

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 358**

51 Int. Cl.:

A47J 36/04 (2006.01)

A47J 36/02 (2006.01)

A47J 37/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2013 PCT/JP2013/070876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14021420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2013 E 13825654 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2881022**

54 Título: **Utensilio de cocina**

30 Prioridad:

01.08.2012 JP 2012171383

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

20.09.2017

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12 Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**MOMOSE, HIROMICHI;
SODA, YOSHIHIRO y
KINOSHITA, TAKUYA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 633 358 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

Utensilio de cocina

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un utensilio de cocina. Específicamente, la presente invención se refiere a un utensilio de cocina que tiene una capa de fluororresina.

10 Técnica anterior

Generalmente, los utensilios de cocina tales como sartenes, placas calientes, ollas y ollas internas de cocedores de arroz tienen capas de recubrimiento de fluororresinas, que tienen propiedades excelentes tales como resistencia al calor, propiedades antiadherentes y resistencia a las manchas, sobre sustratos de metal (por ejemplo, sustrato de aluminio, sustrato de acero inoxidable). Tales capas de recubrimiento de fluororresinas sirven para impedir que se quemem o se adhieran los ingredientes durante el cocinado.

Algunos de tales utensilios de cocina con una capa de recubrimiento con fluororresina contienen diversos materiales inorgánicos tales como cargas como material en la capa de recubrimiento principalmente para la mejora de la resistencia a la abrasión.

Se han notificado algunos ejemplos de tales utensilios de cocina. Por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2 dan a conocer la formación de un recubrimiento sobre la superficie de una sartén usando una composición que puede comprender, dependiendo de las necesidades, cargas tales como mica, mica recubierta con óxido de titanio u óxido de hierro, o escamas de metal en una dispersión de fluororresina (por ejemplo, una dispersión de politetrafluoroetileno (PTFE)) que contiene un componente específico.

Lista de menciones

30 - Documentos de patente

Documento de patente 1: WO 99/021927

35 Documento de patente 2: WO 03/011991

Sumario de la invención

- Problema técnico

40 La reciente diversificación de las necesidades del consumidor ha conducido a la demanda de utensilios de cocina con cualidades estéticas excelentes tales como tono de color además de las propiedades requeridas convencionales tales como resistencia al calor, propiedades antiadherentes, resistencia a las manchas y resistencia a la abrasión. Se sabe que la incorporación de mica en los materiales de la capa de recubrimiento proporciona un aspecto brillante a los utensilios de cocina. Sin embargo, todavía hay espacio para la mejora en las cualidades estéticas.

45 En vista de la situación anterior en la técnica, la presente invención está dirigida a proporcionar un utensilio de cocina que tiene cualidades estéticas excelentes.

50 - Solución al problema

Los presentes inventores han desarrollado un utensilio de cocina con una capa de fluororresina que contiene un pigmento. En el presente documento, el pigmento comprende partículas escamosas específicas que están recubiertas con un óxido de metal. Los presentes inventores encontraron entonces que un utensilio de cocina de este tipo presenta un efecto de cambio de color cuando se observa desde diferentes ángulos (a continuación en el presente documento, también se denomina efecto de desplazamiento del color), mediante lo cual presenta cualidades estéticas novedosas que no están presentes en utensilios de cocina convencionales. Los inventores también encontraron que un utensilio de cocina de este tipo mantiene un efecto de desplazamiento del color suficiente y cualidades estéticas excelentes incluso tras su uso en un entorno de alta temperatura, tal como uso para cocinar. Tales hallazgos han conducido a la finalización de la presente invención.

60 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un utensilio de cocina que comprende: un sustrato; y una capa de fluororresina, conteniendo la capa de fluororresina una fluororresina perfluorada y un pigmento que comprende partículas escamosas. El pigmento es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en escamas de sílice recubiertas con un óxido de metal, escamas de vidrio recubiertas con un óxido de metal, y mica recubierta con óxido de silicio.

65

El óxido de metal se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño y óxido de silicio.

La fluororresina perfluorada contiene preferiblemente politetrafluoroetileno.

5

La capa de fluororresina puede contener además mica.

Preferiblemente, el utensilio de cocina de la presente invención contiene además una capa de imprimador.

10

El utensilio de cocina de la presente invención puede contener además una capa transparente.

El utensilio de cocina de la presente invención es preferiblemente una sartén.

- Efectos ventajosos de la invención

15

Al tener la estructura anterior, el utensilio de cocina de la presente invención tiene excelentes cualidades estéticas y puede mantener las excelentes cualidades estéticas incluso tras su uso en un entorno de alta temperatura, tal como uso para cocinar. El utensilio de cocina de la presente invención es particularmente adecuado para su uso como utensilio de cocina para cocinar, tal como una sartén.

