

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 077**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2007 E 07754921 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2001949**

54 Título: **Acabado no adherente**

30 Prioridad:

04.04.2006 US 789631 P

04.04.2006 US 788977 P

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

26.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ADAMS, JEROME T.;
WITSCH, MICHAEL J. y
HAYAKAWA, OSAMU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 530 077 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

Acabado no adherente

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a acabados de fluoropolímeros no adherentes que presentan una mejorada resistencia a la abrasión.

Descripción de la técnica relacionada

10 La tecnología de formación de un acabado de fluoropolímero no adherente sobre un sustrato, como el aluminio, para formar una superficie antiadherente para aplicaciones tales como utensilios de cocina, ha implicado habitualmente el uso de al menos dos revestimientos sobre el sustrato, una capa inferior habitualmente denominada capa de imprimación para adherirse al sustrato, y una capa superior para proporcionar el revestimiento no adherente (acabado). Debido a la naturaleza no adherente del fluoropolímero, la capa de imprimación se formula de modo que contenga uno o más promotores de la adherencia. La sílice coloidal y el aglomerante polimérico térmicamente estable (generalmente, sin flúor) son ejemplos de promotores de la adherencia, según se describe en la Patente de EE.UU. 5.562.991
15 concedida a Tannenbaum. El promotor de la adherencia constituye una parte sustancial de la capa de imprimación, habitualmente al menos un 40% en peso, basado en el peso combinado del fluoropolímero más el promotor de la adherencia. La superficie de la capa superior es rica en, si no es todo, fluoropolímero. La presencia de fluoropolímero, tanto en la capa de imprimación como en la capa superior, promueve la adherencia entre estas capas (adherencia entre capas).

20 Se conoce la incorporación de partículas relativamente grandes de material inorgánico, de partículas no metálicas en la capa de imprimación para aumentar la resistencia a la abrasión del acabado no adherente. La Patente EP 0724915, concedida a Bignami, describe el uso de cristobalita, que es un mineral de SiO₂ que tiene una dureza en la escala de Mohs de 6,5 (que corresponde a una dureza en la escala de Knoop de 820), en la capa de imprimación. Las Patentes de EE.UU. 6.291.054, concedida a Thomas y colaboradores, y la 6.761.964 concedida a Tannenbaum,
25 describen el uso de partículas cerámicas grandes y más duras que, preferiblemente, tienen una dureza en la escala de Knoop de al menos 1200, en la capa de imprimación. En el Ejemplo 1 de la Patente de EE.UU. 6.291.054, se describe un sistema de una única capa, en el que la capa única es bastante gruesa (19,5 - 59,7 micrómetros) y la cantidad de aglomerante polimérico supera la cantidad de fluoropolímero. En la Patente de EE.UU. 6.863.974, concedida a Shah y colaboradores, no hay presente ningún fluoropolímero en la capa de imprimación, sólo el
30 promotor de la adherencia resistente al calor (aglomerante polimérico), junto con las partículas inorgánicas inertes (partículas cerámicas) que tienen un tamaño medio de partículas de al menos 10 micrómetros y una dureza en la escala de Mohs de al menos 5. La adherencia entre capas a la capa final se obtiene incluyendo el promotor de la adherencia en la composición de la capa final que contiene el fluoropolímero.

35 Aunque al menos las Patentes de EE.UU. 6.291.054 y '942 han proporcionado una mejora en la resistencia a la abrasión a nivel comercial, se desea obtener una mejora adicional en la resistencia a la abrasión.

Compendio de la invención

40 La presente invención proporciona un acabado no adherente sobre un sustrato que presenta una mejora adicional en la resistencia a la abrasión. De este modo, una realización de la presente invención es un sustrato que tiene un revestimiento no adherente sobre él, que comprende una capa superior y una capa de imprimación que adhiere dicha capa superior a dicho sustrato, comprendiendo dicha capa superior un fluoropolímero y una cantidad eficaz de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partículas de al menos aproximadamente 10 micrómetros para aumentar la resistencia a la abrasión de dicho revestimiento, según lo determinado por el método SBAR seco.

45 Preferiblemente, una cantidad eficaz de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de al menos aproximadamente 10 micrómetros es lo que mejora la resistencia a la abrasión del revestimiento sobre dicho sustrato en al menos un 10%, según lo determinado por el método SBAR seco.

50 La capa superior no es una capa de imprimación, es decir, la superficie a la que se aplica la capa superior para formar un acabado no adherente no es el sustrato expuesto que recibe el acabado no adherente. En su lugar, el sustrato tiene una capa de imprimación para su adherencia al sustrato, y la capa de imprimación forma la superficie sobre la que se forma la capa superior que contiene fluoropolímero/partículas cerámicas. La capa superior no puede funcionar como capa de imprimación porque la composición de la capa superior o bien no contiene un promotor de la adherencia o si contiene un promotor de la adherencia, está presente en una cantidad tan pequeña que no proporciona una adherencia comercialmente útil al sustrato. Habitualmente, la presencia de fluoropolímero en la capa de imprimación es todo lo que
55 se necesita para la adherencia entre capas a la capa de fluoropolímero no adherente. Sin embargo, en la capa superior puede haber presente una pequeña cantidad de promotor de la adherencia para promover la adherencia entre capas

entre la capa de imprimación y la capa superior, cuando la capa de imprimación no contiene fluoropolímero como en la Patente de EE.UU. 6.863.974.

De este modo, la presente invención es la combinación de una capa superior anteriormente descrita aplicada a un sustrato revestido con una capa de imprimación. La capa superior sirve como una o más capas intermedias, sobre las que se forma una capa superior. La capa superior tiene una mayor concentración de fluoropolímero que la capa intermedia para proporcionar la mejor propiedad de no adherencia al acabado total. La capa superior contiene al menos un 3% en peso de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de al menos 10 micrómetros, basado en el peso combinado del fluoropolímero y de las partículas cerámicas. Si el promotor de la adherencia está presente en esta capa para promover la adherencia entre capas, entre esta capa y la capa de imprimación, la cantidad de promotor de la adherencia debería ser no superior al 10% en peso del peso del fluoropolímero en la capa superior. La expresión capa superior que se usa en la presente memoria hace referencia a la capa intermedia en un material compuesto de la capa intermedia y la capa final.

Sorprendentemente, la presencia de las partículas cerámicas en la capa superior proporciona una mejora adicional en la resistencia a la abrasión, como se demostrará en los ejemplos. De este modo, el acabado no adherente (revestimiento) de la presente invención proporciona una resistencia a la abrasión sorprendentemente mejorada. Por ejemplo, una pequeña cantidad de las partículas cerámicas en la capa superior presenta una mayor resistencia a la abrasión que cuando (a) la capa de imprimación contiene una cantidad mucho mayor de las mismas partículas cerámicas, y (b) la capa superior no contiene ninguna de las partículas cerámicas. Sorprendentemente, colocando las partículas cerámicas en la capa superior se mejora la resistencia a la abrasión por encima del uso de las partículas cerámicas en la capa de imprimación.

En un aspecto de la presente invención, la capa superior tiene un espesor de aproximadamente 12,7 a 25,4 micrómetros (de 0,5 a 1 milipulgadas). En otro aspecto, la capa superior tiene un espesor que es superior a la dimensión menor de dichas partículas cerámicas. En otro aspecto más, el espesor de la capa superior es inferior a la dimensión mayor de las partículas cerámicas. A partir de los aspectos anteriores, es evidente que las partículas cerámicas habitualmente tienen una forma irregular, similar a la gravilla, o con un aspecto parecido a pastillas (si se miran con una lupa) y tienen una dimensión mayor (longitud o eje mayor) y una dimensión menor (altura o eje menor). Tras la aplicación de la composición de la capa superior desde un medio líquido a un sustrato al que se ha aplicado una capa de imprimación, seguida del secado, las partículas tienen tendencia a depositarse dentro del espesor de la capa superior resultante, por lo cual sólo la dimensión menor de las partículas tiene tendencia a extenderse perpendicularmente desde el sustrato que se está revistiendo. Esto suele proporcionar una buena superficie expuesta no adherente, que contribuye a la propiedad de no adherencia del revestimiento. Esta capa intermedia se puede cubrir con una capa final que toda sea prácticamente fluoropolímero para proporcionar una mejora adicional en la propiedad antiadherente.

