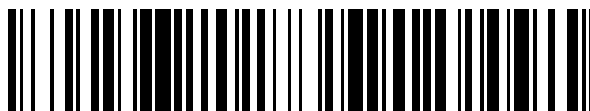


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 671**

51 Int. Cl.:

C09D 183/08 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2007 E 07356034 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 1835002**

54 Título: **Composición de recubrimiento cerámico antiadherente y procedimiento**

30 Prioridad:

14.03.2006 US 782015 P
20.04.2006 US 793504 P
14.07.2006 US 457503
16.10.2006 CN 200610136010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2014

73 Titular/es:

CERASOL HONG KONG LIMITED (33.3%)
Unit A1, 2/F, Lee On Industrial Building, 70 Hung
To Road, Kwun Tong
Hong Kong, HK;
BRÖCKER DEVELOPMENT B.V. (33.3%) y
KIM, SANG MOK (33.3%)

72 Inventor/es:

JEON, BONG YEOL y
KIM, SANG MOK,

74 Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Sonia

ES 2 510 671 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

Composición de recubrimiento cerámico antiadherente y procedimiento

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION**CAMPO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento cerámico antiadherente y a procedimientos de preparación de las mismas, y de recubrimiento de utensilios o baterías de cocina hechas de acero inoxidable, aluminio, aleación de aluminio, hierro colado o acero.

TÉCNICA ANTERIOR

15 Se ha dirigido un esfuerzo considerable a producir un recubrimiento eficaz, antiadherente y no humectante sobre un sustrato que constituye la superficie de baterías de cocina para preparar alimentos. El término "antiadherente" significa una superficie que resiste a la adherencia de sustancias, tales como aceites, grasas u otros productos alimenticios. Esta propiedad permite la fácil limpieza de las fuentes en las que las comidas se preparan calentando. El término "no humectante" indica una superficie que repele líquidos tales como el agua. La propiedad se demuestra por un gran ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie sobre la que descansa la gota. Un ángulo de avance de al menos 90° se considera representativo de una superficie no humectable.

25 Los artículos no humectantes antiadherentes se producen comúnmente recubriendo superficies de artículos con una capa de politetrafluoroetileno (PTFE). Por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 4.683.168 (Hares y col.) describe un procedimiento de recubrimiento de vidrio o artículos de vidrio-cerámica con una capa tal para producir utensilios de cocina antiadherentes. Sin embargo, los recubrimientos de PTFE presentan la desventaja de ser opacos. Por tanto, requieren un procedimiento de sinterización térmica a 350 °-400 °C para su producción, son relativamente caros de producir y no proporcionan un grado deseado de resistencia a la abrasión.

30 La patente de EE.UU. n.º 4.275.118 a Baney y col. describe una composición de recubrimiento que comprende una dispersión ácida de sílice coloidal en un medio de alcohol-agua que produce un recubrimiento duro resistente a la abrasión.

35 La patente de EE.UU. n.º 6.054.522 a Alain y col. desvela un recubrimiento protector que confiere propiedades antiadherentes, de abrasión e hidrófobas con una red inorgánica de alcóxidos metálicos y una red orgánica de silanos mediante un procedimiento de sol-gel. Pero este recubrimiento es muy delgado, que no es bueno como recubrimiento protector y, por tanto, no tiene color. Estos recubrimientos de PTFE tienen una vida finita debido a su constitución orgánica. Con el tiempo, estos recubrimientos se resecan y pierden su lubricidad.

40 El documento JP 2003-164379 desvela un miembro para equipo de cocina mejorado en resistencia a las manchas contra negro de humo y productos de descomposición de sopa hervida más de lo necesario durante la cocción y mejorado en propiedades de resistencia al calor. El miembro está provisto de una película de óxido metálico preparada formando grupos hidroxilo sobre la superficie de una capa de óxido metálico de un material base y luego formando una capa repelente del agua de solo fluoroalquilsilano o solo un alquilalcoxisilano.

45 Se han propuesto diversos procedimientos y materiales para crear un recubrimiento antiadherente. Sin embargo, persiste un problema en lo referente al desgaste durante el uso, en particular arañazos por agentes de limpieza.

RESUMEN DE LA INVENCION

50 Es, por tanto, un objetivo principal de la presente invención proporcionar una novedosa composición de recubrimiento, procedimiento de preparación de la misma y procedimiento de aplicación que producirá una mayor resistencia a la abrasión, elevada dureza superficial y desgaste a largo plazo.

55 En el primer aspecto de la presente invención se proporcionó una composición de recubrimiento antiadherente que comprendía dos capas superpuestas, una capa base para aplicar a un sustrato y una capa superior, la capa base está compuesta por una matriz que comprende el producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano; y la capa superior está compuesta por una matriz que comprende el producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano en la que el organoalcoxisilano incluye una porción minoritaria de un fluoroalcoxisilano.

60 Preferentemente, el fluoroalcoxisilano está presente de aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso, el organoalcoxisilano es metiltrimetoxisilano, el sol de sílice está presente en una cantidad del 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso y el metiltrimetoxisilano está presente en una cantidad del 2 % en peso al 40 % en peso.

La composición de recubrimiento antiadherente incluye adicionalmente un catalizador en una cantidad del 0 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso.

5 La composición de recubrimiento antiadherente incluye adicionalmente un disolvente en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso.

En el segundo aspecto de la presente invención se proporcionó un procedimiento de preparación de un recubrimiento cerámico antiadherente para un sustrato, tal como un utensilio de cocina, que comprende las etapas de:

10 a. preparar un primer componente

i. añadiendo un sol de sílice coloidal a un organoalcoxisilano y un catalizador para efectuar una reacción de condensación;

15 ii. añadiendo un disolvente;

iii. añadiendo un material de color en forma de partícula;

20 iv. mezclando para formar una primera disolución de aglutinante estable;

b. preparar un segundo componente

25 i. añadiendo un organoalcoxisilano y un catalizador, incluyendo dicho organoalcoxisilano una porción minoritaria de fluoroalcoxisilano;

ii. añadiendo un disolvente;

30 iii. mezclando para formar una segunda disolución de aglutinante estable;

c. mezclar los dos componentes; y

d. envejecer los dos componentes mezclados por lo que la disolución de dos componentes envejecidos se recubre sobre un sustrato.

35 Preferentemente, el organoalcoxisilano es metiltrimetoxisilano, en el que la segunda disolución de aglutinante estable incluye polidimetilsiloxano.

