

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 665**

51 Int. Cl.:

A47J 36/02 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 09708371 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2240056**

54 Título: **Artículo con acabado antiadherente y resistencia mejorada al rayado**

30 Prioridad:

07.02.2008 US 26811 P

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

12.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIANI CARDOSO, NELSON LEONARDO y
THOMAS, PHILIPPE ANDRE FERNAND**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 493 665 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

Artículo con acabado antiadherente y resistencia mejorada al rayado.

INFORMACIÓN ANTECEDENTE

Campo de la Descripción

5 Este invento se refiere a artículos con acabados de fluoropolímero o polímero fluorado antiadherentes que exhiben una resistencia mejorada al rayado o a los arañazos.

Descripción de la Técnica Relacionada

10 La tecnología de formar un acabado de fluoropolímero antiadherente sobre un sustrato, tal como aluminio, para formar una superficie libre para aplicaciones tales como baterías de cocina ha implicado típicamente el uso de al menos dos revestimientos sobre el sustrato, un revestimiento inferior típicamente llamado imprimación para adherirse al sustrato y un revestimiento superior para proporcionar el revestimiento (acabado) antiadherente.

15 Es conocido el hecho de incorporar partículas relativamente grandes de partículas inorgánicas, no metálicas a la capa de imprimación para aumentar la resistencia a la abrasión del acabado antiadherente. La Patente Europea N° 0 724 915 de Bignami describe el uso de cristobilita, que es un mineral de SiO₂ que tiene una dureza en la escala de Moh's de 6,5 (corresponde a una dureza de Knoop de 820), en la capa de imprimación. La Patente Norteamericana N° 6,291,054 de Thomas y col., y la N° 6,761,964 de Tannenbaum describen el uso de partículas cerámicas grandes, que tienen preferiblemente una dureza de Knoop de al menos 1200, en la capa de imprimación.

20 Además de la resistencia a la abrasión, es deseable mejorar la resistencia al rayado de acabados antiadherentes. En la Solicitud de Patente Norteamericana N° 2004/0261932 de Buffard y col., se han utilizado pequeñas partículas de cerámica de menos de 4 µm de diámetro con una forma "casi esférica" en la imprimación de un acabado antiadherente en un intento de mejorar tanto la resistencia al rayado como a la abrasión.

25 Otros han sugerido incluir otros tipos de partículas, tales como filamentos para mejorar el rendimiento de acabados antiadherentes. Por ejemplo, se han utilizado materiales de filamentos en imprimaciones de sistemas de revestimiento antiadherentes para mejorar la adherencia de los revestimiento superiores subsiguientes. La Patente Norteamericana N° 5,560,978 de Leech describe un sistema de dos revestimientos con un revestimiento base (es decir, imprimación) que incluye una resina aglutinante a elevada temperatura y un polvo filamentososo, por ejemplo, un polvo filamentososo de níquel, para formar un material a modo de esponja con una superficie rugosa y una estructura interna que contiene canales de enclavamiento. La ventaja de crear este material a modo de esponja con una superficie rugosa es que permite que un revestimiento superior de fluoropolímero sea anclado en él, y mejorar así la adherencia del revestimiento superior al revestimiento base.

30 Alternativamente, se han utilizado materiales de filamentos en revestimientos superiores de acabados antiadherentes para mejorar la resistencia al desgaste. En la Patente Japonesa N° 3471562(B2) de Maeda y col. se han utilizado filamentos de hexatitanato de potasio en el revestimiento superior de fluoropolímero de sistemas de un revestimiento y de dos revestimientos para mejorar la resistencia al desgaste y al rayado de la superficie antiadherente. Los revestimientos de Maeda incluyen además pigmentos cerámicos esféricos (es decir, perlas de vidrio que contienen SiO₂ y Al₂O₃) para mejorar la resistencia a la abrasión.

40 El documento EP-A-1197268 describe un artículo revestido con un sistema de revestimiento de tres capas en que la capa de imprimación comprende un aglutinante polímero y partículas cerámicas grandes, una capa de revestimiento intermedio que comprende una composición de fluoropolímero, y una capa de revestimiento superior que comprende una composición de fluoropolímero.

RESUMEN

45 En un primer aspecto, el invento se refiere a un artículo que comprende un acabado antiadherente resistente al rayado adherido a un sustrato, en que el acabado antiadherente resistente al rayado comprende una capa de imprimación, una capa de revestimiento intermedio, y una capa de revestimiento superior, en que: la capa de imprimación está adherida al sustrato y comprende (i) un primer aglutinante polímero seleccionado de una o más de la sal de ácido poliámico, poliamideimida (PAI), poliimida (PT), sulfuro de polifenileno (PPS), sulfona de poliéter (PES), etercetona de poliariileno, polieterimida y óxido de polifenileno (PPO), y (ii) grandes partículas cerámicas que tienen un tamaño de partícula medió del orden de 10 a 50 µm y una relación de aspecto mayor de 1,5 pero no mayor de 2,5; la capa de revestimiento intermedio comprende una primera composición de fluoropolímero y filamentos inorgánicos que tienen una relación de aspecto de fibra de al menos 3,3, y

50 la capa de revestimiento superior comprende una segunda composición de fluoropolímero.

El acabado antiadherente resistente al rayado incluye una capa de imprimación, una capa de revestimiento intermedio, y una capa de revestimiento superior. La capa de imprimación está adherida al sustrato e incluye un primer aglutinante polímero y partículas cerámicas grandes, la capa de revestimiento intermedio incluye una primera composición de fluoropolímero y filamentos inorgánicos, y la capa de revestimiento superior incluye una segunda composición de fluoropolímero.

En un segundo aspecto, una composición de revestimiento líquido para un acabado antiadherente incluye un fluoropolímero, un aglutinante polímero, y filamentos inorgánicos. Una composición de los filamentos inorgánicos es del orden de desde aproximadamente 1 a 40% en peso de la composición de revestimiento líquido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En un primer aspecto, un artículo incluye un acabado antiadherente resistente al rayado adherido a un sustrato. El acabado antiadherente resistente al rayado incluye una capa de imprimación, una capa de revestimiento intermedio, y una capa de revestimiento superior. La capa de imprimación está adherida al sustrato e incluye un primer aglutinante polímero y grandes partículas cerámicas, la capa de revestimiento intermedio incluye una primera composición de fluoropolímero y filamentos inorgánicos, y la capa de revestimiento superior incluye una segunda composición de fluoropolímero.

Los filamentos inorgánicos incluyen carburo de silicio. Los filamentos inorgánicos tienen una relación de aspecto de fibra de al menos 3,3. Los filamentos inorgánicos tienen un diámetro del orden de desde 0,45 a 3 µm. En aún otra realización del primer aspecto, los filamentos inorgánicos tienen una longitud del orden de desde 5 a 80 µm.

En otra realización del primer aspecto, una composición de la capa de revestimiento intermedio incluye filamentos inorgánicos del orden de desde más del 0 al 50% en peso en una película seca. Preferiblemente, los filamentos inorgánicos en una película seca son del orden de desde más del 0 al 35 % en peso. Más preferiblemente los filamentos inorgánicos en una película seca son del orden de 2,2 a menos del 27,7 % en peso, aún más preferiblemente un orden de 5,2 a 19,3 % en peso, y más preferiblemente un orden de 6,3 a 14,0 % en peso del peso total de película seca. En aún otra realización del primer aspecto, las grandes partículas cerámicas incluyen carburo de silicio.

En otra realización del primer aspecto, la capa de revestimiento intermedio incluye además un segundo aglutinante polímero. En una realización más específica, una composición de la capa de revestimiento intermedio incluye el segundo aglutinante polímero del orden de desde alrededor del 1 al 20% en peso en una película seca. En otra realización más específica, el segundo aglutinante polímero incluye poliamida imida.