20

Descripción de los modos de realización

La presente invención se describe en detalle a continuación.

25

El sustrato que constituye el utensilio de cocina de la presente invención no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen metales tales como metales elementales tales como hierro, aluminio y cobre, y aleaciones de los mismos; y materiales inorgánicos no metálicos tales como porcelana, vidrio y cerámica. Los ejemplos de las aleaciones incluyen acero inoxidable. El sustrato es preferiblemente un metal, y más preferiblemente aluminio o acero inoxidable.

30

El sustrato puede someterse opcionalmente a un tratamiento de superficie tal como desengrasado o formación de rugosidad. El modo de formación de rugosidad no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen ataque químico mediante un ácido o un álcali, oxidación anódica (un tratamiento con alumita) y pulido con chorro de arena. El modo del tratamiento de superficie puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del tipo del sustrato y la composición de recubrimiento con imprimador, considerando si el modo del tratamiento de superficie permite una aplicación uniforme de una composición de recubrimiento con imprimador para formar la capa de imprimador descrita más adelante sin provocar arrugamiento y si logra una adhesión mejorada entre el sustrato y la película de imprimador. Un modo preferible para el tratamiento de superficie es, por ejemplo, pulido con chorro de arena.

35

40

El sustrato puede desengrasarse mediante horneado a 380 °C para descomponer térmicamente y eliminar impurezas tales como aceite. El sustrato puede ser un sustrato de aluminio que se trata en la superficie y luego se hace rugoso con un abrasivo de alúmina.

45

La capa de fluororresina que constituye el utensilio de cocina de la presente invención contiene una fluororresina perfluorada. Esto permite que el utensilio de cocina presente las propiedades que se han requerido de utensilios de cocina con una capa de recubrimiento con fluororresina, tal como propiedades antiadherentes, resistencia al calor y propiedades de deslizamiento.

50

La fluororresina perfluorada puede ser un polímero en el que todos los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono se reemplazan por átomos de flúor. La fluororresina perfluorada puede no procesarse en estado fundido o procesarse en estado fundido.

55

La fluororresina perfluorada puede obtenerse preferiblemente polimerizando monómeros insaturados que contienen flúor que tienen, en la molécula, un grupo vinilo, todos los átomos de hidrógeno del cual se reemplazan por átomos de flúor. La fluororresina perfluorada puede ser un homopolímero de uno de los monómeros insaturados que contienen flúor o un copolímero de dos o más de los monómeros insaturados que contienen flúor. Las fluororresinas perfluoradas pueden usarse individualmente, o en combinación de dos o más de las mismas.

60

Los ejemplos del homopolímero de uno de los monómeros insaturados que contienen flúor y el copolímero de dos o más de los mismos incluyen homopolímeros de tetrafluoroetileno [TFE] [homopolímeros de TFE], politetrafluoroetileno modificado [PTFE modificado], copolímeros de TFE/perfluoro(alquil vinil éter) [PAVE] [PFA] y copolímeros de TFE/hexafluoropropileno [HFP] [FEP]. Los homopolímeros de TFE no pueden procesarse en estado fundido.

65

El "PTFE modificado" significa uno obtenido copolimerizando TFE con un comonómero en una pequeña cantidad tal que no proporciona procesabilidad en estado fundido al copolímero resultante. El comonómero en una pequeña

cantidad no está particularmente limitado. Los ejemplos del comonomero incluyen HFP, clorotrifluoroetileno [CTFE] y PAVE. La proporción del comonomero añadido al PTFE modificado varía dependiendo de los tipos del comonomero. Por ejemplo, cuando se usa PAVE, la proporción del comonomero es generalmente de preferiblemente el 0,001 al 1 % en masa basándose en la masa total del TFE y el comonomero.

La fluororresina perfluorada contiene preferiblemente politetrafluoroetileno [PTFE] (un homopolímero de TFE y/o un PTFE modificado) indicado anteriormente.

La fluororresina perfluorada también contiene preferiblemente PFA y/o FEP en combinación con PTFE.

La fluororresina perfluorada puede obtenerse mediante una polimerización conocida convencionalmente tal como polimerización en suspensión o polimerización en emulsión. En la polimerización, las condiciones de polimerización tales como temperatura y presión, e iniciadores de la polimerización u otros aditivos, pueden seleccionarse apropiadamente dependiendo de la composición o la cantidad del polímero deseado.