40 En el tercer aspecto de la presente invención se proporcionó un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente que comprende las etapas de:

a. preparar un sustrato

45 i. eliminando polvo y aceite de la superficie del sustrato que va a recubrirse;

ii. secando la superficie del sustrato;

iii. poniendo áspera la superficie del sustrato para aumentar sustancialmente su área;

50 iv. limpiando la superficie del sustrato y precalentando la superficie del sustrato;

b. recubrir la superficie del sustrato con un primer recubrimiento que comprende una matriz de un producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano, disolvente y un material de color; y

55 c. recubrir el sustrato con un segundo recubrimiento que comprende una matriz de un producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano que contiene una porción minoritaria de fluoroalcoxisilano, y un catalizador mientras que el primer recubrimiento está todavía húmedo;

d. y secar al aire.

60 Preferentemente, el recubrimiento se pulveriza sobre el sustrato y se calienta a 120 °C a 300 °C durante 10 a 30 minutos, el fluoroalcoxisilano está presente de aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso, el organoalcoxisilano es metiltrimetoxisilano, el sol de sílice está presente en una cantidad del 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso y el metiltrimetoxisilano está presente en una cantidad del 2 % en peso al 40 % en peso, un catalizador está presente en una cantidad del 0 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso.

El procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente incluye adicionalmente un disolvente en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso.

En el cuarto aspecto de la presente invención se proporcionó un sustrato recubierto cerámico antiadherente que comprende:

a. un sustrato que tiene una superficie que va a recubrirse;

b. una primera capa recubierta sobre la superficie del sustrato que va recubrirse y que tiene una superficie superior expuesta; y

c. una segunda capa recubierta sobre la parte superior expuesta de la primera capa y que tiene una superficie superior expuesta que sirve de superficie cerámica antiadherente adecuada para cocinar comida;

d. dicha primera capa compuesta por una porción inferior en contacto con la superficie de dicho el sustrato y que está compuesta por una matriz de SiO_2 resultante de la condensación de un sol de sílice coloidal y un organoalcoxilano; y estando compuesta la porción superior de la primera capa por una matriz de SiO_2 resultante de la condensación de un sol de sílice coloidal y un organoalcoxilano que contiene una porción minoritaria de polidimetilsiloxano;

e. dicha segunda capa compuesta por una matriz de SiO_2 resultante de la condensación de un sol de sílice coloidal y un organoalcoxilano que contiene una porción minoritaria de polidimetilsiloxano, y una porción minoritaria de fluoroalcoxilano.

Preferentemente, el fluoroalcoxilano está presente de aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso, el organoalcoxilano es metiltrimetoxisilano, el sol de sílice está presente en una cantidad del 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso y el metiltrimetoxisilano está presente en una cantidad del 2 % en peso al 40 % en peso.

El sustrato recubierto incluye adicionalmente un catalizador en una cantidad del 0 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso.

El sustrato recubierto incluye adicionalmente un disolvente en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso.

Los efectos beneficiosos de la presente invención se resumen del siguiente modo:

1. La novedosa composición de recubrimiento antiadherente incluye una matriz cerámica de SiO_2 que incluye el producto de condensación de alcoxilano hidrolizado y un sol de sílice coloidal, que es muy estable.

2. La novedosa composición de recubrimiento antiadherente es resistente a la abrasión y dura, por lo que el recubrimiento formado puede mostrar una mayor resistencia a la abrasión, una elevada dureza superficial y un desgaste a largo plazo.

3. La novedosa composición de recubrimiento antiadherente tiene una buena fuerza adhesiva sobre el sustrato.

4. La capa superior se recubre sobre la capa base en el estado húmedo, justo después de recubrirse la capa base sobre el sustrato. Esto permite que algunas de las disoluciones de la capa superior difundan y/o se saturen en la porción superior de las disoluciones que constituyen la capa base y potencia la porción superior (PDMS+ SiO_2) de la capa base. Esta difusión y/o saturación da mayor durabilidad a las propiedades antiadherentes de la estructura.

Otros objetivos y objetivos adicionales de la presente invención serán evidentes de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se toman conjuntamente con los dibujos adjuntos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La fig. 1 es un diagrama que ilustra un estado estable de partículas de sol de sílice que muestran cómo se produce la repulsión electrostática a través de la cual las partículas forman una dispersión estable.

La fig. 2 es un diagrama que ilustra el mecanismo de condensación de organoalcoxilano con un sol de sílice coloidal.

La fig. 3 es una imagen de TEM de un primer aglutinante reaccionado que consiste en un organoalcoxilano condensado con sol de sílice coloidal.

La fig. 4 es un diagrama de bloques que muestra el novedoso procedimiento de preparación de una disolución de

recubrimiento según la presente invención.

La fig. 5 es un diagrama de bloques que muestra el procedimiento de pretratamiento de una superficie del sustrato.

5 La fig. 6a es la sección vertical de un recubrimiento cerámico antiadherente compuesto por dos capas según la presente invención.

La fig. 6b es la sección vertical del recubrimiento cerámico antiadherente mostrado en la fig. 6a que muestra en más detalle la composición y disposición de las dos capas según la presente invención.

10 La fig. 7a es una imagen del resultado de la prueba de la propiedad mecánica con respecto a la resistencia a la abrasión del novedoso recubrimiento cerámico antiadherente de dos capas de la invención.

15 La fig. 7b es una imagen del resultado de la prueba de la propiedad mecánica con respecto a la resistencia al rayado del recubrimiento cerámico antiadherente de dos capas de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

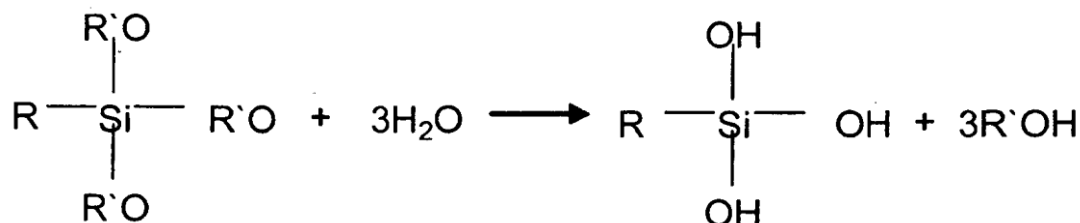
20 Con referencia ahora a los dibujos, se describirán novedosos recubrimientos antiadherentes resistentes a la abrasión y de alta dureza, principalmente para baterías de cocina, aunque tienen otros usos industriales y comerciales. El novedoso recubrimiento incluye una matriz cerámica de SiO_2 que incluye el producto de condensación de alcoxilano hidrolizado y un sol de sílice coloidal. Se ha desarrollado una serie de nuevos materiales de recubrimiento antiadherentes resistentes a la abrasión y de alta dureza con matriz cerámica y compuestos orgánicos por el procedimiento de sol-gel.