En aún otra realización del primer aspecto, la capa de imprimación incluye además una tercera composición de fluoropolímero. Las partículas cerámicas grandes tienen un tamaño de partícula medio del orden de 10 a 50 µm.

Una composición de los filamentos inorgánicos es del orden de desde mayor de 0 a menor del 40% en peso de la composición de revestimiento líquido.

Se ha encontrado que se obtiene una mejora inesperada en el rendimiento de la resistencia al rayado en un sistema de acabado antiadherente de 3 revestimientos con la combinación de grandes partículas cerámicas en la capa de imprimación y filamentos inorgánicos en la capa de revestimiento intermedio. El perfeccionamiento combinado en la resistencia al rayado junto con un buen rendimiento de resistencia a la abrasión es mayor que el esperado basado en las contribuciones individuales de filamentos inorgánicos en la capa de revestimiento intermedio y de las partículas cerámicas grandes en la capa de imprimación. Como se ha utilizado aquí, el término "resistencia a la abrasión" se refiere a la capacidad de un sistema de acabado antiadherente para resistir a las fuerzas de abrasión que dan como resultado una erosión de un volumen del sistema de revestimiento que está en contacto con las fuerzas de abrasión. La aplicación repetida de fuerzas de abrasión puede conducir a pérdidas severas de grosor del sistema de revestimiento. Como se ha utilizado aquí, el término "resistencia al rayado" se refiere a la capacidad de un sistema de acabado antiadherente para resistir la deformación plástica de un sistema de revestimiento que entra en contacto con una fuerza de rayado. La deformación plástica de una fuerza de rayado da como resultado una pérdida de volumen del sistema de revestimiento.

Con respecto a los filamentos inorgánicos en la capa de revestimiento intermedio, el material del que están hechas las partículas es uno más materiales de tipo cerámico o de fibra metálica que son inertes con respecto a otros componentes del sistema de acabado antiadherente y térmicamente estables a su temperatura de horneado eventual, que funde el fluoropolímero. Los filamentos inorgánicos son insolubles en agua de manera que por lo general son dispersables de manera uniforme típicamente pero no disueltos en el medio acuoso o orgánico en que es dispersado el fluoropolímero. Los filamentos inorgánicos tienen preferiblemente un diámetro de partícula medio (nominal) del orden de desde 0,5 a 3 µm, y una longitud media (nominal) del orden de desde 5 a 80 µm.

Los filamentos inorgánicos tienen una relación de aspecto de fibra de al menos 3,3. Con "relación de aspecto de fibra"

se quiere decir una relación de la longitud de fibra o dimensión (eje o longitud principal) de un filamento al diámetro de la dimensión menor (anchura). La relación de aspecto de fibra es un medio de cuantificar una forma de partícula, y puede ser utilizada para diferenciar la forma de la fibra del filamento de otras morfologías de partícula (por ejemplo, esferas, placas, o la forma irregular de las grandes partículas cerámicas descritas a continuación).

5 Los filamentos inorgánicos pueden estar caracterizados por su módulo elástico cuando es medido en gigapascales (GPa). Los ejemplos de filamentos inorgánicos con un módulo elástico elevado que son útiles para mejorar la resistencia al rayado en un sistema de acabado antiadherente incluyen óxidos inorgánicos, carburos, boruros y nitruros, metales tales como acero inoxidable, y combinaciones de los mismos. Los preferidos son los óxidos inorgánicos, nitruros, boruros y carburos de circonio, tántalo, titanio, tungsteno, boro, aluminio y berilio. Valores de módulos elásticos típicos para composiciones preferidas son: nitruro de silicio (310 GPa); acero inoxidable (180-200 GPa); alúmina (428 GPa); carburo de boro (483 GPa); carburo de silicio (480 GPa). Los filamentos inorgánicos pueden ser considerados también como óxidos, nitruros, boruros o carburos de un elemento metálico. Los filamentos inorgánicos pueden ser partículas de una sola cerámica o metal, o una mezcla de filamentos de diferentes cerámicas o metales. Un filamento inorgánico preferido es de SiC. Otro filamento inorgánico preferido es de Al_2O_3 .

15 Con respecto al fluoropolímero, la siguiente descripción se aplica a las composiciones de fluoropolímero que pueden estar presentes en las capas de imprimación, intermedia y superior. El fluoropolímero es una resina de fluorocarbono. El fluoropolímero puede no ser fluoropolímero que no se puede fabricar por fusión con una viscosidad de fluencia por fusión de al menos 1×10^7 Pa·s. Una realización es politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una viscosidad de fluencia por fusión de al menos 1×10^7 Pa·s a $380^\circ C$ con la mayor estabilidad al calor entre los fluoropolímeros. Tal PTFE que no se puede fabricar por fusión puede contener también una pequeña cantidad de modificador de comonomero que mejora la capacidad de formación de película durante el horneado (fusión), tal como perfluoro-olefina, en particular hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquil vinilo) éter, en particular en el que el grupo alquil contiene de 1 a 5 átomos de carbono, siendo preferido el perfluoro (propil vinil) éter (PPVE). La cantidad de tal modificador será insuficiente para conferir la posibilidad de fabricación por fusión al PTFE, siendo generalmente de no mayor de 0,5 % en moles. El PTFE, también por simplicidad, puede tener una única viscosidad de fluencia por fusión, usualmente al menos de 1×10^8 Pa·s, pero puede ser usada una mezcla de PTFE que tiene diferentes viscosidades de fusión para formar el componente antiadherente.

El fluoropolímero puede ser también fluoropolímero que se puede fabricar por fusión, ya sea combinado (mezclado) con el PTFE, o en lugar del mismo. Ejemplos de tales fluoropolímeros que se pueden fabricar por fusión 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 de TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, a una temperatura de fusión no mayor de $315^\circ C$. Los comonomeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados tales como perfluoro-olefinas que tienen de 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquil vinil éteres) (PAVE) en que el grupo alquil contiene de 1-5 átomos de carbono, especialmente de 1-3 átomos de carbono. Los comonomeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE), perfluoro (propil vinil éter) PPVE y perfluoro (vinil metil éter) (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero de TFE/HFP), PFA (copolímero de TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en que PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE en que el grupo alquil de PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno que se pueden fabricar por fusión no tiene importancia excepto que sea suficiente para ser formador de película y ser capaz de sostener una forma moldeada de modo que tenga integridad en la aplicación de la capa inferior. Típicamente, la viscosidad en fusión será al menos de 1×10^2 Pa·s y puede oscilar hasta aproximadamente $60-100 \times 10^3$ Pa·s como se ha determinado a $372^\circ C$ de acuerdo con ASTM D-1238.

45 Una composición de fluoropolímero preferida es una mezcla de fluoropolímero que no se puede fabricar por fusión que tiene por ejemplo una viscosidad de fluencia por fusión del orden de desde 1×10^7 a 1×10^{11} Pa·s y fluoropolímero que se puede fabricar por fusión que tiene por ejemplo una viscosidad del orden de desde 1×10^3 a 1×10^5 Pa·s.

La composición de fluoropolímero es seleccionada en las capas de imprimación y capa de revestimiento superior (es decir, las capas intermedia y superior) de modo que sea suficientemente compatible una con otra para conseguir adherencia entre capas en el horneado cuando el fluoropolímero está presente en capas adyacentes. La composición de fluoropolímero de cada capa individual puede ser una mezcla de uno o más fluoropolímeros. En algunas realizaciones, cada capa (es decir, imprimación, capa de revestimiento intermedio y capa de revestimiento superior) incluye una composición de fluoropolímero, mientras que en otras realizaciones, solamente una o dos de estas capas incluye una composición de fluoropolímero. En algunas realizaciones, la composición de fluoropolímero en dos, o incluso tres capas es la misma, mientras que en otras realizaciones, cada capa que tiene una composición de fluoropolímero tiene una composición de fluoropolímero diferente.