Otra realización de la presente invención es la composición de capa superior (capa intermedia) descrita anteriormente. Esta composición es aplicable para proporcionar sobre una superficie un revestimiento no adherente resistente a la abrasión, especialmente una capa de imprimación, comprendiendo dicha composición un fluoropolímero y una cantidad eficaz de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de al menos aproximadamente 10 micrómetros para mejorar la resistencia a la abrasión de dicho revestimiento sobre dicha superficie, preferiblemente en al menos un 10%, según lo determinado por el método SBAR seco, conteniendo dicha composición opcionalmente un promotor de la adherencia en una cantidad de hasta aproximadamente un 10% en peso del peso de dicho fluoropolímero. Preferiblemente, la cantidad de dicho fluoropolímero en la capa superior es una cantidad eficaz para proporcionar una película continua, dentro de la cual dichas partículas cerámicas se dispersan al aplicar dicha composición a la superficie para formar el revestimiento, constituyendo las partículas cerámicas presentes en dicha composición al menos aproximadamente hasta un 3% en peso del peso combinado de dicho fluoropolímero y de las partículas cerámicas. La composición de la capa superior de la presente invención también contiene preferiblemente, como un componente adicional, partículas de endurecedor inorgánico de película que tienen un tamaño medio de partículas de menos de aproximadamente 5 micrómetros.

Descripción detallada de la invención

Los componentes principales de la capa superior usados en la presente invención son el fluoropolímero, como el componente no adherente, y las partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de al menos 10 micrómetros como el componente resistente a la abrasión. Estos componentes pueden estar también presentes en la capa de imprimación, junto con suficiente promotor de la adherencia para obtener adherencia al sustrato al que se le está dando el revestimiento no adherente.

Con respecto al fluoropolímero, se aplica la siguiente descripción al fluoropolímero presente en la capa de imprimación y en la capa superior, y en la capa final. El fluoropolímero es una resina fluorocarbonada. El fluoropolímero puede ser un fluoropolímero que no se fabrique en forma de masa fundida, con una viscosidad de termofluencia de la masa fundida de al menos 1×10^7 Pa·s. Una realización es politetrafluoroetileno (PTFE) con una viscosidad de termofluencia de la masa fundida de al menos 1×10^7 Pa·s, a 380°C, con la estabilidad térmica más alta en medio del fluoropolímero. Este PTFE que no se fabrica en forma de masa fundida también puede contener una pequeña cantidad de modificador comonomero que mejora la capacidad para formar películas durante la cocción (fusión), como por ejemplo una

perfluoroolefina, especialmente hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquilvinil)-éter, especialmente en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, prefiriéndose el perfluoro(propilvinil-éter) (PPVE). La cantidad de este modificador será insuficiente para conferir capacidad de fabricación en forma de masa fundida al PTFE, que es generalmente no superior al 0,5% en moles. El PTFE, también para simplificar, puede tener una viscosidad de termofluencia de la masa fundida individual, normalmente de al menos 1×10^8 Pa·s, aunque se puede usar una mezcla de PTFE con diferentes viscosidades de la masa fundida para formar el componente no adherente.

El fluoropolímero también puede ser un fluoropolímero que se puede fabricar en forma de masa fundida, o bien combinado (mezclado) con el PTFE, o en lugar de él. Ejemplos de este tipo de fluoropolímeros que se pueden fabricar en forma de masa fundida incluyen copolímeros de TFE y al menos un monómero copolimerizable fluorado (comonómero) presente en el polímero en cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero sustancialmente por debajo del homopolímero de TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), p. ej., a una temperatura de fusión no superior a 315°C. Los comonómeros con TFE preferidos incluyen los monómeros perfluorados tales como las perfluoroolefinas que tienen 3-6 átomos de carbono y los perfluoro(alquilviniléteres) (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, especialmente 1-3 átomos de carbono. Los comonómeros especialmente preferidos incluyen el hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etilviniléter) (PEVE), perfluoro(propilviniléter) (PPVE) y perfluoro(metilviniléter) (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero TFE/HFP), PFA (copolímero TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en el que el PAVE es PEVE y/o PPVE, y MFA (TFE/PMVE/PAVE en el que el grupo alquilo del PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno que se pueden fabricar en forma de masa fundida es irrelevante con la salvedad de que sea suficiente para que sean formadores de películas y puedan mantener una forma moldeada de modo que tengan integridad en la aplicación de la capa inferior. Habitualmente, la viscosidad de la masa fundida será de al menos de 1×10^2 Pa·s, y puede llegar hasta aproximadamente $60 - 100 \times 10^3$ Pa·s, medida a 372°C de acuerdo con ASTM D-1238.

Una composición preferida es una mezcla de fluoropolímero que no se puede fabricar en forma de masa fundida, que tiene por ejemplo una viscosidad de termofluencia de la masa fundida en el intervalo de 1×10^7 a 1×10^{11} Pa·s y un fluoropolímero que se puede fabricar en forma de masa fundida que tiene por ejemplo una viscosidad en el intervalo de 1×10^3 a 1×10^5 Pa·s.

El fluoropolímero se selecciona en la capa de imprimación y en la capa superior y en la capa intermedia y la capa final de modo que sean suficientemente compatibles, una con otra, con el fin de conseguir la adherencia entre capas al realizar la cocción cuando el fluoropolímero está presente en capas adyacentes.

El componente de fluoropolímero se puede conseguir generalmente como una dispersión del polímero en agua, que es la forma preferida para las composiciones de la capa de imprimación, de la capa superior, de la capa intermedia y de la capa final usadas en la presente invención para conseguir una fácil aplicación y unas características compatibles con el medio ambiente. Por "dispersión" se entiende que las partículas de resina de fluoropolímero son coloidales en su tamaño y se dispersan de manera estable en el medio acuoso, de modo que las partículas no precipitan durante el tiempo en que se usa la dispersión. Esto se consigue debido al pequeño tamaño de las partículas de fluoropolímero, habitualmente del orden de menos de 0,5 micrómetros, y al uso de agente tensioactivo en la dispersión acuosa por parte del fabricante de la dispersión. Estas dispersiones se pueden obtener directamente mediante el procedimiento conocido como polimerización en dispersión acuosa, seguido opcionalmente de concentración y/o adición ulterior de tensioactivo.

Otra forma líquida del fluoropolímero que se va a usar para formar cualquiera de las capas anteriormente descritas es la dispersión del fluoropolímero en un líquido orgánico. Esto es especialmente útil cuando el fluoropolímero es micropolvo de PTFE, que es un PTFE de bajo peso molecular que tiene fluidez cuando está en forma de masa fundida. El micropolvo de PTFE se puede usar también en forma de dispersión acuosa. Las dispersiones acuosas de fluoropolímero anteriormente descritas pueden incluir líquido orgánico miscible.