25 Este material antiadherente tiene dos componentes principales de dióxido de silicio. Uno es el sol de sílice que es SiO_2 pura, el otro es un organoalcoxilano que es un material híbrido orgánico-inorgánico. Ambos materiales pueden formar un enlace químico fuerte a partir de la reacción química, la condensación. Los grupos $(\text{OR}')_{4-x}$ se hidrolizan con agua y luego hacen la condensación con sol de sílice y entre sí. El recubrimiento híbrido antiadherente cerámico se aplica por un procedimiento de sol-gel. Dos tipos de compuestos orgánicos antiadherentes forman un enlace químico con la red cerámica de sílice o matriz y pueden existir en la estructura cerámica en un estado estable.

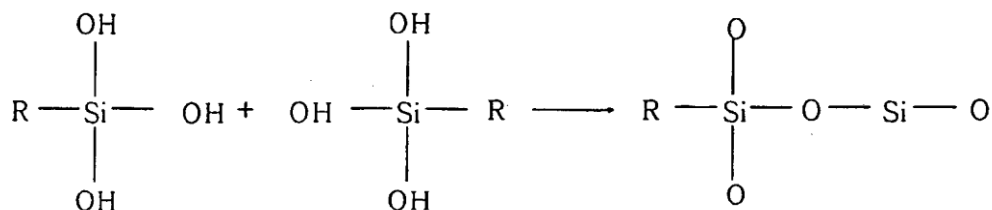
30 La principal matriz está compuesta por una red de sílice formada por la reacción química o condensación de sol de sílice coloidal (base acuosa) y un organoalcoxilano tal como MTEM (metiltrimetoxisilano). El sol de sílice coloidal es un estado muy estable debido a la repulsión electrostática de la superficie de las partículas de sílice. Esto se ilustra en la fig. 1 del dibujo. El organoalcoxilano tiene preferentemente la fórmula general:



40 en la que R es uno o más radicales orgánicos elegidos independientemente de entre metilo, etilo y propilo, R' es un radical alquilo de bajo peso molecular y x es al menos uno e inferior a cuatro. Comúnmente x es uno, de manera que el organoalcoxilano tiene tres sitios hidrolizables. Esto aumenta la cohesión y unión de los componentes y también proporciona una capa engrosada y aumenta los enlaces con la superficie de sílice inorgánica. Estos sitios se hidrolizan por el agua que está en el sol de sílice con un catalizador ácido. El sol de sílice coloidal se acidifica con un ácido mineral u orgánico para reducir el pH por debajo de aproximadamente 4. La fig. 2 muestra la reacción de condensación entre el sol de sílice coloidal y el organoalcoxilano hidrolizado. Ejemplos de ácidos operables incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido propiónico y ácido acético.



50 Los grupos hidroxilo hidrolizados de organoalcoxilano forman un enlace de oxígeno fuerte entre sí y también pueden conectarse sobre la superficie de la sílice.



El añadir el catalizador ácido pone la disolución reaccionada en estado ácido por debajo de pH 4. En esta condición de pH, los soles de sílice coloidales pueden efectuar la condensación entre sí, pero la existencia de organoalcoxisilanos reaccionados sobre la superficie del sol puede reducir la posibilidad de condensación del sol, que puede aumentar el tiempo de almacenamiento de la disolución. La proporción en peso de organoalcoxisilano en la composición de matriz con respecto al sol de sílice puede variar. Por ejemplo, el organoalcoxisilano puede ser aproximadamente del 5 % en peso al 50 % en peso del sol de sílice.

Se añade disolvente alcohólico a la mezcla de sol de sílice y organoalcoxisilano, por ejemplo, metanol, etanol y propanol. Se prefiere etanol o propanol. La proporción de disolvente con respecto a la mezcla de organoalcoxisilano y sol de sílice es del 10 % en peso al 50 % en peso. Este material mezclado (matriz), organoalcoxisilano, sol de sílice y disolvente alcohólico se usa como aglutinante que puede mantener un estado estable al menos durante tres meses.

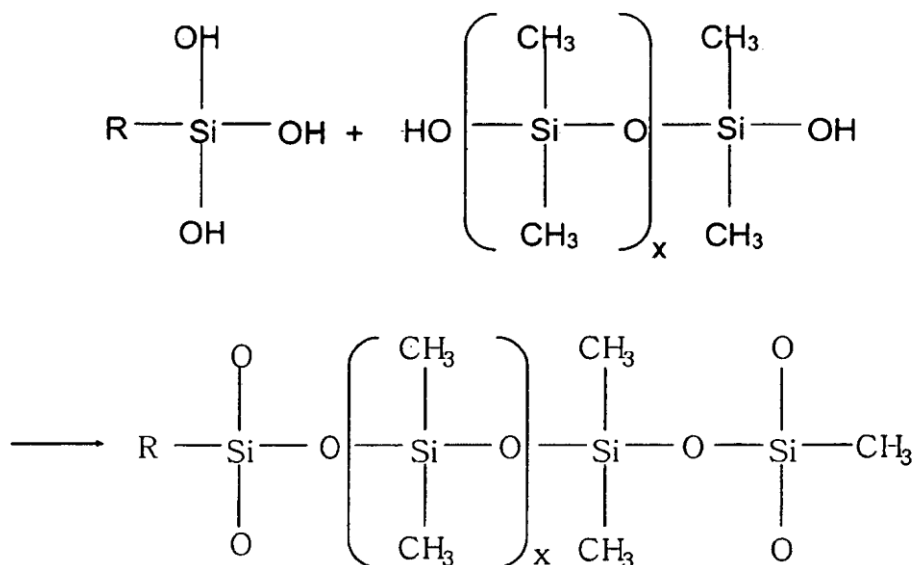
El organoalcoxisilano, sol de sílice y alcohol no pueden formar ninguna estructura de película por sí mismos, en otras palabras, cada material por sí mismo no puede funcionar como aglutinante. Se mezcla alguna cantidad de sol de sílice y organoalcoxisilano y reaccionan químicamente. En esta reacción es necesario el disolvente de alcohol. Aglutinante significa el material reaccionado de sol de sílice y organoalcoxisilano en la base de disolvente alcohólico.

La superficie de la sílice coloidal está recubierta por organoalcoxisilanos, en otras palabras, el organoalcoxisilano hidrolizado forma una delgada capa o recubrimiento sobre la superficie de la sílice como resultado de la reacción de condensación con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice. La fig. 3 muestra una TEM que ilustra la estructura del sol de sílice recubierto de organoalcoxisilano, por lo que se forman capas de organoalcoxisilano estable sobre las partículas de sílice. La capa o recubrimiento puede prevenir la cohesión entre las partículas de sílice y también sirve para conectar cada partícula con otros organoalcoxisilanos.