El componente de fluoropolímero está disponible generalmente de forma comercial como una dispersión del polímero en agua, que es la forma preferida para las composiciones de imprimación, capa de revestimiento intermedio y capa de revestimiento superior utilizadas en el presente invento para facilidad de aplicación y aceptabilidad medioambiental. Por

"dispersión" se entiende que las partículas de resina de fluoropolímero son coloidales de tamaño y dispersadas establemente en el medio acuoso, de manera que el asentamiento de las partículas no ocurre dentro del tiempo en que será utilizada la dispersión. Esto se consigue por el pequeño tamaño de las partículas del fluoropolímero, típicamente del orden de menos de 0,5 μm , y por el uso de tensioactivos en la dispersión acuosa por el fabricante de la dispersión.

5 Tales dispersiones pueden ser obtenidas directamente por el proceso conocido como polimerización por dispersión acuosa, opcionalmente seguido por concentración y/o otra adición del tensioactivo.

Otra forma líquida del fluoropolímero que ha de ser utilizada para formar cualquiera de las capas descritas antes en la dispersión del fluoropolímero en un líquido orgánico. Esto es particularmente útil cuando el fluoropolímero es micropolvo de PTFE, que es un PTFE de peso molecular bajo que tiene fluencia por fusión. El micropolvo de PTFE puede ser utilizado en forma de dispersión acuosa también. La dispersión acuosa del fluoropolímero antes descrita puede incluir líquido orgánico miscible.

10

Con respecto al componente de grandes partículas cerámicas, la cerámica de la que están hechas las partículas es uno o más materiales del tipo de relleno inorgánico, no metálico que son inertes con respecto a los otros componentes de la composición y térmicamente estables a su temperatura de horneado eventual, que funde el fluoropolímero. Las partículas cerámicas grandes son insolubles en agua de manera que son típicamente dispersables de forma uniforme pero no disueltas en el medio acuoso u orgánico en el que se dispersa el fluoropolímero. Las partículas cerámicas grandes tienen un tamaño de partícula medio de al menos 10 μm , pero no mayor de 50 μm .

15

Las partículas cerámicas grandes tienen preferiblemente una dureza Knoop de al menos 1200 y más preferiblemente de al menos 1500. La dureza Knoop es una escala para describir la resistencia de un material a la formación de muescas o al rayado. Las partículas cerámicas grandes imparten resistencia a la abrasión al revestimiento antiadherente desviando las fuerzas abrasivas aplicadas a la superficie del revestimiento.

20

Las partículas cerámicas grandes tienen una relación de aspecto mayor de 1,5, indicando alguna irregularidad en la forma, pero no mayor de 2,5, de modo que no sean similares a una placa. Por "relación de aspecto" de una partícula cerámica grande se entiende una relación del diámetro dimensión más largo (eje o longitud principal) de una partícula a la mayor distancia de la menor dimensión (altura) medida perpendicular al diámetro más largo de una partícula como se ha mostrado en la fig. 1 de la Patente Norteamericana N° 6,291,054. La relación de aspecto es un medio para cuantificar una forma de partícula.

25

Ejemplos de endurecedores de película de relleno inorgánico incluyen óxidos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos que tienen una dureza Knoop de al menos 1200. Los preferidos son óxidos, nitruros, boruros y carburos inorgánicos de circonio, tántalo, titanio, tungsteno, boro, aluminio y berilio. Son particularmente preferidos el carburo de silicio y el óxido de aluminio. Valores de dureza Knoop típicos para composiciones inorgánicas preferidas son: circonia (1200); nitruro de aluminio (1225); óxido de berilio (1300); nitruro de circonio (1510); boruro de circonio (1560); nitruro de titanio (1770); carburo de tántalo (1800); carburo de tungsteno (1880); alúmina (2025); carburo de circonio (2150); carburo de titanio (2470); carburo de silicio (2500); boruro de aluminio (2500); boruro de titanio (2850). La cerámica podría ser también considerada como un óxido, nitruro, boruro o carburo de un elemento metálico. Las partículas de cerámica grandes pueden ser partículas de una única cerámica o una mezcla de partículas de diferentes cerámicas. Una partícula cerámica grande preferida es de SiC. Otra partícula cerámica grande preferida es de Al_2O_3 .

30

35

Pueden estar presentes componentes adicionales en el acabado antiadherente utilizado en el presente invento. Por ejemplo, una o más capas pueden contener endurecedor de película inorgánico de tamaño de partícula pequeño, es decir endurecedor de película inorgánico que tiene un tamaño de partícula medio de menos de 5 μm , preferiblemente de menos de 3 μm y más preferiblemente de menos de 1 μm . La identidad del endurecedor de película inorgánico de tamaño de partícula pequeño puede ser la misma que para las partículas cerámicas grandes, excepto que las partículas grandes y pequeñas no tienen por qué tener la misma identidad de partícula. La presencia de pequeñas partículas de endurecedor de película inorgánico tiende a no aumentar la resistencia a la abrasión del revestimiento antiadherente obtenido a partir de la composición utilizada en el presente invento, pero aumenta la dureza del revestimiento y por ello puede mejorar además su resistencia al rayado.

40

45

El acabado antiadherente puede contener además un promotor de adhesión. Un promotor de adhesión es un material normalmente presente en la capa de imprimación para adherir la capa de imprimación al sustrato sin revestimiento, tal como de material metálico, vidrio o cerámico. Debido a su propiedad de no ser pegajoso el fluoropolímero en la capa de imprimación no se adhiere al sustrato sin revestimiento y no realiza así la función de promotor de adhesión. El fluoropolímero presente en las capas intermedia y superior no es tampoco un promotor de adhesión, a pesar de que este fluoropolímero adherirá una capa a una capa adyacente que contiene fluoropolímero durante el proceso de horneado, es decir proporcionar adhesión entre capas. Una pequeña cantidad de promotor de adhesión puede estar presente en la composición de capa de revestimiento intermedio utilizada en el presente invento para obtener adhesión entre capas cuando la capa de imprimación sobre la cual la composición de capa de revestimiento intermedio está revestida no contiene fluoropolímero. Como la presencia del promotor de adhesión en la capa formada a partir de tal composición tiende (a) a restar valor de la propiedad de no pegajosa de la superficie expuesta de tal capa y (b)

50

55

5 aumenta la dificultad en la aplicación por pulverización de la composición en la forma de una dispersión acuosa, la cantidad de promotor de adhesión debería ser tan pequeña como sea posible. Preferiblemente, la cantidad de promotor de adhesión presente en la composición, si está presente, no es mayor del 8 % en peso, más preferiblemente no mayor del 5 % en peso, basado en el peso del fluoropolímero en la capa de revestimiento intermedio. La composición puede estar también sustancialmente libre del promotor de adhesión, es decir que contiene menos del 2 % en peso, preferiblemente menos del 1,5 % en peso y más preferiblemente menos del 1 % en peso del promotor de adhesión, estando basados estos pesos en el peso del fluoropolímero en la composición.

