
Agua	62,629
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,192
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,850
Alcohol furfurílico	3,579
Dietiletanolamina	0,656
Trietilamina	1,311
Trietanolamina	0,012
N-Metilpirrolidona	2,785
Partículas de carburo de silicio (tmp* = 10 micrómetros)	5,326
Pigmento negro de carbón	0,311
Pigmento azul ultramar	1,762
Óxido de aluminio (0,35-0,50 micrómetros)	8,153
Polisilicato Ludox AM	0,946
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,176
Agente tensioactivo de alquilfenol etoxilado	0,642
Hidroxipropilcelulosa	0,024
	100,000
* tmp = tamaño medio de la partícula	

5

Tabla 9 - Composición de la capa intermedia - Ejemplo 1

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	33,980
Agua	37,319
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	4,248
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	6,132
Laminillas de acero inoxidable 316L - Calidad agua	1,592
Sílice amorfa	0,184
PAI-1	0,052
Octoato de cerio	0,590
Ácido oleico	1,030
Trietanolamina	4,646
Butilcarbitol	2,424
Resina acrílica	4,880

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
Disolvente hidrocarbonado	2,889
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,034
	100,000

Ejemplo 2 — Acero inoxidable y Al_2O_3 en la capa intermedia

Tabla 10 Composición de imprimación - Ejemplo 2

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI - 1	4,646
Agua	62,629
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,192
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,850
Alcohol furfúrico	3,579
Dietiletanolamina	0,656
Trietilamina	1,311
Trietanolamina	0,012
N-Metilpirrolidona	2,785
Partículas de carburo de silicio (tmp* = 10 micrómetros)	5,326
Pigmento negro de carbón	0,311
Pigmento azul ultramar	1,762
Óxido de aluminio (0,35-0,50, micrómetros)	8,153
Polisilicato Ludox AM	0,946
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,176
Agente tensioactivo de alquilfenol etoxilado	0,642
Hidroxipropilcelulosa	0,024
	100,000
* tmp = tamaño medio de la partícula	

Tabla 11 Composición de la capa intermedia - Ejemplo 2

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	27,309
Agua	39,687
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	3,600
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	4,802
Negro de carbón	1,002
Pigmento azul ultramar	0,267
Óxido de aluminio	6,285
Laminillas de acero inoxidable 316L Calidad agua	1,557
Mica/Dióxido de titanio/Óxido de estaño	0,703

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
Sílice amorfa	0,180
Hidroxipropilcelulosa	0,079
PAI-1	0,051
Octoato de cerio	0,470
Ácido oleico	0,882
Trietanolamina	3,743
Butilcarbitol	1,952
Resina acrílica	4,914
Disolvente hidrocarbonado	2,291
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,226
	100,000

Ejemplo 3 — Acero inoxidable en la capa intermedia

Tabla 12 Composición de imprimación - Ejemplo 3

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI - 1	4,784
Agua	61,795
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	2,868
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	1,937
Alcohol furfurílico	4,605
Dietiletanolamina	0,675
Trietilamina	1,350
Trietanolamina	0,172
N-Metilpirrolidona	2,866
Partículas de carburo de silicio (tmp* = 20 micrómetros)	9,990
Pigmento negro de carbón	0,178
Pigmento azul ultramar	0,721
Óxido de aluminio (0,35-0,50 micrómetros)	6,580
Polisilicato Ludox AM	0,744
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,013
Dioles acetilénicos etoxilados	0,370
Agente tensioactivo de alquilfenol etoxilado	0,152
Laminilla de mica revestida	0,200
	100,000
* tmp = tamaño medio de la partícula	

Tabla 13 Composición de la capa intermedia - Ejemplo 3

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	33,980
Agua	37,319
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	4,248
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	6,132
Laminillas de acero inoxidable 316L Calidad agua	1,592
Sílice amorfa	0,184
PAI-1	0,052
Octoato de cerio	0,590
Ácido oleico	1,030
Trietanolamina	4,646
Butilcarbitol	2,424
Resina acrílica	4,880
Disolvente hidrocarbonado	2,889
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,034
	100,000

Ejemplo 4 — Laminillas de acero inoxidable en la capa intermedia

Tabla 14 Composición de imprimación - Ejemplo 4

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PAI - 1	4,710
Agua	66,159
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	4,310
FEP (sólidos en dispersión acuosa)	2,880
Alcohol furfurílico	3,469
Dietiletanolamina	0,665
Trietilamina	1,329
Trietanolamina	0,011
N-Metilpirrolidona	2,823
Partículas de carburo de silicio (tmp* = 20 micrómetros)	2,571
Pigmento negro de carbón	0,278
Pigmento azul ultramar	1,614
Óxido de aluminio (0,35-0,50 micrómetros)	7,390
Polisilicato Ludox AM	0,867
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,159
Dioles acetilénicos etoxilados	0,222
Agente tensioactivo de alquilfenol etoxilado	0,522

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
Hidroxipropilcelulosa	0,021
	100,000
*tmp = tamaño medio de la partícula	