La fluororresina perfluorada tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de 2×10^4 a 1×10^7 , y de manera particularmente preferible de 2×10^5 a 8×10^6 . Si el peso molecular promedio en número es menor de 2×10^4 , las películas recubiertas tienden a ser frágiles. Si el peso molecular promedio en número supera 1×10^7 , la viscosidad de la masa fundida se vuelve demasiado alta, y por tanto es menos probable que las partículas se fusionen entre sí.

El peso molecular promedio en número del PTFE puede determinarse según el método mostrado en "Journal of Applied Polymer Science" vol. 17, págs. 3253-3257 (1973). El peso molecular promedio en número del FEP puede determinarse: determinando la velocidad de flujo del fundido (MFR) del FEP según el método de la norma ASTM D 2116; calculando la viscosidad de la masa fundida (MV) según la fórmula (1) a continuación; y calculando el peso molecular promedio en número (Mn) según la fórmula (2).

Fórmula (1):

$$MV = \frac{\pi \times \text{presión de trabajo (k g f} \bullet \text{mm}^2) \times \text{diámetro de orificio (mm)}}{8 \times MFR \times \text{diámetro de orificio (mm)}}$$

Fórmula (2):

$$Mn = 3,4 \sqrt{\frac{MV}{162 \times 10^{-13}}}$$

Las partículas de fluororresina perfluorada que pueden usarse son, por ejemplo, un producto puro de partículas finas preparadas mediante polimerización, tal como polimerización en emulsión, de un fluoromonómero (partículas finas en una dispersión acuosa de una fluororresina perfluorada). Las partículas finas tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio de 0,01 a 100 μm , y de manera particularmente preferible de 0,1 a 5 μm . Si las partículas finas tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 0,01 μm , las propiedades de formación de película tienden a ser bajas, mientras que si tienen un tamaño de partícula promedio de más de 100 μm , la boquilla de una pistola tiende a obstruirse en el recubrimiento.

En la presente invención, puede usarse la dispersión acuosa de partículas de fluororresina perfluorada obtenidas mediante polimerización en emulsión o partículas pulverulentas obtenidas a partir de esta dispersión acuosa. Se prefiere la dispersión acuosa porque el polvo puede tener una mala capacidad de manipulación debido a la repulsión eléctrica entre las partículas. La dispersión acuosa de la fluororresina perfluorada tiene preferiblemente un contenido en sólidos de fluororresina perfluorada del 20 al 80 % en masa y de manera particularmente preferible del 40 al 70 % en masa, desde el punto de vista de una buena estabilidad de la dispersión y buenas propiedades de formación de recubrimiento cuando se recubre. El contenido en sólidos puede ajustarse apropiadamente en la etapa de preparación de una composición de dispersión acuosa de la fluororresina perfluorada.

La capa de fluororresina que constituye el utensilio de cocina de la presente invención también contiene un pigmento que comprende partículas escamosas específicas recubiertas con un óxido de metal (a continuación en el presente documento, también denominado pigmento escamoso recubierto con óxido de metal). El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal proporciona el efecto de desplazamiento del color, es decir, un efecto en el que el tono de color de la capa de fluororresina cambia cuando se observa desde diferentes ángulos. Como resultado, el utensilio de cocina de la presente invención tiene excelentes cualidades estéticas que no están presentes en utensilios de cocina de la técnica anterior. El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal también sirve como carga y por tanto presenta además un efecto de mejora de la resistencia a la abrasión de la capa de fluororresina.

Las partículas escamosas que constituyen el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal, es decir, las partículas escamosas que son sustratos que van a recubrirse con un óxido de metal, son al menos una seleccionada del grupo que consiste en escamas de sílice, escamas de vidrio y mica. Estas partículas escamosas proporcionarán un excelente efecto de desplazamiento del color.

En el presente documento, las partículas escamosas significan partículas que tienen una razón de aspecto (tamaño de partícula promedio/grosor promedio) de 5 o más. La razón de aspecto puede calcularse a partir del tamaño de partícula promedio y el grosor promedio medido con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se emplea la razón de aspecto promedio de 30 muestras.

El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal tiene preferiblemente una razón de aspecto de 5 a 750, y más preferiblemente de 20 a 200. Un límite inferior más preferido de la misma es 30, y un límite superior más preferido es 100. La razón de aspecto del pigmento escamoso recubierto con óxido de metal puede medirse mediante el método descrito anteriormente.