10 El promotor de adhesión no contiene generalmente fluoruro. Típicamente los promotores de adhesión son los utilizados en las capas de imprimación, tal como sílice coloidal y/o polímeros térmicamente estables, típicamente llamados aglutinante polímeros. Mientras el aglutinante polímero no contiene generalmente fluoruro, se adhiere al fluoropolímero así como al sustrato al que se aplica la imprimación. En el presente caso, el promotor de adhesión promueve la adhesión entre capas, especialmente cuando la imprimación aunque contiene aglutinante polímero, no contiene fluoropolímero. Los aglutinantes polímeros preferidos son los que son solubles o solubilizados en agua o una mezcla de agua y disolvente orgánico para el aglutinante, cuyo disolvente es miscible con agua. Esta solubilidad ayuda a la mezcla del aglutinante con el componente de fluoropolímero en la forma de dispersión acuosa.

15 Un ejemplo de componente aglutinante es la sal de ácido poliámico, que se convierte a poliamidaimida (PAI) al cocerse la composición. Este aglutinante es preferido por qué en la forma completamente imidizada obtenida por horneado de la sal de ácido poliámico, este aglutinante tiene una temperatura de servicio continua mayor de 250° C. La sal de ácido poliámico está disponible generalmente como ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,1 cuando se mide como un 0,5 % en peso de solución de N,N dimetilacetamida a 30° C. Es disuelto en un agente coalescente tal como N-metilpirrolidona, y un agente reductor de viscosidad, tal como alcohol furfurilo y se hace reaccionar con amina terciaria, preferiblemente trietilamina, para formar la sal, que es soluble en agua, como se ha descrito en mayor detalle en la Patente Norteamericana N° 4,014,834 (Concannon). El medio de reacción resultante que contiene la sal de ácido poliámico puede ser a continuación mezclado con la dispersión acuosa de fluoropolímero, y debido a que el agente coalescente y el agente reductor de viscosidad son miscibles en agua, la mezcla produce una composición de revestimiento uniforme. La mezcla puede ser conseguida por simple mezcla de los líquidos juntos sin utilizar agitación en exceso de modo que se evite la coagulación de la dispersión acuosa de fluoropolímero. Ejemplos de otros aglutinantes adecuados para utilizar con el presente invento incluyen poliimida (PI), sulfuro de polifenileno (PPS), poliéter sulfona (PES), poliarileno-etercetona, polieterimida, y poli (1,4(2,6 dimetilefenil) óxido) comúnmente conocido como óxido de polifenileno (PPO). Todas estas resinas son térmicamente estables a una temperatura de al menos 140° C. La Polietersulfona es un polímero amorfo que tiene una temperatura de uso sostenido (estabilidad térmica) de hasta 190° C y una temperatura de transición a vidrio de 220° C. La poliamideimida es térmicamente estable a una temperatura de al menos 250° C y funde a temperaturas de al menos 290° C. El sulfuro de polifenileno funde a 285° C. Las poliarilener-etonas son térmicamente estables a temperaturas de al menos 250° C y funden a temperaturas de al menos 300° C.

20 25 30 35 Por simplicidad, puede ser usado solamente un aglutinante polímero para formar el componente promotor de adhesión, si está presente, de la capa de revestimiento intermedio. Sin embargo, se han considerado también múltiples aglutinantes polímeros para utilizar en este invento. Esto es particularmente cierto para el uso de aglutinante polímero en la capa de imprimación. Los aglutinantes polímeros preferidos son al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en PAI, PES, y PPS. Esta preferencia se aplica al aglutinante polímero utilizado en la imprimación y en la capa de revestimiento intermedio, si el promotor de adhesión está presente en la capa de revestimiento intermedio.

40 45 El revestimiento antiadherente del presente invento puede contener otros materiales de relleno que tienen un valor de dureza Knoop de menos de 1200 en una o más capas que constituyen el revestimiento antiadherente. Rellenos adicionales adecuados incluyen escamas de vidrio, perlas de vidrio, fibra de vidrio, silicato de aluminio o circonio, mica, escamas metálicas, fibra metálica, polvos de cerámica finos, dióxido de silicio, sulfato de bario, talco, etc., que podrían ser utilizados en las capas de imprimación, capa de revestimiento intermedio y/o capa de revestimiento superior. El revestimiento antiadherente puede contener también pigmento, cuya cantidad dependerá del color deseado y del pigmento particular que es utilizado.

50 55 Cada una de las capas del revestimiento antiadherente del presente invento puede ser aplicada secuencialmente al sustrato por medios convencionales, preferiblemente en la forma de un medio líquido, y más preferiblemente en que el líquido del medio comprende agua y en que la composición que es aplicada al sustrato es una dispersión acuosa. La imprimación puede ser cualquiera de las imprimaciones descritas en la técnica anterior, que contiene típicamente un promotor de adhesión, tal como se ha descrito antes y fluoropolímero como los ingredientes esenciales. Se pueden utilizar múltiples aglutinantes polímeros en la imprimación, especialmente cuando se desean ciertas propiedades de uso final, tal como flexibilidad, dureza o protección contra la corrosión. Combinaciones comunes incluyen PAI/PES, PAI/PPS, PAI/PPS/PES, PES/PPS. El promotor de adhesión en la imprimación puede incluir también una combinación de diferentes promotores de adhesión, por ejemplo sílice coloidal y aglutinante polímero.

La imprimación contiene promotor de adhesión y los promotores de adhesión descritos antes que están siendo

posiblemente utilizados en la capa de revestimiento intermedio pueden ser utilizados en la imprimación. Los promotores de adhesión preferidos utilizados en la imprimación incluyen al menos uno de entre PAI, PES y PPS. Las partículas cerámicas grandes (tamaño medio de al menos 10 μm) utilizadas en la capa de imprimación están presentes en una cantidad efectiva para aumentar la resistencia a la abrasión del revestimiento antiadherente. Típicamente, esto requerirá la presencia de al menos el 3 % en peso de las partículas de cerámica grandes en la capa de imprimación, basándose en el peso total de la capa de imprimación (base de sólidos en seco). La capa de imprimación puede contener también hasta el 60 % en peso de partículas de cerámica grandes, basado en el peso de la capa de imprimación (base de sólidos en seco). La capa de imprimación puede contener también endurecedor de película inorgánico que tiene un tamaño de partícula medio de menos de 5 μm como se ha descrito antes. El uso de fluoropolímero en la capa de imprimación es preferido, pero no es necesario para la práctica del presente invento. Así, la imprimación puede estar sustancialmente libre de fluoropolímero es decir, contendrá menos del 10 % en peso de fluoropolímero, preferiblemente menos del 5 % en peso de fluoropolímero, basado en el peso de sólidos en la composición de la capa de imprimación. La referencia a pesos de sólidos aquí se refiere al peso después de horneado.

Generalmente, el fluoropolímero comprenderá de 10-45 % en peso de la capa de imprimación, cuando esté presente en la capa de imprimación, al menos el 70 % en peso de la capa de revestimiento intermedio, y al menos el 90 % en peso de la capa de revestimiento superior. Todos estos porcentajes de peso están basados en sólidos.

En una realización, una composición de revestimiento líquido para la capa de revestimiento intermedio puede incluir una composición de fluoropolímero, un aglutinante polímero, y filamentos inorgánicos. La cantidad de filamentos inorgánicos en la composición de revestimiento puede ser seleccionada para optimizar el rendimiento de la resistencia al rayado del acabado antiadherente. En algunas realizaciones, una pequeña cantidad de filamentos inorgánicos puede ser suficiente para impartir una resistencia mejorada al rayado del sistema de acabado antiadherente, mientras en otras realizaciones pueden ser utilizados más filamentos inorgánicos. Una cantidad óptima de filamentos inorgánicos para utilizar en un sistema de acabado antiadherente puede depender también de las dimensiones físicas de los filamentos. Puede alcanzarse un límite en el que la adición de filamentos inorgánicos a la composición de revestimiento líquido puede afectar de forma adversa a las propiedades reológicas de la composición de revestimiento líquido, y en algunos casos hacer que la composición de revestimiento líquido forme un gel. En el caso de una composición gelificada, la aplicación de la composición para formar un revestimiento uniforme puede resultar difícil utilizando métodos de revestimiento líquido bien conocidos. La composición de revestimiento líquido contiene desde más del 0 al 40 % en peso de filamentos inorgánicos.