Con respecto al componente de partículas cerámicas, el material cerámico a partir del cual se fabrican las partículas está compuesto por uno o más materiales de tipo carga inorgánica, no-metálica, que son inertes con respecto a los otros componentes de la composición y térmicamente estables a su eventual temperatura de cocción, a la cual funde el fluoropolímero. Las partículas cerámicas son insolubles en agua y/o en disolvente, de modo que habitualmente se dispersan uniformemente pero no se disuelven en el medio acuoso u orgánico en el que se dispersa el fluoropolímero. Las partículas cerámicas tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula no superior a aproximadamente 50 micrómetros. El tamaño medio de partícula preferido para las partículas cerámicas es de aproximadamente 14 a 36 micrómetros y muy preferiblemente, de aproximadamente 20 a 30 micrómetros. Las partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partícula de al menos aproximadamente 10 micrómetros según se describe en la presente memoria se pueden describir como partículas cerámicas grandes.

Las partículas cerámicas tienen preferiblemente una dureza en la escala de Knoop de al menos 1200 y más preferiblemente de al menos 1500. La dureza Knoop es una escala que se usa para describir la resistencia de un material a la penetración o al rayado. Las partículas cerámicas grandes imparten una resistencia a la abrasión al revestimiento no adherente usado en la durabilidad de la presente invención al desviar las fuerzas abrasivas aplicadas a la superficie del revestimiento.

Las partículas cerámicas grandes habitualmente tienen una relación dimensional superior a 1,5, lo que denota alguna irregularidad en la forma pero, preferiblemente, no superior a aproximadamente 5:1 para que no parezcan placas. Por relación dimensional se entiende una relación de la dimensión o diámetro más largo (longitud o eje mayor) de una partícula a la mayor distancia de la dimensión menor (altura) medida en dirección perpendicular al diámetro más largo de una partícula como se muestra en la Fig. 1 de la Patente de EE.UU. 6.291.054. La relación dimensional es un medio de cuantificación de una forma de partícula preferida y su orientación.

Ejemplos de endurecedores de película de tipo carga inorgánica incluyen los óxidos inorgánicos, carburos, boruros y nitruros que tienen una dureza en la escala de Knoop de al menos 1.200. Se prefieren los óxidos inorgánicos, nitruros, boruros y carburos de circonio, tantalio, titanio, wolframio, boro, aluminio y berilio. En particular se prefieren el carburo de silicio y el óxido de aluminio. Los valores habituales de dureza Knoop para las composiciones inorgánicas preferidas son los siguientes: circonia (1200); nitruro de aluminio (1225); berilia (1300); nitruro de circonio (1510); boruro de circonio (1560); nitruro de titanio (1770); carburo de tantalio (1800); carburo de wolframio (1880); alúmina (2025); carburo de circonio (2150); carburo de titanio (2470); carburo de silicio (2500); boruro de aluminio (2500); boruro de titanio (2850). Es por eso evidente, según los ejemplos anteriores del material cerámico a partir del cual se fabrican las partículas cerámicas grandes que se usan en la presente invención, que el material cerámico es un compuesto inorgánico y no un único elemento. También podría considerarse el material cerámico como un óxido, nitruro, boruro, o carburo de un elemento metálico. El componente de partículas cerámicas grandes de la composición usada en la presente invención pueden ser partículas de un único material cerámico o una mezcla de partículas de diferentes materiales cerámicos. La partícula cerámica grande preferida es de SiC. Otra partícula cerámica grande preferida es el Al_2O_3 .

Según la presente invención, las partículas cerámicas grandes están presentes en la capa superior y también están presentes, preferiblemente, en la capa de imprimación.

La cantidad de partículas cerámicas grandes presentes en la capa superior es la que es eficaz para aumentar la resistencia a la abrasión de esta capa, preferiblemente al menos un 20% superior a la resistencia a la abrasión de la capa, pero sin la presencia de grandes partículas cerámicas. Más preferiblemente, las partículas cerámicas grandes están presentes en una cantidad eficaz para aumentar la resistencia a la abrasión en al menos un 50% y, aún más preferiblemente en al menos un 100%, en comparación con la capa sin partículas cerámicas grandes. La cantidad de fluoropolímero que está presente en la capa superior es al menos una cantidad suficiente (eficaz) para proporcionar una película continua al realizar la cocción de la capa, en la que el fluoropolímero forma una matriz dentro de la cual se dispersan las partículas cerámicas grandes. Se obtiene una mejora significativa en la resistencia a la abrasión cuando el contenido de partículas cerámicas grandes es de al menos aproximadamente un 3% en peso, basado en el peso combinado de las partículas cerámicas grandes y del fluoropolímero en la capa superior que contiene ambos componentes, preferiblemente aproximadamente del 3 al 40% en peso, basado en el peso combinado de las partículas cerámicas grandes y del fluoropolímero de la capa, siendo por ello el contenido de fluoropolímero del 96 al 60% en peso. Esta cantidad de fluoropolímero es suficiente para proporcionar la película deseada al realizar la cocción del revestimiento obtenido a partir de la composición. Más preferiblemente, las partículas cerámicas grandes constituyen aproximadamente el 5 – 40% en peso, muy preferiblemente aproximadamente del 5 al 20% en peso, ambos basados en el peso combinado de estas partículas y del fluoropolímero de la capa que contiene ambos componentes, siendo por ello el contenido en fluoropolímero del 95 al 60% en peso. Estas proporciones de partículas cerámicas grandes y de fluoropolímero se aplican a cada uno de los tamaños de partícula para las partículas cerámicas grandes anteriormente descritas.

En la capa superior del revestimiento no adherente usado en la presente invención pueden estar presentes componentes adicionales. Por ejemplo, la capa superior puede contener endurecedor inorgánico de película con un tamaño de partículas pequeño, es decir, endurecedor inorgánico de película que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 5 micrómetros, preferiblemente inferior a aproximadamente 3 micrómetros y, más preferiblemente, inferior a aproximadamente 1 micrómetro. La identidad del endurecedor inorgánico de película, con un tamaño de partícula pequeño, puede ser la misma que la de las partículas cerámicas grandes, excepto que las partículas grandes y pequeñas no tienen que tener la misma identidad de partículas. La presencia de las partículas pequeñas de endurecedor inorgánico de película tiende a no aumentar la resistencia a la abrasión del revestimiento no adherente obtenido a partir de la composición usada en la presente invención, pero aumenta la dureza del revestimiento y, por lo tanto, su durabilidad contra el rayado. Por eso, la capa superior usada en la presente invención puede contener de 0 a aproximadamente un 30% en peso de las partículas pequeñas de endurecedor inorgánico de película. Preferiblemente están presentes, aproximadamente, del 5 al 30% en peso de estas partículas pequeñas, basado en el peso combinado de las partículas cerámicas grandes, fluoropolímero, y las partículas pequeñas de endurecedor inorgánico de película en una única capa, más preferiblemente aproximadamente del 8 al 20% en peso.

Preferiblemente, la capa superior usada en la presente invención no contiene, es decir, está exenta de, promotor de la adherencia. Un promotor de la adherencia es un material presente normalmente en la capa de imprimación para adherir la capa de imprimación al sustrato no revestido, tal como un material metálico, de vidrio o cerámico. El fluoropolímero, debido a su propiedad de no adherencia no se adhiere al sustrato no revestido y, por eso, no realiza la función de promotor de la adherencia. El fluoropolímero presente en la capa superior tampoco es un promotor de la adherencia, a pesar de que este fluoropolímero adherirá esta capa a una capa adyacente que contiene fluoropolímero durante el proceso de cocción, es decir, para proporcionar adherencia entre capas. Sin embargo, en la composición de la capa superior usada en la presente invención puede estar presente una pequeña cantidad de promotor de la adherencia para obtener adherencia entre capas

cuando la capa sobre la que se aplica la composición de la capa superior no contiene fluoropolímero. Puesto que la presencia de promotor de la adherencia en la capa formada a partir de esta composición tiende a (a) reducir la propiedad de no adherencia de la superficie expuesta de dicha capa y (b) aumenta la dificultad en la aplicación por rociado de la composición en forma de dispersión acuosa, la cantidad de promotor de la adherencia debería ser lo más pequeña posible. Preferiblemente, la cantidad de promotor de la adherencia presente en la composición, si lo hay, no es superior a aproximadamente el 8% en peso, más preferiblemente no es superior a aproximadamente el 5% en peso, basado en el peso del fluoropolímero de la capa superior. La composición también puede estar sustancialmente exenta de promotor de la adherencia, es decir, contener menos del 2% en peso, preferiblemente menos del 1,5% en peso y, más preferiblemente, menos del 1% en peso de promotor de la adherencia, estos pesos están basados en el peso del fluoropolímero de la composición.