Se aplican organoalcoxisilanos iguales o diferentes, por ejemplo, fluoroalcoxisilano (FAS) y PDMS (polidimetilsiloxano) al sistema de matriz descrito. El FAS (fluoroalcoxisilano) y el PDMS (polidimetilsiloxano) tienen buenas propiedades antiadherentes y también forman un enlace químico fuerte con el organoalcoxisilano. La fórmula química de ambos materiales es como sigue

PDMS (polidimetilsiloxano) $\text{HO}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_x\text{OH}$

El PDMS tiene una estructura de esqueleto similar a la matriz de SiO_2 principal y sus cadenas de hidroxilo terminales pueden reaccionar mediante condensación con organoalcoxisilano hidrolizado y la superficie de la sílice. Debido a que el PDMS también tiene una buena propiedad hidrófoba, puede expulsar agua de la matriz de manera que pueda reducir la tensión capilar y la posibilidad de fractura durante el procedimiento de secado. La buena estabilidad térmica permite que el PDMS use aplicación de alta temperatura con la matriz cerámica.

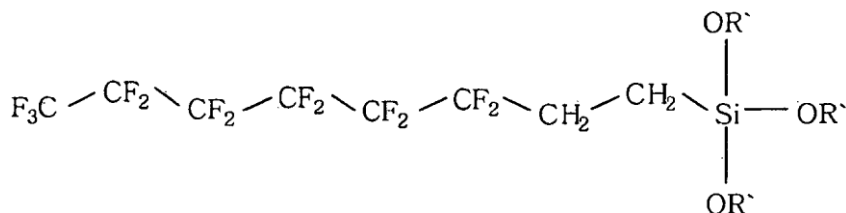


El peso molecular del PDMS varía de 400 a 6000. El número de monómeros CH₃-Si-CH₃ en la cadena determina el peso molecular del PDMS y esta cadena ayuda a la estructura a tener buenas propiedades antiadherentes. El PDMS puede formar un enlace químico fuerte con la superficie del sol de sílice y organoalcoxisilano añadido.

El PDMS puede formar un enlace químico con el sol de sílice y la red de silano, pero hay alguna limitación para la sustitución.

- 5 En el procedimiento de la invención se añaden silanos dos veces. En una primera etapa o fase, los silanos se añaden con solo catalizador, pero en la segunda etapa, los silanos se añaden con catalizador y aditivos. En esta segunda etapa, la invención usa PDMS y FAS para sus propiedades antiadherentes. Pueden sustituirse los aditivos y alguna cantidad de silano.
- 15 La invención emplea un sistema de recubrimiento de dos capas, una capa base y una capa superior. En la capa base solo se usa PDMS como aditivo antiadherente, la cantidad sustituida es del 5 al 20 % en peso. En la capa superior se usan PDMS y FAS como aditivos antiadherentes. El 5-20 % en peso de los silanos está sustituido con PDMS y el 0,5-12% en peso de los silanos está sustituido con FAS.
- 20 Puede añadirse epoxisilano que tiene grupos epoxi que tiene buenas propiedades de adhesión con sustrato metálico. Estos grupos también pueden aumentar la flexibilidad de la estructura de la matriz. Alguna cantidad del silano MTMS puede estar sustituida con epoxisilano. En la capa base, el 5-50% en peso de los silanos puede sustituirse con epoxisilano en la primera etapa. El 5-30% en peso puede sustituirse en la segunda etapa.
- 25 FAS es el silano que tiene la fórmula R_xSi(OR')_{4-x}, R se elige independientemente y se sustituye parcialmente o totalmente con átomos de flúor. Las cadenas de alcoxi (OR') de FAS se hidrolizan y reaccionan mediante condensación con la superficie del sol de sílice y la matriz de organoalcoxisilano.

FAS (Fluoroalcoxisilano) CF₃(CF₂)_n(CH₂)_mSi(OR')



La cadena de flúor de FAS aumenta las propiedades antiadherentes de la estructura y las tres cadenas de alcoxi forman un enlace de oxígeno fuerte y estable con la red cerámica (matriz).

FAS y PDMS desempeñan una función importante como endurecedores con organoalcóxido adicional en la primera disolución mezclada. Las cadenas de alcóxido del organoalcóxido, FAS y PDMS, se hidrolizan y reaccionan mediante condensación con los grupos hidroxilo del sol de sílice y organoalcóxido previamente añadido.

Todos los tipos de material pueden ser un sustrato, por ejemplo, todos los tipos de metal, plástico, piedra, vidrio, etc. Pero todos los sustratos deben prepararse por un procedimiento de chorreo con arena, como se describirá. Especialmente, el metal tiene una baja dureza superficial y resistencia, debido a esta desventaja, los recubrimientos cerámicos sobre el sustrato metálico son muy eficaces. El aluminio es el elemento metálico más popular para un sustrato y tiene buenas propiedades de adhesión con el novedoso recubrimiento cerámico de la presente invención.

La fig. 4 muestra un diagrama de bloques que presenta el procedimiento de reacción química de la disolución de recubrimiento cerámico antiadherente. Se muestran las etapas de procedimiento para preparar la composición de la invención, es decir, el procedimiento de reacción a partir de los materiales de partida. Como se muestra en este diagrama de bloques, se añade silano dos veces en diferentes fases. Como se muestra en la fig. 4, primero se prepara el sol de sílice, luego se añaden el silano y el catalizador y tiene lugar la reacción exotérmica. Entonces, el disolvente orgánico se añade y el color se añade en la preparación de color. Entonces tiene lugar la molienda y resulta una disolución de aglutinante estable. A continuación se añaden el silano y el catalizador y tiene lugar el reflujo. El aglutinante se envejece y luego se lleva a temperatura ambiente y tiene lugar la filtración. Finalmente, la composición está lista y tiene lugar el recubrimiento.

En una forma de la invención, las composiciones se preparan en forma de kit. En realidad, este producto se produce como dos tipos de disoluciones, disolución A y disolución B. En otras palabras, esta disolución cerámica antiadherente puede comercializarse en una forma de kit con 2 botellas. Primero se prepara una disolución A, que tiene el color del recubrimiento, y luego se prepara la disolución B, que es transparente. Las disoluciones A y B se envasan por separado en botellas o cualquier recipiente adecuado. El cliente final debe mezclar las disoluciones A y B, debe hacer el último procedimiento de reflujo. En la primera fase para preparar la disolución A no se usan aditivos antiadherentes. Las proporciones de sol y silano se muestran en la siguiente tabla. Para la segunda fase, preparación de la disolución B, se usan FAS y PDMS con silano como se muestra en la tabla.