Los métodos de aplicación más convenientes para formar cada capa son aplicaciones por pulverización y con rodillo, dependiendo del sustrato que es revestido con la imprimación. Otros métodos de revestimiento bien conocidos incluyendo revestimiento por inmersión y en serpentín son adecuados. La capa de revestimiento intermedio puede ser aplicada por métodos convencionales sobre la capa de imprimación antes de su secado. Sin embargo, cuando las composiciones de imprimación y capa de revestimiento intermedio son dispersiones acuosas, la composición de capa de revestimiento intermedio puede ser aplicada a la capa de imprimación preferiblemente después del secado al tacto. Lo mismo es válido para la aplicación de la capa de revestimiento superior a la capa de revestimiento intermedio. La composición de la capa de revestimiento superior puede ser cualquiera de las composiciones de fluoropolímero de capa de revestimiento superior publicadas. Cuando la capa de imprimación es hecha aplicando la composición de imprimación desde un disolvente orgánico, y la capa de revestimiento intermedio es aplicada desde un medio acuoso, la capa de imprimación debe ser secada de manera que todo el disolvente incompatible con agua sea eliminado antes de la aplicación de la capa de revestimiento intermedio. Las propiedades de adhesión de la imprimación al sustrato y la adhesión entre capas se manifestarán por sí mismas al secar y cocer la capa de revestimiento intermedio junto con el secado y el horneado de la imprimación y la capa de revestimiento superior para formar el acabado antiadherente sobre el sustrato.

La estructura en capas compuesta resultante puede ser cocida hundir todos los revestimientos al mismo tiempo para formar un acabado antiadherente sobre el sustrato. Cuando el fluoropolímero es PTFE, se prefiere una rápida horneado a temperatura elevada, por ejemplo, durante cinco minutos a una temperatura que empieza 800°F (427° C) y que aumenta a 815° F (435° C). Cuando el fluoropolímero en la imprimación o en la capa de revestimiento intermedio es una mezcla de PTFE y FEP, por ejemplo 50 - 70 % en peso de PTFE y 50 - 30 % en peso de FEP, la temperatura de horneado puede ser reducida a 780° F (415° C), aumentando a 800° F (427° C) en tres minutos (tiempo de horneado total).

El sustrato recubierto resultante tienen preferiblemente una capa de imprimación que no es mayor de 0,8 mils. (20 μm) de grosor, más preferiblemente de 0.4 a 0.8 mils. (10 -20 μm) de grosor. Preferiblemente, la capa de revestimiento intermedio es más gruesa que la capa de imprimación y más preferiblemente es al menos un 50% más gruesa. Preferiblemente, la capa de revestimiento intermedio es de 0.6 a 1.2 mils. (15 -30 μm) y la capa de revestimiento superior es de 0.2 a 0.5 mils. (5 -12 μm) de grosor. El grosor de las capas que contienen partículas de cerámica grandes es medido por el principio de corrientes de Eddy o corrientes parásitas (ASTM B244) después del horneado. Los valores de la corriente de Eddy reflejan una media de valores a través del sustrato que incluye la altura de las

partículas grandes y la profundidad de los valles entre partículas. Este método es descrito además bajo Métodos de Ensayo tal y como es aplicado al desarrollo de las capas de revestimiento sobre un sustrato en la formación del revestimiento antiadherente. El grosor de la capa de imprimación puede ser medido también sobre el revestimiento antiadherente cocido seccionando el sustrato revestido, por ejemplo, una sartén, y midiendo el grosor a partir de una micrografía obtenida procedente de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Utilizando un SEM, puede hacerse una distinción entre la altura de las partículas grandes y la profundidad del valle entre partículas. Los valores del SEM que informan del grosor de la imprimación en el valle entre partículas son de aproximadamente el 50% de los valores de corriente de Eddy notificados.

El sustrato utilizado en el presente invento puede ser un metal o cerámica, ejemplos de los cuales incluyen aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, cristal, y pirocerámica. Estos materiales pueden formar el sustrato entero o en el caso de materiales compuestos, sólo la superficie del sustrato. El sustrato puede ser liso, es decir que tiene un perfil de superficie de menos de 50 micropulgadas (1,25 μm) cuando es medido mediante por un medidor de superficies modelo RT 60 fabricado por Alpa Co. De Milán, Italia, y necesita estar limpio. Para pirocerámica y algún vidrio, se han obtenido resultados mejorados por la activación de la superficie del sustrato como por un ligero grabado químico, que no es visible a simple vista, es decir, la superficie es aún lisa. El sustrato puede ser también tratado químicamente con un agente de adhesión tal como una capa por pulverización de sal de ácido poliámico, tal como se ha descrito en la Patente Norteamericana N° 5,079,073 de Tannenbaum.

Los productos que tienen acabados antiadherentes del presente invento incluyen baterías de cocina, fuentes de horno, olla para cocer arroz e inserciones de los mismos, cazos de agua, placas de suelas de planchas, transportadores, rampas, superficies de rodillo, cuchillas de corte.

MÉTODOS DE ENSAYO

Ensayo de Abrasión Mecánico "Tiger Paw" (Ensayo de Abrasión de MTP)

Un sustrato revestido es evaluado en cuanto a resistencia a la abrasión haciendo girar continuamente tres puntas de bolígrafo pesadas sobre la superficie del sustrato revestido mientras el sustrato es calentado y hecho oscilar hacia atrás y hacia adelante sobre una tabla agitadora. El equipamiento de prueba utilizado para realizar la Prueba de Abrasión está mostrado y descrito en las figs. 1, 2 y 3 de la Patente Norteamericana N° 6,761,964.

En funcionamiento, una sartén de ensayo con un sustrato de aluminio revestido es lavada en detergente suave para eliminar cualquier suciedad o aceite. La sartén de ensayo es colocada sobre una placa caliente con la ayuda de un vástago de centrado extraíble instalado temporalmente en un árbol de accionamiento central. El vástago de centrado acciona una línea de plomo para la colocación de la sartén sobre una superficie de la placa caliente después de que el vástago de centrado ha sido retirado. La sartén de ensayo es sometida a la acción de una cabeza de "tiger paw". Una cabeza de "tiger paw" es un disco con canales para alojar tres recambios de bolígrafo que están libres de daños antes de usarlos. Para cada ensayo, se instalan tres nuevo recambios de bolígrafo en los canales de la cabeza de "tiger paw" de manera que cada recambio se extiende hacia abajo 3/4 de pulgada (1,9 cm) desde la parte inferior de un disco giratorio. La cabeza de "tiger paw" está sujeta a un árbol flotante que se extiende hacia abajo desde la unidad de disco sujeta al árbol de accionamiento. El peso de la cabeza de "tiger paw" y el árbol flotante es regulado. En el equipamiento ilustrado en la Patente Norteamericana N° 6,761,964 el peso es aproximadamente de 400 g. El peso combinado del árbol flotante y las arandelas (todo aproximadamente 115 g), la cabeza de "tiger paw" (aproximadamente 279 g), y las puntas de bolígrafo (aproximadamente 10 g) hacen un total de 404 g. El peso de contrapeso también totaliza aproximadamente 400 g.