El promotor de la adherencia generalmente no contiene flúor. Los promotores de la adherencia habituales son los usados en las capas de imprimación, tal como sílice coloidal y/o polímeros térmicamente estables, habitualmente denominados aglomerantes poliméricos. Aunque el aglomerante polimérico generalmente no contiene flúor, se adhiere al fluoropolímero además de al sustrato al que se aplica la capa de imprimación. En el presente caso, el promotor de la adherencia promueve la adherencia entre capas, especialmente cuando la capa de imprimación aunque contenga aglomerante polimérico, no contiene fluoropolímero. Los aglomerantes poliméricos preferidos son los que son solubles o están solubilizados en agua o en una mezcla de agua y disolvente orgánico para el aglomerante, disolvente que es miscible con agua. Esta solubilidad ayuda a la combinación del aglomerante con el componente de fluoropolímero en forma de dispersión acuosa.

Un ejemplo del componente aglomerante es una sal de ácido poliámico, que se convierte a poliamidoimida (PAI) al realizar la cocción de la composición. Se prefiere este aglomerante porque en la forma totalmente imidizada obtenida al someter a cocción la sal de ácido poliámico, este aglomerante tiene una temperatura de trabajo continua superior a 250°C. La sal de ácido poliámico generalmente se puede conseguir como ácido poliámico con una viscosidad inherente de al menos 0,1 medida como una solución al 0,5% en peso en N,N-dimetilacetamida, a 30°C. Se disuelve en un agente coalescente como, por ejemplo, N-metilpirrolidona, y un agente reductor de la viscosidad como, por ejemplo, un alcohol furfúrico, y se hace reaccionar con una amina terciaria, preferiblemente trietilamina, para formar la sal, que es soluble en agua, como se describe con mayor detalle en la Patente de EE.UU. 4.014.834 (Concannon). El medio de reacción resultante que contiene la sal de ácido poliámico puede mezclarse luego con la dispersión acuosa del fluoropolímero y, debido a que el agente coalescente y el agente reductor de la viscosidad son miscibles en agua, la combinación produce una composición de revestimiento uniforme. La combinación se puede conseguir mezclando simplemente los líquidos juntos, sin agitar en exceso, para evitar la coagulación de la dispersión acuosa de fluoropolímero. Ejemplos de otros aglomerantes adecuados para usar con la presente invención incluyen poliamidoimida (PAI), poliimida (PI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polietersulfona (PES), poli(arileno-éter-cetona), polieterimida, y óxido de poli(1,4(2,6-dimetilfenilo)) conocido comúnmente como poli(óxido de fenileno) (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 vítrea de 220°C. La poliamidoimida es térmicamente estable a temperaturas de al menos 250°C, y se funde a temperaturas de al menos 290°C. El poli(sulfuro de fenileno) se funde a 285°C. Las poli(arileno-éter-cetonas) son térmicamente estables a temperaturas de al menos 250°C y se funden a temperaturas de al menos 300°C.

Para simplificar, sólo se puede usar un aglomerante polimérico para formar el componente promotor de la adherencia, si está presente, de la capa superior. Sin embargo, también se contemplan múltiples aglomerantes poliméricos para usar en esta invención. Esto es particularmente cierto para el uso del aglomerante polimérico en la capa de imprimación. Los aglomerantes poliméricos preferidos son al menos un polímero seleccionado del grupo consistente en PAI, PES, y PPS. Esta preferencia se aplica al aglomerante polimérico usado en la capa de imprimación y en la capa superior, si el promotor de la adherencia está presente en la capa superior.

El revestimiento no adherente de la presente invención puede contener otros materiales de carga que tienen un valor de dureza en la escala de Knoop inferior a 1200 en una o más de las capas que componen el revestimiento no adherente. Las cargas adicionales adecuadas se incluyen escamas de vidrio, perlas de vidrio, fibra de vidrio, silicato de aluminio o de circonio, mica, escamas metálicas, fibra de metal, polvos cerámicos finos, dióxido de silicio, sulfato de bario, talco, etc. que se podrían usar en la capa de imprimación, en la capa superior y/o en la capa final. El revestimiento no adherente también puede contener pigmento, cuya cantidad dependerá del color deseado y el pigmento concreto que se use. El pigmento puede estar presente en cualquiera de las capas (composiciones) de imprimación, superior y final usadas en la presente invención.

Cada una de las capas del revestimiento no adherente de la presente invención se puede aplicar secuencialmente al sustrato por medios convencionales, preferiblemente en forma de un medio líquido y, más preferiblemente, en el que que el líquido del medio comprende agua y la composición que se aplica al sustrato es una dispersión acuosa. La capa de imprimación puede ser cualquiera de las capas de imprimación descritas en la técnica anterior, que contiene habitualmente un promotor de la adherencia, como se ha descrito anteriormente, y fluoropolímero como ingredientes esenciales. Se pueden usar múltiples aglomerantes poliméricos en la capa de imprimación, especialmente cuando se desean ciertas propiedades de uso final, como flexibilidad, dureza, o protección frente a la corrosión. Las combinaciones comunes incluyen PAI/PES, PAI/PPS y PES/PPS. El promotor de la adherencia de la capa de

imprimación puede incluir también una combinación de diferentes promotores de la adherencia, p. ej. sílice coloidal y aglomerante polimérico.

La capa de imprimación contiene un promotor de la adherencia y los promotores de la adherencia anteriormente descritos por ser usados posiblemente en la capa superior, se pueden usar en la capa de imprimación. Los promotores de la adherencia preferidos, usados en la capa de imprimación incluyen al menos uno estos, PAI, PES, y PPS. Sin embargo, la capa de imprimación puede contener partículas cerámicas grandes y puede excluir el fluoropolímero. La capa de imprimación también puede contener endurecedor inorgánico de película que tenga un tamaño medio de partícula inferior a 5 micrómetros como se describió anteriormente. Se prefiere el uso de un fluoropolímero en la capa de imprimación, pero no es necesario para la práctica de la presente invención. Por eso, la capa de imprimación puede estar sustancialmente exenta de fluoropolímero, es decir, contendrá menos de un 10% en peso de fluoropolímero, preferiblemente menos de un 5% en peso de fluoropolímero, basado en el peso de los sólidos de la composición de la capa de imprimación. La referencia a pesos de los sólidos en la presente memoria se refiere al peso después de la cocción.

Generalmente, el fluoropolímero comprenderá 10 - 45% en peso de la capa de imprimación, cuando esté presente en la capa de imprimación, al menos un 70% en peso de la capa intermedia, y al menos un 90% en peso de la capa final. Todos estos porcentajes de peso están basados en los componentes sólidos.