Proporción de disolución A	Sol de sílice	MTMS	Catalizador	Disolvente
	30 % en peso ~ 70 % en peso	2 % en peso ~ 40 % en peso	0 % en peso ~ 2 % en peso	10 % en peso ~ 40 % en peso
Proporción de disolución B	MTMS	FAS	PDMS	Catalizador
	75 % en peso ~ 99 % en peso	0,3 % en peso ~ ~ 2 % en peso	5 % en peso ~ 20 % en peso	0 % en peso ~ 3 % en peso

La disolución de recubrimiento se aplica a la superficie de un sustrato adecuado para crear una propiedad antiadherente sobre la superficie del sustrato. Para crear la buena adhesión y superficie homogénea debe hacerse un pretratamiento particular. La fig. 5 muestra en diagrama de bloques el pretratamiento superficial del sustrato. La primera etapa es para preparar el sustrato. A continuación, el aceite y el polvo se eliminan del sustrato usando TCE (tricloroetileno) limpiando calentando a 25 °C y sumergiendo durante 10 minutos. A continuación, el sustrato se seca y luego se chorrea con arena usando Al_2O_3 de un tamaño de partícula de 60 a 120 de malla, usando presión del aire de 6 - 7 kgf/cm² con el fin de poner áspera la superficie y aumentar su área sustancialmente. A partir de aquí, el sustrato se limpia por soplado usando presión de aire adecuada. El sustrato se inspecciona y luego se precalienta a 35 °C a 45 °C. La superficie del sustrato está ahora lista para el recubrimiento. La cantidad de área superficial y el estado del área superficial son las variables más importantes para el recubrimiento cerámico. La alta área superficial da a un sustrato suficiente energía superficial para proporcionar una alta energía de adhesión. Para crear esta alta área superficial, el chorreo de arena de 60 a 120 de malla se usa después de que la superficie se haya liberado del polvo y el aceite. Se usa TCE (tricloroetileno) para desengrasar el aceite y polvo sobre la superficie del sustrato.

En el diagrama de bloques del procedimiento hay una etapa de preparación de color. Esta etapa incluye la etapa de "molienda". Se usan muchos tipos de pigmento inorgánico para el color. El 60 % en peso ~ 80 % en peso de aglutinante estable se mezcla con pigmento inorgánico coloreado (15 % en peso ~ 30 % en peso) y carga ($BaSO_4$, mica y talco, etc.). En la etapa de molienda pueden usarse tres tipos de molinos que incluyen molinos de bolas, molinos de arena y molinos de anillos. El color deseado se obtiene de la forma conocida a partir de los diversos tipos de pigmentos presentemente conocidos y usados en la materia. Después de someter a reflujo el sol de sílice y el silano con disolvente orgánico, resulta una disolución estable, como se describe previamente, que se llama "aglutinante".

En el diagrama de bloques del procedimiento de la fig. 4 se mencionan aditivos que se añaden durante la segunda adición del silano y el catalizador. Los aditivos principales son FAS y PDMS para las propiedades antiadherentes. Sin embargo, pueden añadirse aditivos funcionales especiales a solicitud del cliente. Por ejemplo, si el cliente quiere un efecto de emisión de iones negativos, puede añadirse una sustancia con el fin de producir el efecto solicitado de crear iones negativos.

Todas las reacciones químicas deben hacerse en condición ácida, por debajo de pH 4,5 y superior a pH 2,0, y preferentemente a temperatura ambiente. Para el catalizador ácido se usan catalizadores ácidos orgánicos e inorgánicos comúnmente conocidos. En realidad, la mayoría de la reacción es exotérmica, de forma que la temperatura de disolución es casi 60 °C. Para conseguir la buena fuerza adhesiva sobre el sustrato es necesario un procedimiento de precalentamiento, por ejemplo, 35 °C-45 °C de temperatura de precalentamiento producirán una buena propiedad de adhesión y, por tanto, aumentará el espesor de recubrimiento del recubrimiento cerámico sobre, por ejemplo, un sustrato de aluminio.

Las técnicas para formar el recubrimiento cerámico antiadherente incluyen pintura, rotación, inmersión y pulverización. La técnica más eficaz es el recubrimiento por pulverización. Entonces, la disolución se calienta a 120 °C ~ 300 °C durante 10 ~ 30 minutos para eliminar el agua y disolvente orgánico y para aumentar la densidad de la estructura inorgánica. El producto recubierto final debe enfriarse a temperatura ambiente al aire.

Para obtener un buen recubrimiento antiadherente que tenga una propiedad mecánica suficiente debe llevarse a cabo un recubrimiento de dos capas. La fig. 6a muestra la estructura de estas dos capas, identificadas como una capa superior y una capa base directamente en contacto con el sustrato. Como se muestra en la fig. 6b, la capa base está compuesta principalmente de la red o matriz híbrida de sílice y organoalcoxilano. Como se describe previamente, algo de PDMS se sustituye con algo de silano en la capa base. Como el PDMS tiene una menor gravedad específica que la disolución de matriz, el PDMS subirá a la parte superior de capa base y flotará en la parte superior de manera que la capa base se convierta en una porción inferior distinta que consiste en SiO₂ (sol de sílice y silano) y la porción superior distinta que consiste en PDMS y SiO₂ (sol de sílice y silano) en la parte superior de la capa base. Alguna cantidad de organoalcoxilano en la capa base puede sustituirse para aumentar la potencia de adhesión con el sustrato, por ejemplo, el epoxisilano puede sustituirse para aumentar la propiedad de adhesión para un sustrato de aluminio, en cuyo caso el epoxisilano estará presente en la porción inferior de la capa base. La porción inferior de la capa base contiene sol de sílice y organoalcoxilano, con el fin de hacer una buena adhesión con el sustrato, mientras que la porción superior de la capa base contiene PDMS, con el fin de hacer una contribución a la función antiadherente de la estructura. La capa base puede ser una capa coloreada como se describe previamente.

La capa superior es una película transparente que tiene tanto materiales antiadherentes en la estructura como también proporciona una superficie muy dura. El PDMS forma dos puentes de oxígeno con la matriz principal y el PDMS puede dar flexibilidad a la matriz cerámica. El FAS puede formar puentes de oxígeno con la matriz principal, de forma que puede hacer la estructura de la capa superior más dura que la capa base. Los pigmentos de color presentes en la capa base tienden a tener un gran tamaño de partícula. Por consiguiente, el mantener la capa superior transparente permite que la capa superior tenga muchas mejores propiedades mecánicas que la capa base coloreada. Esta capa superior se caracteriza por excelente rendimiento antiadherente y propiedades mecánicas, y vence las desventajas de los recubrimientos antiadherentes de la técnica anterior.

La capa superior se recubre sobre la capa base en el estado húmedo, justo después del recubrimiento de la capa base sobre el sustrato. Esto permite que algo de las disoluciones de la capa superior difundan y/o se saturan en la porción superior de las disoluciones que constituyen la capa base y potencia la porción superior (PDMS+SiO₂) de la capa base. Esta difusión y/o saturación da mayor durabilidad a las propiedades antiadherentes de la estructura.