La placa caliente es encendida y el sustrato de ensayo (sartén de ensayo) es calentado a una temperatura de 400° F \pm 10° F (200° C \pm 6° C). Cuando la sartén alcanza la temperatura de ensayo como se ha determinado por la medición de temperatura por infrarrojos sobre la superficie del sustrato, los recambios del bolígrafo son hechos descender sobre la sartén y el equipamiento es activado para comenzar la oscilación de la tabla agitadora y la rotación de la cabeza de "tiger paw". De este modo, el equipamiento de ensayo hace girar los bolígrafos contra la superficie del sustrato revestido y alrededor de ella. La velocidad de la rotación de la cabeza de "tiger paw" es controlada a 30 revoluciones por minuto. La velocidad de la tabla agitadora es controlada para 30 oscilaciones por minuto hacia atrás y hacia adelante. Un contador registra el número de ciclos completados. Un temporizador hace la cuenta atrás cada periodo de 15 minutos de la rotación de "tiger paw" en una dirección particular. Los datos son registrados en intervalos de 15 minutos. La rotación de la cabeza de "tiger paw" es invertida después de cada periodo de 15 minutos. Periódicamente las puntas de recambio de bolígrafo son inspeccionadas para acumulación de revestimiento. El revestimiento acumulado es eliminado cuando sea necesario.

El fallo de revestimiento sobre el sustrato (sartén de ensayo) es vigilado observando los trayectos en forma oval que evolucionan cuando los puntos de los recambios de bolígrafo penetran a través del revestimiento para alcanzar el sustrato metálico desnudo. Calentando el sustrato, se acelera el tiempo hasta el fallo. Así, cuanto más largo es el tiempo hasta el fallo, mejor es la durabilidad del revestimiento antiadherente.

Al final de cada ciclo de 15 minutos, la sartén es evaluada de acuerdo con las siguientes clasificaciones numéricas MTP:

- 10 - Sartén Nueva
- 9 - Ranuras en el revestimiento
- 5 8 - Primera muesca en el metal (para sustratos lisos) Aspereza de la superficie (para sustrato chorreado con arenilla)
- 7 - Líneas en el metal (fuera y/o dentro)
- 6 - Comienzo del ovalado exterior
- 5 - Óvalado completo

Ensayo de Rayado de Utensilio Mecánico (MUST)

10 El propósito del MUST es cuantificar el corte y la resistencia al rayado de un revestimiento de PTFE reforzado.

En el ensayo, el revestimiento es aplicado en un recipiente, sartén, olla, placa de cocción, etc., cualquiera hecho bien de acero inoxidable o bien de aluminio. La superficie del revestimiento es rayada repetidamente con un estilete (por ejemplo, una recarga de bolígrafo) en un trayecto lineal hasta que el sustrato es alcanzado, indicando el punto final del ensayo. El número de ciclos hasta el punto final es contado y utilizado para evaluar la resistencia al rayado. Por consiguiente, cuanto más duro y más resistente es un revestimiento al rayado, mayor será el número de ciclos.

15 Una máquina SBAR modificada es utilizada para realizar el ensayo MUST reemplazando el elemento abrasivo con una cabeza de rayado que sostiene el estilete. Esta cabeza de rayado puede ser una recarga de bolígrafo Paper Mate 91534 con una bola de carburo de tungsteno de 1,0 mm; como es recomendado por la British Standard Specification para Baterías de Cocina BS 7069:1988. La barra tiene un peso de 630 g y puede ser cargada además para aumentar la severidad del ensayo o descargada para disminuir la severidad si el ensayo es demasiado severo. La temperatura del recipiente es ajustada a 200° C ajustando la potencia de una placa caliente utilizada para calentar el recipiente. En estos Ejemplos, la barra es utilizada sin carga adicional. El MUST es realizado cinco veces en cada sartén de ensayo, y se utiliza una nueva recarga de bolígrafo para cada ensayo de rayado. Los rayados o arañazos son hechos en el centro de la sartén con una separación de 1 cm entre cada ensayo. Así, para una sartén de 24 cm los cuatro ensayos pueden ser a 10,0 cm, 11,0 cm, 12,0 cm, 13,0 cm y 14,0 cm desde un lado del borde de la sartén.

Espesor de Película en Seco (DFT)

El espesor de revestimiento conocido es medido con un instrumento de grosor de película, por ejemplo, un Fisherscope, basado en el principio de las corrientes de Eddy (ASTM B244). Debido a la presencia de partículas grandes en los revestimientos, la determinación del grosor es hecha en cupones situados en la sartén de ensayo. Para preparar los cupones se une un cupón a la sartén de ensayo y dos puntos adyacentes son grabados antes de cualquier aplicación del revestimiento. La imprimación es aplicada y una cinta es retirada para exponer el sustrato de metal desnudo de la sartén de ensayo sobre la cual es situado un segundo cupón. La capa de revestimiento intermedio es aplicada subsiguientemente y la segunda cinta es retirada para exponer una vez más el sustrato de metal desnudo sobre el que es aplicado un tercer cupón. La medición del primer cupón proporciona el grosor total de las tres capas de revestimiento - imprimación, capa de revestimiento intermedio y capa de revestimiento superior. La medición del segundo cupón proporciona el grosor de la capa de revestimiento intermedio y de la capa de revestimiento superior. La medición del tercer cupón proporciona el grosor de la capa de revestimiento superior. Los valores individuales para el grosor de la imprimación y el grosor de la capa de revestimiento intermedio son calculados a partir de la diferencia de grosor de los tres cupones. El grosor de la imprimación es determinado restando el valor del grosor del segundo cupón del primer cupón. El grosor de la capa de revestimiento intermedio es determinado restando el grosor del tercer cupón del segundo cupón.

Fluoropolímero

45 Dispersión PTFE: la dispersión de fluoropolímero PTFE de DuPont con un contenido de sólidos de desde 59 a 61 % en peso y RDPS desde 200 a 240 manómetros. El grado de dispersión del fluoropolímero PTFE 30 está disponible en DuPont Company, Wilmington, DE.

Dispersión FEP: la dispersión de fluoropolímero TFE/HFP con un contenido de sólidos de desde el 54,5 al 56,5 % en peso y RDPS de desde 160 a 200 manómetros, teniendo la resina un contenido en HFP de desde el 9,3 a 12,4 % en peso y un caudal de fusión de 11,8-21,3 g/10 min. medido a 372° C por el método de ASTM D-1238 modificado como se ha descrito en la Patente Norteamericana N° 4,380,618.

50 Dispersión PFA: la dispersión de fluoropolímero PFA de DuPont con un contenido de sólidos de desde el 58 al 62 % en

peso y RDPS desde 180 a 220 manómetros, teniendo la resina un contenido en PPVE de desde el 2,9 a 3,6 % en peso y un caudal de fusión de 1-3 g/10 min. medido a 372° C por el método de ASTM D-1238 modificado como se ha descrito en la Patente Norteamericana N° 4,380,618. El grado de dispersión de fluoropolímero PFA 335 está disponible en DuPont Company, Wilmington, DE.

5 Aglutinante Polímero

PAI es Torlon® AI-10 poli(amida-imida) (polímeros de Solvay Advanced), una resina sólida (que puede ser invertida a sal poliámica) que contiene de 3-5% de NMP residual.

10 La sal de ácido poliámico está disponible generalmente como ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de al menos 0,1 cuando es medido como un 0,5 % en peso de solución en N,N-dimetilacetamida a 30° C. Es disuelto en un agente coalescente tal como N-metil pirrolidona, y un agente reductor de viscosidad, tal como alcohol de furfurilo y hecho reaccionar con amina terciaria, preferiblemente trietilamina para formar la sal que es soluble en agua, como se ha descrito en mayor detalle en la Patente Norteamericana N° 4,014,834 (Concannon).