Las aplicaciones en forma de rociado y con rodillo, que forman cada capa, son los métodos de aplicación más convenientes, dependiendo del sustrato que se reviste con la capa de imprimación. También son adecuados otros métodos de revestimiento bien conocidos que incluyen revestimiento por inmersión y mediante bobina. La capa superior se puede aplicar por métodos convencionales sobre la capa de imprimación antes de su secado. Sin embargo, cuando las composiciones de la capa de imprimación y de la capa superior son dispersiones acuosas, la composición de la capa superior se puede aplicar a la capa de imprimación, preferiblemente, después de estar seca al tacto. Lo mismo es válido para la aplicación de la capa final a la capa superior que, entonces, se convierte en la capa intermedia del acabado no adherente. La composición de la capa final puede ser cualquiera de las composiciones del fluoropolímero de la capa final divulgadas. Cuando se forma la capa de imprimación aplicando la composición de la capa de imprimación a partir de un disolvente orgánico, y la capa superior se aplica a partir de un medio acuoso, la capa de imprimación se debería secar de modo que todo el disolvente incompatible con el agua sea eliminado antes de la aplicación de la capa superior. Las propiedades de adherencia de la capa de imprimación al sustrato y la adherencia entre capas se pondrán de manifiesto ellas mismas tras realizar el secado y la cocción de la capa superior junto con el secado y la cocción de la capa de imprimación y de la capa final para formar el acabado no adherente sobre el sustrato.

La estructura resultante en forma de capas de material compuesto se puede cocer para fundir todos los revestimientos al mismo tiempo para formar un acabado no adherente sobre el sustrato. Cuando el fluoropolímero es PTFE, se prefiere usar una alta temperatura de cocción rápida, p. ej., durante 5 minutos a una temperatura de partida de 427°C (800°F) y elevarla a 435°C (815°F). Cuando el fluoropolímero de la capa de imprimación o de la capa superior es una mezcla de PTFE y FEP, p. ej., 50 - 70% en peso de PTFE y 50 - 30% en peso de FEP, la temperatura de cocción se puede reducir a 415°C (780°F), y elevarla a 427°C (800°F) en 3 minutos (tiempo de cocción total).

El sustrato revestido preferiblemente tiene una capa de imprimación que no es superior a 16 micrómetros (0,6 milipulgadas) de espesor, más preferiblemente 8 - 13 micrómetros (de 0,3 a 0,5 milipulgadas) de espesor. Preferiblemente la capa intermedia es más gruesa que la capa de imprimación y es, más preferiblemente, al menos un 50% más gruesa. El espesor de la capa intermedia, después de la cocción, puede ser de 12,5 a 15 micrómetros (de 0,5 a 1,0 milipulgadas) de espesor. Después de realizar la cocción, la capa intermedia (la capa) tiene preferiblemente un espesor que es superior a la dimensión menor de las partículas cerámicas presentes en la capa intermedia, e inferior a la dimensión mayor de estas partículas. Preferiblemente, la capa intermedia tiene de 15 a 23 micrómetros (de 0,6 a 0,9 milipulgadas) y la capa final tiene de 5 a 12 micrómetros (de 0,2 a 0,5 milipulgadas) de espesor. El espesor de las capas que contienen partículas cerámicas grandes se mide mediante el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244) después de realizar la cocción. Los valores de la corriente parásita reflejan un promedio de valores a través del sustrato que incluyen la altura de las partículas grandes y la profundidad de los valles entre partículas. Este método se describe con más detalle en los métodos de ensayo aplicados a la acumulación de las capas de revestimiento sobre un sustrato en la formación del revestimiento no adherente. El espesor de la capa de imprimación también se puede medir sobre el revestimiento no adherente cocido seleccionando el sustrato revestido, p. ej., la sartén, y midiendo el espesor a partir de una micrografía obtenida a partir de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Usando un SEM, se puede hacer una distinción entre la altura de las partículas grandes y la profundidad del valle entre partículas. Los valores del SEM que informan del espesor de la capa de imprimación en el valle entre partículas son de aproximadamente un 50% de los valores de la corriente parásita indicados.

El sustrato usado en la presente invención puede ser un metal o un material cerámico, ejemplos de los cuales incluyen aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, vidrio, y material pirocerámico. Estos materiales pueden formar todo el sustrato o, en el caso de materiales compuestos, sólo la superficie del sustrato. El sustrato puede ser liso, es decir, tener un perfil superficial inferior a 1,25 micrómetros (50 micropulgadas) medido con un analizador de superficies modelo RT 60 fabricado por Alpa Co. de Milán, Italia, y debe estar limpio. Para el material pirocerámico y algún vidrio, se obtienen resultados mejorados mediante la

activación de la superficie del sustrato, por ejemplo mediante un ligero ataque químico que no se ve a simple vista, es decir, que la superficie queda todavía lisa. El sustrato también se puede tratar químicamente con un agente que favorezca la adherencia como, por ejemplo, una capa nebulizada de sal de ácido poliámico, como se describe en la Patente de EE.UU. 5.079.073, concedida a Tannenbaum.

- 5 Los productos que tienen acabados no adherentes de la presente invención incluyen utensilios de cocina, utensilios para hornear, ollas para arroz y sus elementos de inserción, jarras de agua, planchas de hierro, elementos transportadores, canalones, superficies de rodillos, hojas de corte, etc.

Métodos de ensayo

Ensayo SBAR seco:

- 10 Se evalúa, con un sustrato revestido no adherente, la resistencia a la abrasión de los revestimientos no adherentes haciendo uso del ensayo SBAR. Este ensayo se basa en la normativa británica BSI (British Standard Specification) para utensilios de cocina BS 7069: 1988, en el que el sistema de revestimiento es sometido a una almohadilla abrasiva fijada a un brazo vertical con un movimiento horizontal oscilante. El aparato realiza un movimiento horizontal oscilante del brazo de 100 mm \pm 5 mm (4 pulgadas \pm 0,25 pulgadas) desde el centro del cilindro a una
- 15 velocidad media de \pm 10 m/min. La almohadilla abrasiva (3M Scotch-Brite 7447) es una banda de nilón aleatorio impregnada con resina fenólica y óxido de aluminio que se fija al cilindro y está provista de una carga para aplicar una fuerza total de \pm 15 N (masa del brazo + peso muerto = 4,5 kg o 10 libras) sobre el revestimiento. La muestra del ensayo se prepara revistiendo un sustrato como se explica en los ejemplos realizando el secado y la cocción según se especifica.
- 20 Se realiza el ensayo con el sustrato revestido tal y como está preparado, sin lavar. El sustrato revestido se fija sobre un soporte fijo y la almohadilla cargada con abrasivo se aplica a la superficie antiadherente. La muestra se mantiene estacionaria y el brazo con la almohadilla abrasiva se mueve hacia atrás y hacia adelante cubriendo una distancia de 50 mm \pm 2,5 mm (2 pulgadas \pm 0,1 pulgadas) a ambos lados del punto central del cilindro.
- 25 Después de 250 ciclos, se da la vuelta a la almohadilla abrasiva y se renueva después de otros 250 ciclos. El procedimiento continúa hasta que el metal es visible y entonces se registra el número de ciclos transcurridos hasta el punto de ruptura total del revestimiento. El punto de ruptura total del revestimiento es el punto final del ensayo.