Las figs. 7a y b muestran pictóricamente los resultados de pruebas de abrasión y rayado, respectivamente. La fig. 7a muestra el resultado de una prueba NORD de abrasión con tortita. La fig. 7b muestra el resultado de una prueba MTP para la resistencia al rayado. Mientras que un recubrimiento de PTFE, según la técnica anterior, solo tiene una superficie de dureza del lápiz 3H-4H, el recubrimiento antiadherente cerámico de la presente invención tiene una superficie de dureza del lápiz superior a 9H.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento antiadherente que comprende:
5 dos capas superpuestas, una capa base para aplicar a un sustrato y una capa superior;
la capa base compuesta por una matriz que comprende el producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano; y
10 la capa superior compuesta por una matriz que comprende el producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano en el que el organoalcoxisilano incluye una porción minoritaria de un fluoroalcoxisilano.
2. Un recubrimiento antiadherente según la reivindicación 1, en el que el fluoroalcoxisilano está presente del 0,3 % en peso al 2 % en peso.
- 15 3. Un recubrimiento antiadherente según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el organoalcoxisilano es metiltrimetoxisilano.
4. Un recubrimiento antiadherente según la reivindicación 3, en el que el sol de sílice está presente en una cantidad del 30 % en peso al 70 % en peso y el metiltrimetoxisilano está presente en una cantidad del 2 % en peso al 40 % en peso.
- 20 5. Un recubrimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un catalizador está presente en una cantidad del 0 % en peso al 2 % en peso.
- 25 6. Un recubrimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que incluye adicionalmente un disolvente en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso.
7. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente que comprende las etapas de:
30 a. preparar un sustrato
I. eliminando polvo y aceite de la superficie del sustrato que va a recubrirse;
35 II. secando la superficie del sustrato;
III. poniendo áspera la superficie de sustrato para aumentar sustancialmente su área;
40 IV. limpiando la superficie del sustrato y precalentando la superficie del sustrato;
b. recubrir la superficie del sustrato con un primer recubrimiento que comprende una matriz de un producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano, disolvente y un material de color; y
45 c. recubrir el sustrato con un segundo recubrimiento que comprende una matriz de un producto de reacción de condensación de un sol de sílice y un organoalcoxisilano que contiene una porción minoritaria de fluoroalcoxisilano y un catalizador mientras que el primer recubrimiento está todavía húmedo; y
50 d. secar al aire.
8. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente según la reivindicación 7, en el que el recubrimiento se pulveriza sobre el sustrato y se calienta a 120 °C a 300 °C durante 10 a 30 minutos.
- 55 9. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente según la reivindicación 8 o la reivindicación 8, en el que el fluoroalcoxisilano está presente del 0,3 % en peso al 2 % en peso.
10. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el organoalcoxisilano es metiltrimetoxisilano.
- 60 11. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente según la reivindicación 10, en el que el sol de sílice está presente en una cantidad del 30 % en peso al 70 % en peso y el metiltrimetoxisilano está presente en una cantidad del 2 % en peso al 40 % en peso.

65

12. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que un catalizador está presente en una cantidad del 0 % en peso al 2 % en peso.
- 5 13. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento cerámico antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, que incluye adicionalmente un disolvente en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso.
- 10 14. Un sustrato recubierto cerámico antiadherente que comprende un sustrato que tiene una superficie que va a recubrirse y un recubrimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 15 15. Un sustrato recubierto según la reivindicación 15, en el que la capa base del recubrimiento comprende una porción inferior que está en contacto con la superficie de dicho sustrato y que está compuesta por una matriz de SiO_2 resultante de la condensación de un sol de sílice coloidal y un organoalcoxisilano y una porción superior que está en contacto con la capa superior del recubrimiento y que está compuesta por una matriz de SiO_2 resultante de la condensación de un sol de sílice coloidal y un organoalcoxisilano que contiene una porción minoritaria de polidimetilsiloxano, y en el que la capa superior del recubrimiento comprende una matriz de SiO_2 resultante de la condensación de un sol de sílice coloidal y un organoalcoxisilano que contiene una porción minoritaria de polidimetilsiloxano, y una porción minoritaria de fluoroalcoxisilano, y tiene una superficie superior expuesta que sirve de superficie cerámica antiadherente adecuada para cocinar comida.
- 20