Carburo de Silicio (partículas de cerámica grandes)

15 Las partículas de carburo de silicio son suministradas por Elektroschmeltzwerk Kempten GmbH (ESK), Munich, Alemania.

P 600 = 21,6 ± 1,5 µm tamaño de partícula media d_{50}

P 400 = 31,4 ± 1,5 µm tamaño de partícula media d_{50}

P 320 = 43,1 ± 1,5 µm tamaño de partícula media d_{50}

20 El tamaño de partícula medio es medido por sedimentación utilizando FEPA-Standard-43-GB 1984R 1993 resp. ISO 6334 de acuerdo con la información proporcionada por el suministrador.

Carburo de Silicio (filamentos inorgánicos)

Filamentos de carburo de silicio, en fase beta (cúbica), 99% (base de metales) son suministrados por Alfa Aesar (Johnson Matthey Co., Wars Hill, MA).

Diámetro – típico 1-3 µm (nominal)

25 Longitud – típica 5-60 µm (nominal)

Óxido de Aluminio

Los óxidos de aluminio (pequeñas partículas) son suministrados por Aluminium Corporation of America – Grade SG-A-16 con un tamaño medio de partícula de 0,35-0,50 µm.

EJEMPLOS

30 Ejemplo1

35 El ejemplo 1 demuestra que se obtiene una mejora inesperada en la resistencia al rayado en un sistema de acabado antiadherente de 3 capas con la combinación de grandes partículas cerámicas en la capa de imprimación y filamentos inorgánicos en la capa de revestimiento intermedio. La combinación de la resistencia al rayado mejorada y el buen rendimiento de la resistencia a la abrasión es mayor de lo esperado basándose en las contribuciones individuales de cada componente.

40 Un sistema antiadherente de 3 capas representativo del invento es pulverizado sobre sartenes de ensayo de aluminio liso que ha sido tratado lavando para eliminar la grasa, pero no ha sido mecánicamente hecho áspero. Las composiciones de dispersión acuosa de las capas de imprimación, capa de revestimiento intermedio y capa de revestimiento superior están recogidas en las Tablas 1, 2 y 3 respectivamente. La capa de imprimación es pulverizada y secada. La capa de revestimiento intermedio es pulverizada sobre la capa de imprimación secada mientras que la capa de revestimiento superior es aplicada húmeda sobre la capa de revestimiento intermedio húmeda. El sistema de 3 capas es curado por horneado a 430°C. El grosor de película seca (DFT) típico de la capa de imprimación oscila desde aproximadamente 10 a 20 µm, el DFT de la capa de revestimiento intermedio es de aproximadamente 20 µm mientras que el grosor de la capa de revestimiento superior es del orden de desde aproximadamente 5 a 12 µm.

TABLA 1

Composición líquida de Imprimación		
Ingredientes	P I (g)	P II (g)
Agua	39.53	39.53
Alcohol de furfurilo	2.63	2.63
Tensioactivo no iónico alquiletoxi	0.14	0.14
Óxido de Aluminio (40% dispersión de sólidos)	16.79	16.79
Pigmento negro de carbono (27,0% dispersión de sólidos)	0.73	0.73
Pigmento azul ultramarino (52,3% dispersión de sólidos)	1.41	1.41
PAI (28,2% dispersión de sólidos)	17.35	17.35
PTFE (60,0% dispersión de sólidos)	4.88	4.88
FEP (55% sólidos en dispersión acuosa)	3.56	3.56
Polisilicato Ludox AM (30% dispersión de sólidos)	2.63	2.63
SiC P600	6.80	0
SiC P320	3.40	0
Tensioactivo Surfynol 440	0.15	0.15

TABLA 2

Composición líquida de capa de revestimiento intermedio		
Ingredientes	M I (g)	M II (g)
PTFE (60,0% dispersión de sólidos)	51.80	51.80
Agua	7.6	7.6
Mica Iriodin 153 de MERCK	0.63	0.63
Óxido de Aluminio (40% dispersión de sólidos)	5.19	5.19
Pigmento azul ultramarino (53,3% dispersión de sólidos)	0.44	0.44
Pigmento negro de carbono (27,0% dispersión de sólidos)	4.71	4.71
Resina acrílica (40% dispersión de sólidos))	13.49	13.49
Trietanolamina	5.63	5.63
Octoato de cerio	0.55	0.55
Ácido oleico	1.15	1.15
Butilcarbitol	1.46	1.46
Hidrocarburo Solvesso 100	1.82	1.82
Filamentos SiC	2.12	0
PAI (28,2% dispersión de sólidos)	3.41	3.41

TABLA 3

Composición líquida de capa de revestimiento superior	
Ingredientes	(g)
PTFE (60.0% dispersión de sólidos)	63.51
Agua	8.93
PFA (60.0% dispersión de sólidos)	3.34
Mica Iriodin 153 de MERCK	0.40
Octoato de cerio	0.59
Ácido oleico	1.25
Butilcarbitol	1.57
Trietanolamina	6.04
Hidrocarburo Solvesso 100	1.97
Resina acrílica (40% dispersión de sólidos)	12.40

5 Cuatro diferentes sistemas de acabado antiadherente de 3 capas son hechos utilizando la combinación de imprimaciones, con (P-I) y sin (P-II) partículas de cerámica grandes, y las capas intermedias con (M-I) y sin (M-II) filamentos inorgánicos. La capa de revestimiento superior es la misma en todos los casos. Todos los artículos están ensayados en MUST. La composición de película seca de la capa de revestimiento intermedio MI que contiene filamentos de carburo de silicio está recogida en la Tabla 4

TABLA 4

Composición seca de capa de revestimiento intermedio M-I	
Ingredientes	Porcentaje en peso
PTFE	81.43
Mica iroidina 153 de MERCK	1.57
Óxido de aluminio	5.15
Pigmento azul ultramarino	0.56
Pigmento negro de carbono	3.66
Filamentos SiC	5.24
PAI	2.39
Total	100

10 La Tabla 5 muestra un resumen de resultados para los cuatro sistemas diferentes (A-D). Todas las muestras fueron pulverizadas en condiciones pilares y mostraron valores de DFT comparables. Los resultados son normalizados a un DFT total de 40 micras para los sistemas de revestimiento de 3 capas.

TABLA 5

Sistema de revestimiento	Imprimación	Capa de revestimiento intermedio	Ciclos MUST	CLASIFICACIÓN MTP (180 minutos)
A	P-II	M-II	59	5
B	P-I	M-I	56	5
C	P-I	M-I	66	9
D	P-I	M-I	79	9

El sistema de revestimiento A no tiene partículas de carburo de silicio en la imprimación ni filamentos de carburo de silicio en la capa de revestimiento intermedio. En la prueba de resistencia al rayado MUST, tardó 59 ciclos, y la resistencia a la abrasión MTP es 5 después de un ensayo de 180 minutos. La adición de carburo de silicio sólo a la capa de revestimiento intermedio (sistema B) no impactó significativamente sobre el rendimiento o bien bajo resistencia al rayado o bien bajo la resistencia a la abrasión. Por otro lado, la adición de partículas de carburo de silicio en la imprimación mejorar tanto el rendimiento al rayado como a la abrasión (sistema C), donde el sistema de revestimiento muestra alguna mejora en el ensayo al rayado, resistiendo 66 ciclos bajo MUST, y una mejora significativa en el ensayo de abrasión, con una clasificación MTP de 9.