Ensayo de antiadherencia

- 30 La sartén con un revestimiento no adherente se calienta a un intervalo de 190°C (374°F) a 200°C (392°F) y se mantiene en este intervalo de temperatura medida mediante un pirómetro de contacto sobre la superficie del sustrato durante todo el ensayo. Se fríe un huevo en una sartén sin sazonar. Para realizar el ensayo se rompe un huevo sobre la sartén y se cocina durante 3 minutos. Se levanta el huevo con una espátula y se inclina la sartén para que el huevo se pueda deslizar. Se evalúa la facilidad con la que se desliza el huevo. La sartén se vuelve a colocar en el fogón y se da la vuelta al huevo. La yema del huevo se rompe con una espátula y el huevo se cocina durante 2 minutos más. El huevo se levanta de nuevo con una espátula y la facilidad con la que la espátula retira el huevo del
- 35 revestimiento no adherente es la valoración de antiadherencia para el revestimiento. Este ensayo de antiadherencia se repite después de cada 7.500 ciclos del ensayo SBAR realizado sobre el revestimiento no adherente. Para todos los revestimientos no adherentes de los siguientes ejemplos, incluyendo los revestimientos comparativos, el huevo se retiró fácilmente de la superficie no adherente con la espátula durante la vida útil del revestimiento en el ensayo SBAR, hasta el momento en el que el metal del sustrato se hizo visible por primera vez. La excepción a esta observación es el revestimiento no adherente del ejemplo 12 mostrado en la Tabla 8, en el que la antiadherencia empezó a deteriorarse a los 45.000 ciclos.

Espesor de la película seca (DFT)

- 45 El espesor del revestimiento cocido se mide con un instrumento para determinar el espesor de películas, p. ej., un Fisherscope, basado en el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244). Debido a la presencia de partículas grandes en los revestimientos, la determinación del espesor se realiza sobre muestras del material colocadas sobre la sartén. Para preparar las muestras del material, se fija una muestra del material a la sartén de metal y se coloca una cinta sobre dos áreas adyacentes antes de la aplicación del revestimiento. La capa de imprimación se aplica como se especifica en los ejemplos y se retira una cinta para exponer el metal desnudo sobre el que se coloca una segunda muestra del material. La capa intermedia se aplica posteriormente y se retira la segunda cinta para
- 50 exponer la superficie sobre la que se aplica una tercera muestra del material. La medición de la primera muestra del material proporciona un espesor total de los tres revestimientos – capa de imprimación, capa intermedia y capa final. La medición de la segunda muestra de material proporciona el espesor de la capa intermedia y la capa final. La medición de la tercera muestra del material proporciona el espesor de la capa final. Los valores individuales para el espesor de la capa de imprimación y el espesor de la capa intermedia se calculan realizando una resta. El espesor de la capa de imprimación se determina restando el valor del espesor de la segunda muestra del material del valor
- 55 de la primera muestra del material. El espesor de la capa intermedia se determina restando el espesor de la tercera muestra del material del espesor de la segunda muestra de material.

Fluoropolímero

Dispersión de PTFE: Dispersión del fluoropolímero TFE de DuPont, con un contenido de sólidos de un 59 - 61% en peso, y RDPS de 170 – 210 nanómetros. La dispersión del fluoropolímero PTFE de calidad 30 se puede conseguir de DuPont Company, Wilmington, DE.

- 5 Dispersión de FEP: Dispersión de fluoropolímero TFE/HFP con un contenido de sólidos del 54,5 - 56,5% en peso, y RDPS de 150 - 210 nanómetros, teniendo la resina un contenido de HFP de 9,3 - 12,4% en peso y un caudal de masa fundida de 11,8 - 21,3 g/10 minutos, medido a 372°C por el método de ASTM D-1238 modificado como se describe en la Patente de EE.UU. 4.380.618.

- 10 Dispersión de PFA: Dispersión del fluoropolímero PFA de DuPont, con un contenido de sólidos del 58 - 62% en peso y RDPS de 185 – 245 nanómetros, teniendo la resina un contenido en PPVE de 2,9 - 3,6% en peso y un caudal de masa fundida de 1,3 - 2,7 g/10 minutos, medido a 372°C por el método de ASTM D-1238 modificado como se describe en la Patente de EE.UU. 4.380.618. La dispersión del fluoropolímero PFA de calidad 335 se puede conseguir de DuPont Company, Wilmington, DE.

Aglomerante polimérico

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

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

Carburo de silicio

Se usa carburo de silicio suministrado por Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Múnich, Alemania.

- 25 P 1200 = 15,3 ± 1 micrómetros de tamaño medio de partícula
 P 600 = 25,8 ± 1 micrómetros de tamaño medio de partícula
 P 400 = 35,0 ± 1,5 micrómetros de tamaño medio de partícula
 P 320 = 46,2 ± 1,5 micrómetros de tamaño medio de partícula
 F1000-D = 5 - 7 micrómetros de tamaño medio de partícula
- 30 El tamaño medio de partícula se mide por sedimentación usando la normativa FEPA-Standard-43-GB 1984R 1993 que se corresponde con la ISO 8486, según la información proporcionada por el proveedor.

Óxido de aluminio

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

35 **Ejemplos**

Se rocía un sistema no adherente de 3 capas, representativo de la invención, sobre las sartenes de aluminio liso en las que se realiza el ensayo que han sido tratadas únicamente lavándolas para eliminar la grasa pero sin erosionarlas por medios mecánicos. Las composiciones de la dispersión acuosa de la capa de imprimación, la capa intermedia y la capa final se muestran en las Tablas 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

40 Tabla 1 - Composiciones de la capa de imprimación A, B y C

Ingredientes	% en peso					
	Capa de imprimación A		Capa de imprimación B		Capa de imprimación C	
	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca
	Capa de imprimación A		Capa de imprimación B		Capa de imprimación C	
SÍLICE COLOIDAL	0,95	3,43	1,08	5,23	0,83	4,11
POLÍMERO DE POLIAMIDA-IMIDA	4,65	16,83	5,12	24,82	5,55	27,45
POLI(NAFTALENOSULFONATO) DE SODIO	0,19	0,68	0,00	0,00	0,16	0,81

ES 2 530 077 T3

Ingredientes	% en peso					
	Capa de imprimación A		Capa de imprimación B		Capa de imprimación C	
	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca
	Capa de imprimación A		Capa de imprimación B		Capa de imprimación C	
PTFE	4,19	15,19	4,78	23,18	0,00	0,00
PFA	2,07	7,51	2,36	11,46	0,00	0,00
AGENTE TENSIOACTIVO NO IÓNICO	0,96	0,00	0,67	0,00	0,14	0,00
MICA	0,00	0,00	0,05	0,24	0,00	0,00
METILPIRROLIDONA	2,78	0,00	3,07	0,00	3,33	0,00
NEGRO DE CARBONO	0,31	1,13	0,00	0,00	0,27	1,32
PIGMENTO AZUL ULTRAMARINO	1,76	6,38	7,22	35,02	1,55	7,65
ÓXIDO DE ALUMINIO	8,15	29,54	0,00	0,00	7,08	35,02
ÓXIDO DE CINC	0,00	0,01	0,01	0,04	0,001	0,01
SiC, P600	5,33	19,30	0,00	0,00	2,39	11,82
SiC, P400	0,00	0,00	0,00	0,00	2,39	11,82
HIDROXIPROPILCELULOSA	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
2,4,7,9-TETRAMETIL-5-DECINO-4,7,DIOL	0,24	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00
AGUA	63,09	0,00	69,47	0,00	69,97	0,00
TRJETANOLAMINA	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
ALCOHOL FURFURÍLICO	3,58	0,00	4,01	0,00	3,76	0,00
DIETILAMINOETANOL	0,66	0,00	0,72	0,00	0,78	0,00
TRJETILAMINA	1,31	0,00	1,44	0,00	1,57	0,00
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

La capa de imprimación A tiene a la vez fluoropolímero y SiC. La capa de imprimación B tiene fluoropolímero, pero no tiene SiC. La capa de imprimación C tiene SiC pero no tiene fluoropolímero.