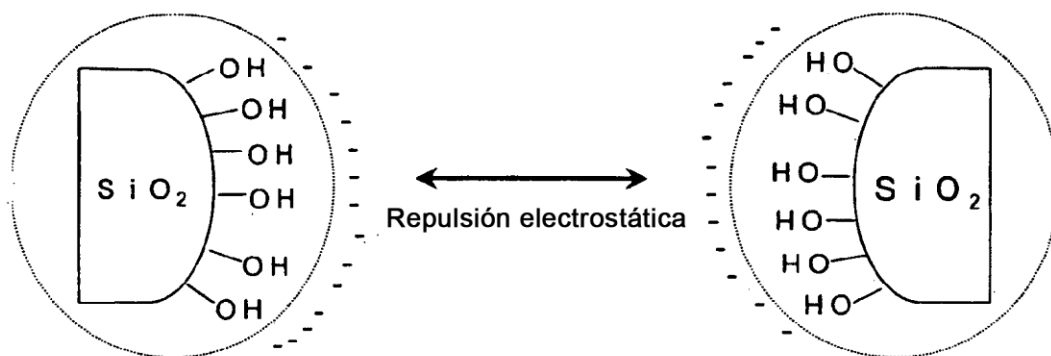


Fig. 1

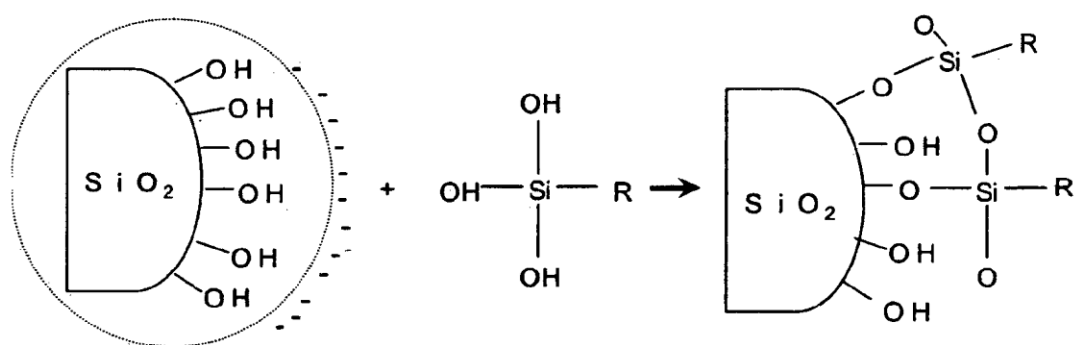


Fig. 2

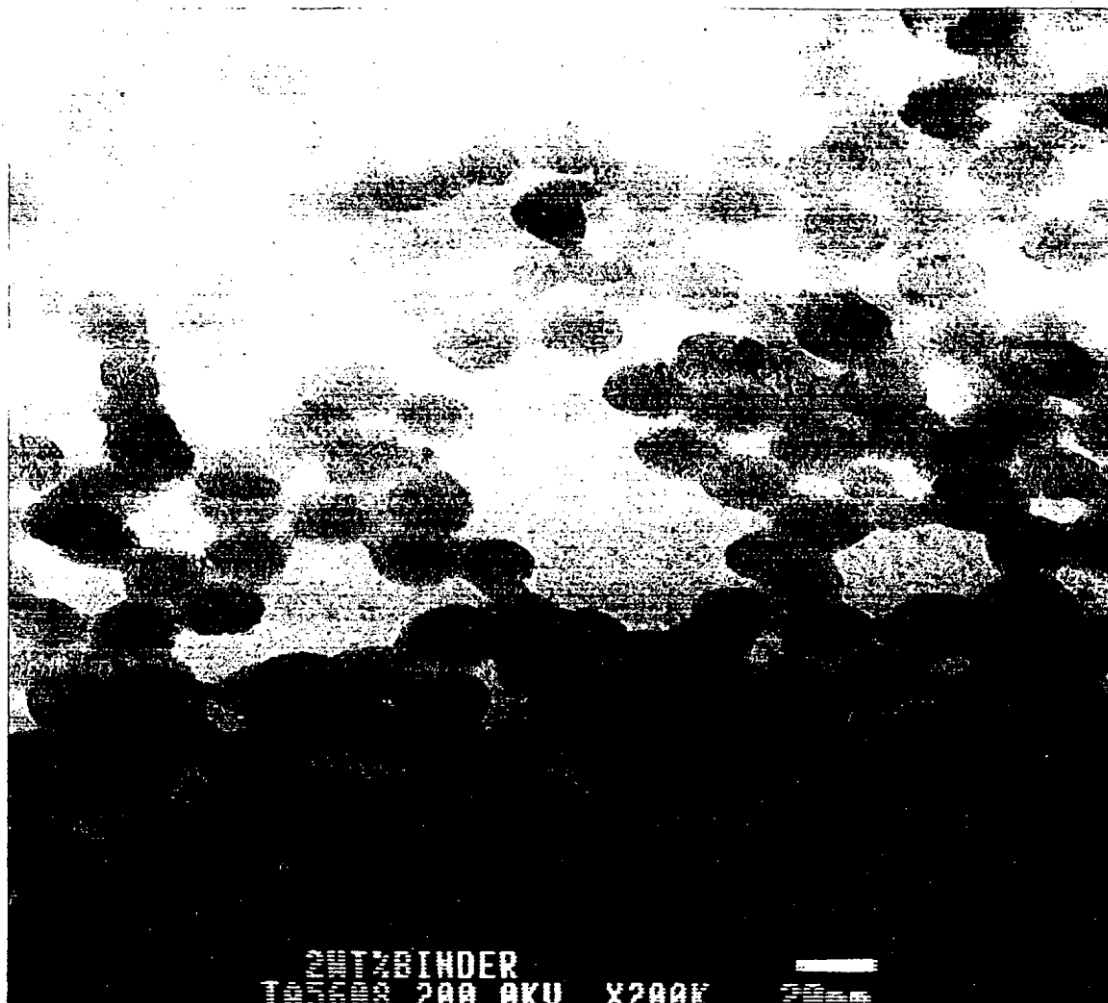


Fig. 3

Procedimiento de reacción

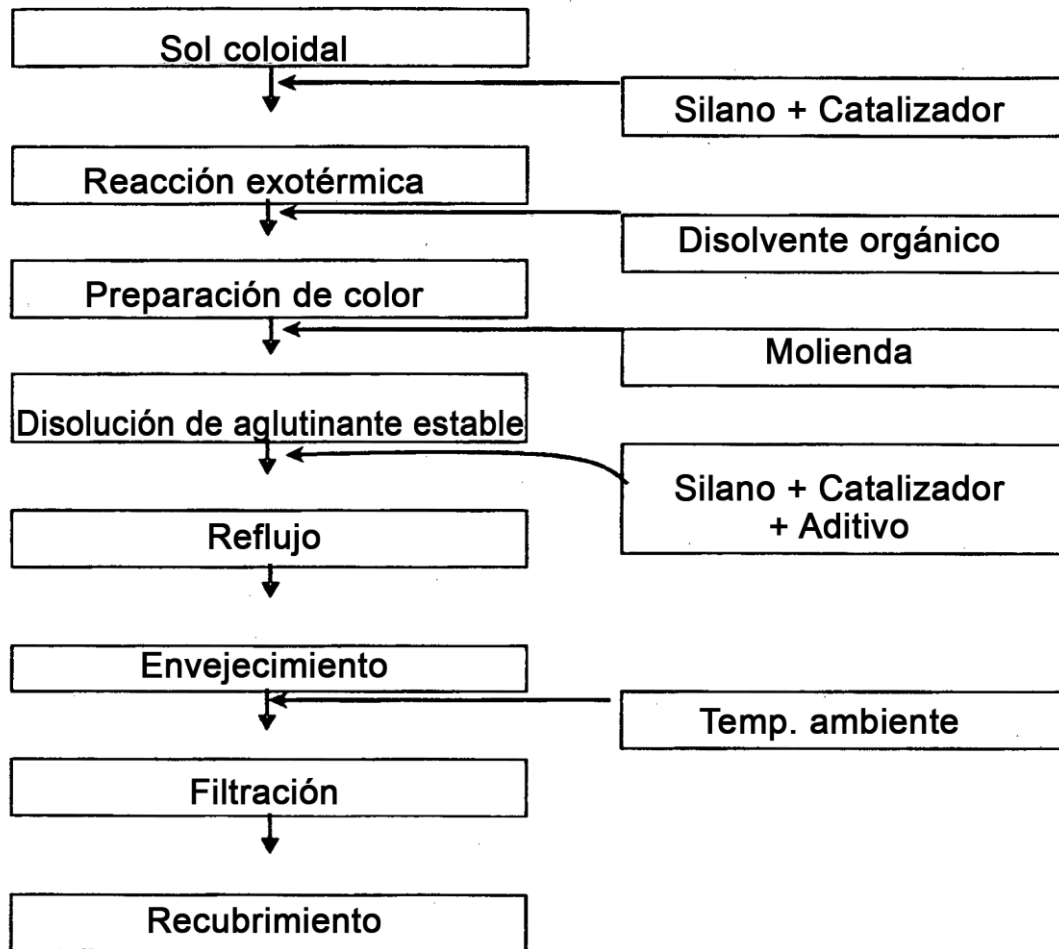


Fig. 4

Pretratamiento superficial