El sistema D contiene partículas de carburo de silicio, en la imprimación y filamentos de carburo de silicio en la capa de revestimiento intermedio. La combinación de estos dos factores da como resultado una mejora significativa del rendimiento de la resistencia al rayado a 79 ciclos bajo MUST, junto con una fuerte mejora en resistencia a la abrasión (clasificación MTP de 9). Esta mejora en la resistencia al rayado no había sido predicha a partir de las contribuciones separadas de filamentos inorgánicos en la capa de revestimiento intermedio (sistema B) y partículas de cerámica grandes en la imprimación (sistema C). Aunque no existe limitación en teoría, los inventores creen que hay una interacción entre partículas en la imprimación y los filamentos en la capa de revestimiento intermedio que da como resultado en la mejora de la propiedad de resistencia al rayado del revestimiento. Esta mejora puede ser explicada por la estructura de revestimiento obtenida. Las partículas grandes en la imprimación son fuertemente ancladas al sustrato por la capa de imprimación mientras los filamentos en la capa de revestimiento intermedio forman una red que rodea las partículas grandes. Cuando un útil de rayado es utilizado contra la superficie del revestimiento del sistema de acabado de 3 capas, la fuerza de rayado es distribuida por los filamentos en múltiples, componentes de menor fuerza que son a continuación transmitidos a las partículas grandes y por lo tanto al sustrato. Consecuentemente, la estructura de revestimiento es capaz de disipar de forma efectiva la fuerza en la matriz de revestimiento, reduciendo el daño superficial que ocurriría si la fuerza no fuera disipada.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 demuestra el cambio en la resistencia al rayado de un sistema de acabado antiadherente de 3 capas cuando se varía la cantidad de filamentos inorgánicos incluidos en la capa de revestimiento intermedio.

Un sistema antiadherente de 3 capas representativo del invento es pulverizado sobre sartenes de ensayo de aluminio liso que han sido tratadas lavando para eliminar la grasa, pero no ha sido mecánicamente hechas ásperas. La composición de dispersión acuosa de la imprimación (P-III) está recogida en la Tabla 6. En este caso, son utilizados tres tamaños de partícula diferentes de carburo de silicio. Se prepararon cinco capas intermedias diferentes basadas en la formulación recogida en la Tabla 2 y cambiando el contenido de filamentos de carburo de silicio en un orden del 0 al 20 % en peso del peso total de la formulación húmeda. La capa de imprimación es pulverizada y secada. La capa de revestimiento intermedio es pulverizada sobre la imprimación secada mientras la capa de revestimiento superior es aplicada húmeda sobre la capa de revestimiento intermedio húmeda. El sistema de 3 capas es curado por horneado a 430° C. Típicamente el grosor de película seca (DFT) de la capa de imprimación oscila desde aproximadamente 10 a 20 µm, el DFT de la capa de revestimiento intermedio es de aproximadamente 20 µm mientras el grosor de la capa de revestimiento superior oscila desde aproximadamente 5 a 12 µm.

TABLA 6

Composición de imprimación P-III	
Ingredientes	Porcentaje de peso
Agua	39.53
Alcohol de furfurilo	2.63
Tensioactivo no iónico alquiletoxi	0.14
Óxido de aluminio (40% de dispersión de sólidos)	16.79
Pigmento negro de carbono (27,0% de dispersión de sólidos)	0.73
Pigmento azul ultramarino (52,3% de dispersión de sólidos)	1.41
PAI (28.2% de dispersión de sólidos)	17.35
PTFE (60.0% de dispersión de sólidos)	4.88
FEP (55% de sólidos en dispersión acuosa)	3.56
Polisilicato Ludox AM (30% de dispersión de sólidos)	2.63
SiC P600	3.40
SiC P400	3.40
SiC P320	3.40
Tensioactivo Surfynol 440	0.15
Total	100

5 El ensayo MUST (por ejemplo que muestra resistencia al rayado) es aplicado a muestras de sartén de ensayo
 revestidas que son pulverizadas en condiciones similares y muestran valores de DFT comparables. Para sistemas de
 revestimiento que tienen más del 0 a menos del 40 % en peso de filamentos SiC (en el peso de la composición líquida
 total de la capa de revestimiento intermedio), el rendimiento del ciclo MUST demuestra una mejora en la resistencia al
 rayado. Es preferible que los sistemas de revestimiento tengan mayor del 0 a menos del 20 % en peso de filamentos
 de SiC; más preferiblemente, de 1 al 15 % en peso de filamentos SiC; aún más preferiblemente del 2,5 al 10 % en peso
 de filamentos de SiC para rendimiento de ciclo MUST mejorado. Es más preferible para los sistemas de revestimiento
 10 tengan del 3 al 7 % en peso de filamentos de SiC para el rendimiento de ciclo MUST más mejorado (es decir
 resistencia óptima al rayado).

Así, por ejemplo un sistema de acabado antiadherente de 3 capas, se cree que se conseguirá una resistencia óptima al
 rayado cuando la capa de revestimiento intermedio contenga del orden de aproximadamente de 3 a 7 % en peso de
 filamentos de SiC en la composición líquida. Puede esperarse que para un sistema particular de acabado
 15 antiadherente, la resistencia al rayado puede ser optimizada ajustando el contenido de filamentos inorgánicos de la
 capa de revestimiento intermedio basándose en el tamaño y carga de las partículas de cerámica grandes en la
 imprimación se cree así que un rango óptimo de filamentos inorgánicos en la capa de revestimiento intermedio variará
 dependiendo de la composición de la imprimación así como de la morfología tanto de los filamentos inorgánicos como
 de las partículas de cerámica grandes.

20

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende un acabado antiadherente resistente al rayado adherido a un sustrato, en el que el acabado antiadherente resistente al rayado comprende una capa de imprimación, una capa de revestimiento intermedio, y una capa de revestimiento superior, en que:
- 5 la capa de imprimación está adherida al sustrato y comprende (i) un primer aglutinante polímero seleccionado de uno o más de la sal de ácido poliámico, poliamideimida (PAI), poliimida (PI), sulfuro de polifenileno (PPS), poliéter sulfona (PES), poliarileno-etercetona, polieterimida, y óxido de polifenileno (PPO), y (ii) partículas de cerámica grandes que tienen un tamaño de partícula medio del orden de 10 a 50 μm y una relación de aspecto mayor de 1,5 pero no mayor de 2,5;
- 10 la capa de revestimiento intermedio comprende una primera composición de fluoropolímero y filamentos inorgánicos que tienen una relación de aspecto de fibra de al menos 3,3; y
- la capa de revestimiento superior comprende una segunda composición de fluoropolímero.
2. El artículo según la reivindicación 1, en el que los filamentos inorgánicos comprenden carburo de silicio.
3. El artículo según la reivindicación 1, en el que los filamentos inorgánicos tienen un diámetro del orden de desde 0,45 a 3 μm .
- 15 4. El artículo según la reivindicación 1, en el que los filamentos inorgánicos tienen una longitud del orden de desde 5 a 80 μm .
5. El artículo según la reivindicación 1, en el que una composición de la capa de revestimiento intermedio comprende filamentos inorgánicos del orden de desde mayor del 0 al 55% en peso en una película seca.
- 20 6. El artículo según la reivindicación 1, en el que las partículas de cerámica grandes comprenden carburo de silicio.
- 7.- El artículo de la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento intermedio comprende además un segundo aglutinante polímero.
8. El artículo de la reivindicación 7, en el que una composición de la capa de revestimiento intermedio comprende el segundo aglutinante polímero del orden de desde el 1 al 20% en peso en una película seca.
- 25 9. El artículo de la reivindicación 7, en el que el segundo aglutinante polímero comprende poliamida imida.
10. El artículo de la reivindicación 1, en el que la capa de imprimación comprende además una tercera composición de fluoropolímero.