Tabla 2 – Composiciones de las capas intermedias A, B

Ingredientes	% en peso			
	Capa intermedia A		Capa intermedia B	
	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca
	Capa intermedia A		Capa intermedia B	
PAI	0,00	0,00	0,53	1,39
POLI(NAFTALENOSULFONATO) DE SODIO	0,22	0,51	0,09	0,24
POLÍMERO ACRÍLICO	5,13	0,00	4,75	0,00
PFA	5,01	11,73	4,51	11,85
PTFE	28,39	66,46	25,55	67,10
ÁCIDO OLEICO	1,02	0,00	1,13	0,00
MICA/TIO ₂ /ÓXIDO DE ESTAÑO	0,73	1,72	0,66	1,74
DIETILENGLICOL- MONOBUTÍL- ÉTER	2,03	0,00	2,23	0,00
HIDROCARBURO AROMÁTICO	2,46	0,00	2,73	0,00
NEGRO DE CARBONO	1,05	2,45	1,14	2,98
PIGMENTO AZUL ULTRAMARINO	0,28	0,65	0,50	1,32
ÓXIDO DE ALUMINIO	6,56	15,36	0,00	0,00
SiC	0,00	0,00	4,56	11,97
OCTANOATO DE CERIO	0,48	1,12	0,54	1,41
HIDROXIPROPILCELULOSA	0,02	0,00	0,00	0,00
AGENTE TENSIOACTIVO NO IÓNICO	3,74	0,00	4,02	0,00

Ingredientes	% en peso			
	Capa intermedia A		Capa intermedia B	
	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca
	Capa intermedia A		Capa intermedia B	
AGUA	38,97	0,00	41,94	0,00
TRJETANOLAMINA	3,90	0,00	4,27	0,00
DIETILAMINOETANOL	0,00	0,00	0,08	0,00
METILPIRROLIDONA	0,00	0,00	0,30	0,00
ALCOHOL FURFURÍLICO	0,00	0,00	0,37	0,00
TRJETILAMINA	0,00	0,00	0,15	0,00
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

La capa intermedia A no contiene SiC, y la capa intermedia B contiene SiC.

Tabla 3 – Composiciones de las capas intermedias C – J

	Capa intermedia C	Capa intermedia D	Capa intermedia E	Capa intermedia F	Capa intermedia G	Capa intermedia H	Capa intermedia I	Capa intermedia J
Tipo SiC	F1000-D (5-7 µm)	P600 (25,8)	P320 (46,2)	P1200 (15,3)	P600 (25,8)	P600 (25,8)	P600 (25,8)	P600 (25,8)
Ingredientes	% en peso							
	Húmeda	Húmeda	Húmeda	Húmeda	Húmeda	Húmeda	Húmeda	Húmeda
SiC	5,50	5,50	5,50	5,50	1,74	15,40	3,55	5,43
Capa intermedia A	94,50	94,50	94,50	94,50	98,26	84,60	96,45	94,57

Las capas intermedias C, D, E, F, y J contienen aproximadamente la misma cantidad de SiC, pero de diferentes tamaños medios de partícula. Las capas intermedias G, H, e I contienen CSi del mismo tamaño medio de partícula, pero en diferentes cantidades.

5

Tabla 4 – Composición de la capa final

Ingredientes	% en peso	
	Capa de imprimación	
	Húmeda	Seca
POLÍMERO ACRÍLICO	5,17	0,00
PFA	2,09	4,89
PTFE	39,68	92,91
ÁCIDO OLEICO	1,21	
MICA/TIO ₂ /ÓXIDO DE ESTAÑO	0,37	0,87
DIETILENGLICOL- MONOBUTÍL- ÉTER	2,41	
HIDROCARBURO AROMÁTICO	2,95	
OCTANOATO DE CERIO	0,57	1,33
AGENTE TENSIOACTIVO NO IÓNICO	4,69	
AGUA	36,29	
TRJETANOLAMINA	4,58	
Total	100,0	100,0

Se rocía la capa de imprimación sobre en el sustrato de aluminio y se seca a 66°C (150°F) durante 10 minutos. Se rocía luego la capa intermedia sobre la capa de imprimación seca. Se aplica (rociada) la capa final sobre la capa intermedia, antes de que ésta esté seca.. Se fuerza el secado del revestimiento a 149°C (300°F) durante 10 minutos, y luego se cura a 427°C (800°F) durante 5 minutos. El espesor de la película del revestimiento (DFT) seco para la capa de imprimación / capa intermedia / capa final se determina mediante las muestras del material

10

usando el análisis de corriente parásita como se ha descrito anteriormente. En general los espesores son los siguientes: capa de imprimación 7,8 – 13,8 micrómetros (0,31 – 0,55 milipulgadas) / capa intermedia 15,5 – 20,5 micrómetros (0,62 – 0,82 milipulgadas) / capa final 5 – 12 micrómetros (0,2 – 0,48 milipulgadas).

- 5 Los ejemplos presentados en las Tablas que aparecen a continuación muestran una resistencia a la abrasión del sistema de 3 capas con cantidades y tamaños de partículas SiC en la capa intermedia del sistema de revestimiento que varían. Las sartenes del ensayo con revestimiento no adherente son sometidas a un ensayo SBAR seco para evaluar la resistencia a la abrasión.

Partículas de SiC en la capa intermedia - % de carga

- 10 Los resultados del ensayo de abrasión de un sistema de 3 capas, con partículas de SiC en la capa intermedia, se muestran en la Tabla 5. El tamaño de partículas de SiC se mantiene en 25,8 micrómetros, aunque varía el % en peso. Las grandes mejoras en los resultados del SBAR seco se ven incluso con pequeñas cantidades si son de SiC, y aumenta con una mayor carga de partículas de SiC. No hay partículas de SiC presentes en la capa de imprimación usada (Capa de imprimación B).

Tabla 5 – Comportamiento basado de la carga de SiC de la capa intermedia

Ejemplo	Comp. 1	1	2	3	4
Promedio de ciclos SBAR K seco	1,1	26,5	35,8	31,0	43,8
% de mejora del SBAR seco frente al comp. 1	--	2260	3080	2660	3790
Capa de imprimación	B	B	B	B	B
% en peso de SiC de la capa de imprimación	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tamaño de partícula del SiC de la capa de imprimación (micrómetros)	--	--	--	--	--
Capa intermedia	A	G	I	D	H
% en peso del SiC de la capa intermedia (seca), sólidos totales	0,00	3,98	7,93	11,99	29,88
Tamaño de partícula del SiC de la capa intermedia (micrómetros)	--	25,8	25,8	25,8	25,8
% en peso del fluoropolímero de la capa intermedia (seca)	78,19	75,08	71,99	68,81	54,83
% en peso del SiC de la capa intermedia /SiC más fluoropolímero (seca)	--	5,03	9,92	14,84	35,27

- 15 Partículas de SiC en la capa intermedia – Efecto del tamaño de partícula

- Los resultados del ensayo de abrasión de un sistema de 3 capas, con partículas de SiC en la capa intermedia, se muestran en las Tablas 6 y 7. El tamaño de las partículas de SiC en la capa intermedia varía en el intervalo de 5 - 7 micrómetros a 46 micrómetros a un relación de carga de aproximadamente el 12% en peso en la película seca. En la Tabla 6, las muestras también tienen partículas de SiC en la capa de imprimación, teniendo esas partículas un tamaño de partícula de 25,8 micrómetros. En la Tabla 7, las muestras no tienen partículas de SiC en la capa de imprimación. Los resultados muestran resultados de SBAR seco aumentados de todas las muestras que tienen una partícula por encima de los 14 micrómetros en la capa intermedia, con resultados sorprendentemente superiores para las muestras que contienen partículas de SiC en el intervalo de 20 – 30 micrómetros en la capa intermedia. La comparación del ejemplo comparativo 2, en el que la capa de imprimación contiene un 19,30% en peso de SiC, con el ejemplo 1 de la Tabla 5, en el que no están presentes las partículas de SiC en la capa de imprimación y sólo está presente un 3,98% en peso de SiC en la capa intermedia revela la eficacia mucho mayor de la presencia de las grandes partículas de SiC en la capa intermedia que en la capa de imprimación. El revestimiento del ejemplo 1 presenta más de un 40% de mejora en la resistencia a la abrasión SBAR respecto a la del ejemplo comparativo 2 con menos de un 25% de la cantidad de SiC usada en la capa de imprimación del ejemplo comparativo 2.