El óxido de metal no está particularmente limitado siempre que sea un óxido de un metal. Los ejemplos del óxido de metal incluyen óxido de titanio (TiO_2 (dióxido de titanio)), óxido de hierro (Fe_2O_3 (trióxido de dihierro)), óxido de estaño (SnO_2 (dióxido de estaño)) y óxido de silicio (SiO_2 (dióxido de silicio)). Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos. Para lograr un excelente efecto de desplazamiento del color, el óxido de metal es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de titanio (TiO_2 (dióxido de titanio)) y óxido de hierro (Fe_2O_3 (trióxido de dihierro)). Si las partículas escamosas son mica, se prefiere particularmente el uso combinado de óxido de titanio y óxido de silicio como óxidos de metal.

El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en escamas de sílice recubiertas con un óxido de metal, escamas de vidrio recubiertas con un óxido de metal y mica recubierta con óxido de silicio (mica recubierta con óxido de silicio), y más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en escamas de sílice recubiertas con óxido de titanio, escamas de sílice recubiertas con óxido de hierro, escamas de vidrio recubiertas con óxido de titanio y mica recubierta con óxido de titanio/óxido de silicio, y todavía más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en escamas de sílice recubiertas con óxido de titanio, escamas de sílice recubiertas con óxido de hierro y escamas de vidrio recubiertas con óxido de titanio. Se prefiere desde el punto de vista de cualidades estéticas que la capa de fluororresina no contenga mica que no esté recubierta con óxido de silicio.

El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal tiene preferiblemente un tamaño de partícula promedio de 1 a 200 μm . El límite inferior del mismo es más preferiblemente 3 μm , todavía más preferiblemente 5 μm y de manera particularmente preferible 10 μm . El límite superior del mismo es más preferiblemente 60 μm , todavía más preferiblemente 50 μm y de manera particularmente preferible 40 μm . El tamaño de partícula promedio en el presente documento puede calcularse a partir de la distribución de tamaño de partícula medida con un analizador de la distribución de tamaño de partícula de difracción láser (Microtrac MT3300II disponible de Nikkiso Co., Ltd., medio: agua pura, temperatura: temperatura ambiente).

El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal contiene preferiblemente el óxido de metal en una cantidad del 5 al 70 % en masa basándose en la cantidad total del óxido de metal y las partículas escamosas que son sustratos que van a recubrirse con el óxido de metal. El límite inferior de la misma es más preferiblemente el 10 % en masa, y todavía más preferiblemente el 14 % en masa. El límite superior de la misma es más preferiblemente el 67 % en masa, y todavía más preferiblemente el 43 % en masa.

La capa de fluororresina contiene preferiblemente el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en masa basándose en la fluororresina perfluorada. El límite inferior de la misma es más preferiblemente el 0,5 % en masa, y todavía más preferiblemente el 2,0 % en masa. El límite superior de la misma es más preferiblemente el 10,0 % en masa, y todavía más preferiblemente el 8,0 % en masa.

El pigmento escamoso recubierto con óxido de metal puede producirse mediante un método conocido convencionalmente.

La capa de fluororresina en la presente invención puede contener además aditivos además de la fluororresina perfluorada y el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal. Los ejemplos de los aditivos incluyen resinas sin flúor; pigmentos distintos del pigmento escamoso recubierto con óxido de metal (a continuación en el presente documento, también denominados otros pigmentos); y cargas tales como cargas conductoras, diamante, oro, plata, cobre y platino. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

Los ejemplos de las resinas sin flúor incluyen resinas de poliamidaimida, resinas de poliimida, resinas de polietersulfona, resinas de polieterimida, resinas de polieteretercetona, resinas de poliéster aromáticas y resinas de poli(sulfuro de arileno).

Ejemplos de otros pigmentos incluyen mica (que no está recubierta con un óxido de metal), mica recubierta con óxido de metal, negro de carbono, óxido de titanio y óxido de hierro sintético. Entre estos se prefieren mica y mica recubierta con óxido de metal.

- 5 La cantidad de los aditivos es preferiblemente del 0,1 al 20,0 % en masa basándose en la fluororresina perfluorada.

La capa de fluororresina tiene preferiblemente un grosor de 5 a 70 μm . Si la capa de fluororresina es demasiado fina, la resistencia a la abrasión o resistencia a la corrosión del utensilio de cocina puede ser mala. Si la capa de fluororresina es demasiado gruesa, la resistencia a la corrosión del utensilio de cocina puede ser mala debido a que, cuando el utensilio de cocina se usa en presencia de vapor de humedad, queda vapor de humedad en el utensilio de cocina. El límite inferior del grosor de la capa de fluororresina es más preferiblemente 10 μm , y todavía más preferiblemente 15 μm . El límite superior del mismo es más preferiblemente 60 μm , y todavía más preferiblemente 50 μm .

- 15 El utensilio de cocina puede tener una única capa o dos o más capas de la(s) capa(s) de fluororresina.