Tabla 15 Composición de la capa intermedia - Ejemplo 4

Ingredientes	Tanto por ciento en peso
PTFE (sólidos en dispersión acuosa)	33,980
Agua	37,319
Agente tensioactivo de octilfenol polietoxilado	4,248
PFA (sólidos en dispersión acuosa)	6,132
Laminillas de acero inoxidable 316L Calidad agua	1,592
Sílice amorfa	0,184
PAI-1	0,052
Octoato de cerio	0,590
Ácido oleico	1,030
Trietanolamina	4,646
Butilcarbitol	2,424
Resina acrílica	4,880
Disolvente hidrocarbonado	2,889
Ácido naftalenosulfónico, sal sódica	0,034
	100,000

Ensayo de comportamiento - Abrasión, deterioro, tiempo de subida hasta la temperatura de cocción, y antiadherencia

Las sartenes revestidas como se describe en los Ejemplos comparativos 1 - 3 y en los Ejemplos 1- 4 son sometidas al ensayo de rayado AIHAT, al ensayo de abrasión MTP, al ensayo SBAR, y al ensayo de cocción acelerada. Los resultados se muestran en la Tabla 16. La superior resistencia a la abrasión de los Ejemplos 1 - 4 de la invención se indica mediante los ensayos SBAR (tanto en seco como en húmedo) y el ensayo MTP. La buena resistencia al deterioro y al rayado se muestra mediante el ensayo AIHAT. La antiadherencia de las invenciones de estos ejemplos es tan buena como la de los utensilios de cocina convencionales de la técnica anterior. Los resultados del ensayo de contacto muestran que las sartenes en los ejemplos de esta invención se calientan a una temperatura de cocción de 204 °C (400 °F) en un tiempo mucho más reducido. El efecto sinérgico de las partículas de SiC y de las laminillas de acero inoxidable en la capa inferior o capas inferiores de un sistema de revestimiento usado en utensilios de cocina proporciona una resistencia a la abrasión muy mejorada, un calentamiento más rápido hasta alcanzar la temperatura de cocción y aún así produce una buena antiadherencia.

Tabla 16 — Propiedades de rendimiento

	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
SBAR húmedo	183 ciclos	148 ciclos	4350 ciclos	7200 ciclos	14.500 ciclos	11000 ciclos	10.500 ciclos
SBAR seco	263 ciclos	338 ciclos	21.750 ciclos	32.000 ciclos	23.500 ciclos	29.000 ciclos	31.000 ciclos
Tiempo de subida en segundos hasta la temperatura de cocción 204°C (400°F)	570	525	510	305	309	375	335

ES 2 488 666 T3

	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
MTP	5 (100 min)	5 (105 min)	5 (310 min)	8 (300 min)	9 (375 min)	9 (420 min)	9 (420 min)
	5 (105 min)	5 (110 min)	5 (210 min)	5 (270 min)	9 (420 min)		9 (420 min)
AIHAT (después de 10 ciclos)	5	5	6,6	6,6	7,8,8	5,5	6,7

REIVINDICACIONES

1. Una estructura que comprende un sustrato y un revestimiento antiadherente cocido sobre el sustrato, comprendiendo el revestimiento una capa inferior y una capa superior de fluoropolímero, en la que dicha capa inferior contiene laminillas magnetizables que no tienen orientación inducida, y una pluralidad de partículas de carburo de silicio, en la que dicha capa inferior comprende una capa de imprimación y una capa intermedia colocada entre dicha imprimación y dicha capa superior, en donde dicha capa intermedia contiene dichas laminillas.
2. La estructura de la reivindicación 1, en la que dichas laminillas magnetizables son de acero inoxidable.
3. La estructura de la reivindicación 1, en la que dichas partículas de carburo de silicio se suministran a dicho revestimiento antiadherente mediante dicha capa de imprimación.
4. La estructura de la reivindicación 1, en la que dicha capa intermedia comprende además un fluoropolímero.
5. La estructura de la reivindicación 1 ó 3, en la que dicha capa de imprimación comprende además un fluoropolímero.
6. La estructura de la reivindicación 1, en la que dichas laminillas magnetizables se suministran mediante dicha capa intermedia.
7. La estructura de la reivindicación 1, en la que dicha capa de imprimación contiene además óxido de aluminio.
8. La estructura de la reivindicación 1, en la que dicha capa intermedia contiene además óxido de aluminio.
9. La estructura de la reivindicación 1, en la que dicho sustrato es aluminio.
10. La estructura de la reivindicación 1, en la que dicho sustrato es acero inoxidable.
11. La estructura de la reivindicación 1 ó 3, en la que dichas partículas de carburo de silicio tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 3 a 100 micrómetros.
12. La estructura de la reivindicación 1 ó 3, en la que dichas partículas de carburo de silicio tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 45 micrómetros.
13. La estructura de la reivindicación 1, en la que dicha capa inferior seca contiene de 70 a 90% en peso de fluoropolímero, de 2 a 10% en peso de laminillas magnetizables, de 2 a 20% en peso de partículas de carburo de silicio y de 2 a 15% en peso de aglomerante polimérico.