- 30 Tabla 6 – Comportamiento basado en el tamaño de partícula del SiC en la capa intermedia, con SiC en la capa de imprimación

Ejemplo	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7
Promedio de ciclos SBAR K seco	18,4	20,8	29,0	42,0	38,0
% de mejora de SBAR seco frente al comp. 2'	--	13	57	128	106
Capa de imprimación	A	A	A	A	A
% en peso de SiC de la capa de imprimación (seca)	19,30	19,30	19,30	19,30	19,30

Ejemplo	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7
Tamaño de partícula del SiC de la capa de imprimación (micrómetros)	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8
% en peso del fluoropolímero de la capa de imprimación (seca)	22,70	22,70	22,70	22,70	22,70
Capa intermedia	A	C	F	J	E
% en peso de SiC de la capa intermedia (Seco), sólidos totales	0,00	11,99	11,99	11,85	11,99
Tamaño de partícula del SiC de la capa intermedia (micrómetros)	--	5 - 7	15,3	25,8	46,2
% en peso del fluoropolímero de la capa intermedia (seca)	78,19	68,81	68,81	68,93	68,81
% en peso de SiC de la capa intermedia /SiC más fluoropolímero (seca)	--	14,84	14,84	14,67	14,84

Cálculo del % de mejora: $((29,0 - 18,4) \div 18,4) \times 100$

Tabla 7 - Comportamiento basado en el tamaño de partícula del SiC de la capa intermedia, sin SiC en la capa de imprimación

Ejemplo	Comp. 1	8	9	10
Promedio de ciclos SBAR K seco	1,1	15,5	31,0	22,5
% de mejora SBAR seco frente al comp. 1	--	1280	2660	1900
Capa de imprimación	B	B	B	B
% en peso de SiC de la capa de imprimación	0,00	0,00	0,00	0,00
Tamaño de partícula de SiC de la capa de imprimación (micrómetros)	--	--	--	--
Capa intermedia	A	F	D	E
% en peso de SiC de la capa intermedia, sólidos totales	0,00	11,99	11,99	11,99
Tamaño de partículas del SiC de la capa intermedia (micrómetros)	--	15,3	25,8	46,2
% en peso del fluoropolímero de la capa intermedia (seca)	78,19	68,81	68,81	68,81
% en peso del SiC de la capa intermedia /SiC más fluoropolímero (seca)	--	14,84	14,84	14,84

Comparación del sistema con y sin fluoropolímero en la capa de imprimación

- 5 En la Tabla 8 se muestran los resultados del ensayo de abrasión de un sistema de 3 capas, con capas de imprimación A (fluoropolímero) y C (sin fluoropolímero), ambas revestidas con la capa intermedia B (% en peso de SiC de 13,2 basado en el peso combinado de SiC y de fluoropolímero). El tamaño medio de partícula de SiC de la capa intermedia es de 25,8 micrómetros.

Tabla 8 – Capa de imprimación con/sin fluoropolímero

Ejemplo	11	12
Promedio de ciclos SBAR K seco	49,8	>50
Capa de imprimación	A	C
% en peso del SiC de la capa de imprimación (seca)	19,30	11,82/11,82
Tamaño de partícula del SiC de la capa de imprimación (micrómetros)	25,8	25,8/35,0
% en peso del fluoropolímero de la capa de imprimación (seca)	22,70	0,00
Capa intermedia	B	B
% en peso del SiC de la capa intermedia (seca), sólidos totales	11,97	11,97
Tamaño de partícula del SiC en la capa intermedia (micrómetros)	25,8	25,8

Ejemplo	11	12
% en peso del fluoropolímero de la capa intermedia (seca)	78,95	78,95
% en peso del SiC de la capa intermedia /SiC más fluoropolímero (seca)	13,17	13,17

5 En otro ejemplo de la presente invención, se usa una capa de imprimación que no tiene fluoropolímero junto con una capa intermedia que no tiene promotor de la adherencia. La capa de imprimación es similar a la capa de imprimación C, salvo que el SiC es enteramente P600, es decir, está formada por un 25,2% en peso del peso seco de la composición de la capa de imprimación. La capa intermedia es similar a la capa intermedia D, salvo que la cantidad de SiC es el 11,7% en peso basado en el peso seco de la composición. Como en el caso de la capa intermedia D, la composición de la capa intermedia usada en este ejemplo no tiene promotor de adherencia PAI. La capa final tiene la misma composición que en la Tabla 4. Las composiciones de la capa de imprimación, la capa intermedia, y la capa final se aplican secuencialmente a un sustrato (sartén de aluminio) de la misma manera que se expuso anteriormente para formar un revestimiento no adherente sobre el sustrato. El espesor del revestimiento (seco) es de 11,3 micrómetros (0,45 milipulgadas) para la capa de imprimación, 19 micrómetros (0,76 milipulgadas) para la capa intermedia, y 9,3 micrómetros (0,37 milipulgadas) para la capa final. El resultado del ensayo SBAR en este revestimiento es de 39.000 ciclos.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sustrato que tiene un revestimiento no adherente sobre el mismo, que comprende una capa superior y una capa de imprimación que adhiere dicha capa superior a dicho sustrato, comprendiendo dicha capa superior fluoropolímero y al menos un 3% en peso de partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partícula de al menos 10 micrómetros, basado dicho % en peso en el peso combinado de dichas partículas cerámicas y dicho fluoropolímero de dicha capa superior, en el que dicho revestimiento no adherente incluye una capa final que comprende fluoropolímero, y tanto dicha capa final como dicha capa de imprimación están exentas de dichas partículas cerámicas que tienen un tamaño medio de partícula de al menos 10 micrómetros.
- 10 2. El sustrato de la reivindicación 1, en el que dicha capa de imprimación comprende un promotor de la adherencia y, opcionalmente, fluoropolímero.
3. El sustrato de la reivindicación 1, en el que de forma adicional está presente un endurecedor inorgánico de película en al menos una de dicha capa de imprimación y dicha capa superior, y dicho endurecedor inorgánico de película tiene un tamaño medio de partículas promedio inferior a 5 micrómetros.
- 15 4. El sustrato de la reivindicación 1, en el que el espesor de dicha capa superior es al menos un 50% superior al espesor de dicha capa de imprimación.
5. El sustrato de la reivindicación 1, en el que dicha capa superior contiene promotor de la adherencia en una cantidad de hasta un 10% en peso basado en el peso de dicho fluoropolímero.
6. El sustrato de la reivindicación 5, en el que dicho promotor de la adherencia se selecciona del grupo consistente en poliamidoimida, polietersulfona, y poli(sulfuro de fenileno).
- 20 7. El sustrato de la reivindicación 1, en el que dicha capa superior está sustancialmente exenta de promotor de la adherencia.
8. El sustrato de la reivindicación 1, en el que dichas partículas cerámicas tienen una dureza en la escala de Knoop de al menos 1200
- 25 9. El sustrato de la reivindicación 1, en el que dicho sustrato es un utensilio de cocina, un utensilio para hornear, una olla para arroz y sus elementos de inserción, una jarra de agua, una plancha de hierro, un elemento transportador, un canalón, una superficie de rodillo, o una hoja de corte.