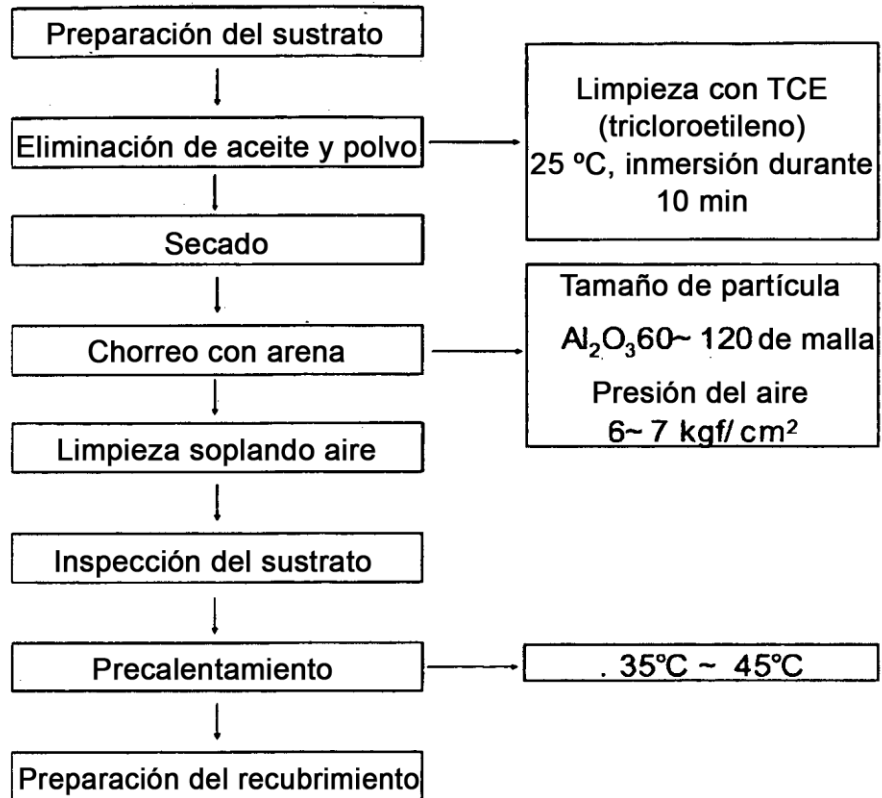


Fig. 5

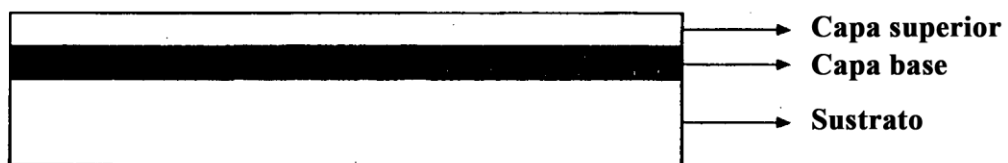


Fig. 6a

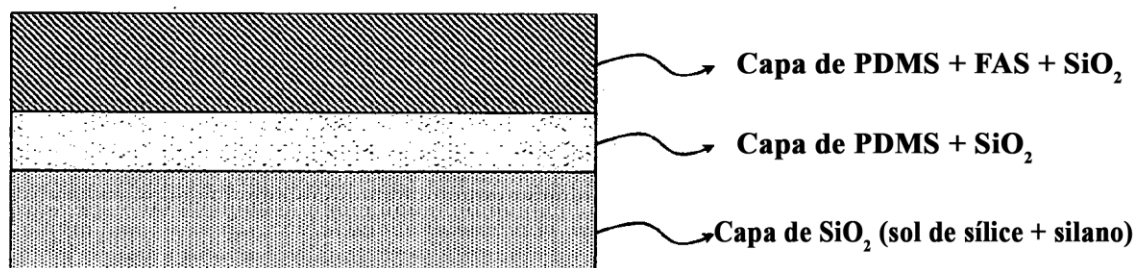


Fig. 6b

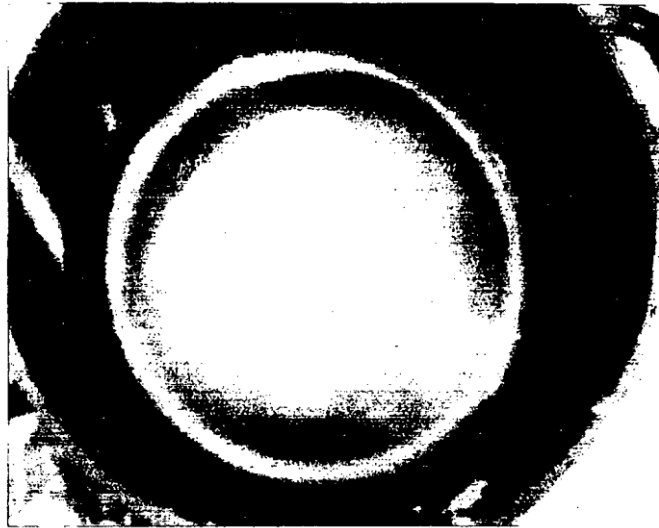


Fig. 7a

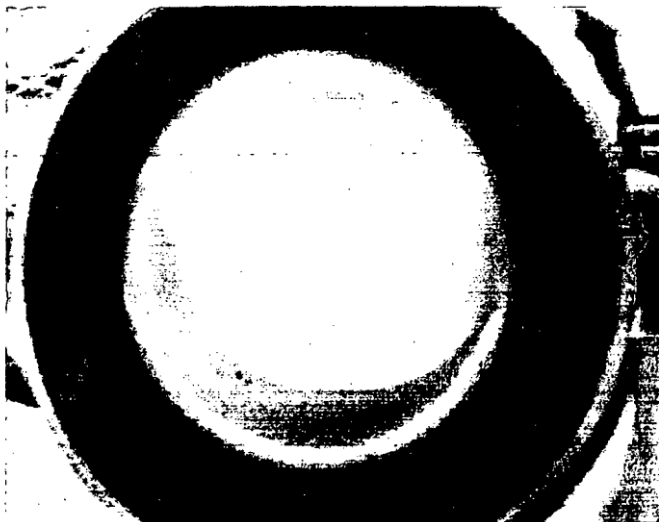


Fig. 7b