El utensilio de cocina tiene además preferiblemente una capa de imprimador. La capa de imprimador no está limitada siempre que se adhiera bien al sustrato. La capa de imprimador contiene preferiblemente un polímero que contiene flúor (a) y una resina resistente al calor.

20 El polímero que contiene flúor (a) significa un polímero que tiene átomos de flúor que están unidos directamente a átomos de carbono de la cadena principal o la cadena lateral. El polímero que contiene flúor (a) puede no procesarse en estado fundido o procesarse en estado fundido.

- 25 El polímero que contiene flúor (a) puede obtenerse preferiblemente polimerizando un hidrocarburo insaturado de tipo monoetileno que contiene flúor (I).

30 El hidrocarburo insaturado de tipo monoetileno que contiene flúor (I) (a continuación en el presente documento, también denominado "hidrocarburo insaturado (I)") se refiere a hidrocarburos insaturados que tienen, en la molécula, un grupo vinilo en el que parte de o todos los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor.

35 En el hidrocarburo insaturado (I), parte de o todos los átomos de hidrógeno que no se reemplazan por átomos de flúor pueden reemplazarse por otro(s) átomo(s) de halógeno distintos de un átomo de flúor (por ejemplo, un átomo de cloro) y/o por grupos fluoroalquilo tales como un grupo trifluorometilo. Obsérvese que el hidrocarburo insaturado (I) no es trifluoroetileno, que se describirá más adelante.

40 El hidrocarburo insaturado (I) no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen tetrafluoroetileno [TFE], hexafluoropropileno [HFP], clorotrifluoroetileno [CTFE], fluoruro de vinilideno [VdF] y fluoruro de vinilo [VF]. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

El polímero que contiene flúor (a) puede ser un homopolímero de los hidrocarburos insaturados (I). Los ejemplos del homopolímero de los hidrocarburos insaturados (I) incluyen homopolímeros de tetrafluoroetileno [homopolímeros de TFE], policlorotrifluoroetileno [PCTFE], poli(fluoruro de vinilideno) [PVdF] y poli(fluoruro de vinilo) [PVF].

- 45 El polímero que contiene flúor (a) puede ser un copolímero de al menos uno de los hidrocarburos insaturados (I) con un compuesto insaturado (II) que puede copolimerizarse con el hidrocarburo insaturado (I).

50 En la presente invención, los polímeros obtenibles polimerizando uno de, o dos o más de solo los hidrocarburos insaturados (I) pueden usarse como polímero que contiene flúor (a). Por el contrario, los polímeros obtenidos polimerizando uno de, o dos o más de sólo los compuestos insaturados (II) no pueden usarse como polímero que contiene flúor (a). El compuesto insaturado (II) es diferente en este sentido del hidrocarburo insaturado (I).

55 El compuesto insaturado (II) no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen: trifluoroetileno [3FH]; e hidrocarburos insaturados de tipo monoetileno tales como etileno [Et] y propileno [Pr]. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

60 El polímero que contiene flúor (a) puede ser un copolímero de dos o más especies de los hidrocarburos insaturados (I). El copolímero de dos o más especies de los hidrocarburos insaturados (I), y el copolímero de al menos uno de los hidrocarburos insaturados (I) con el compuesto insaturado (II) no están cada uno particularmente limitados, y pueden ser un bipolímero o un terpolímero, por ejemplo.

El bipolímero no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen copolímeros de VdF/HFP, copolímeros de Et/CTFE [ECTFE] y copolímeros de Et/HFP.

- 65 El bipolímero puede ser un copolímero a base de TFE tal como copolímeros de TFE/HFP [FEP], copolímeros de TFE/CTFE, copolímeros de TFE/VdF, copolímeros de TFE/3FH, copolímeros de Et/TFE [ETFE] y copolímeros de

TFE/Pr. El “copolímero a base de TFE” en el presente documento se refiere a copolímeros obtenibles copolimerizando TFE y uno, dos o más monómeros distintos de TFE. La proporción de los monómeros distintos de TFE añadidos al copolímero a base de TFE es de manera generalmente preferible de más del 1 % en masa basándose en la cantidad total del TFE y los monómeros distintos de TFE.

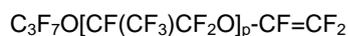
5 Los ejemplos del terpolímero incluyen copolímeros de VdF/TFE/HFP.

Los ejemplos de los monómeros distintos de TFE, que constituye el copolímero a base de TFE, incluyen el siguiente monómero (III) que puede copolimerizarse con TFE. El monómero (III) es preferiblemente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos (excluyendo HFP) representados por la siguiente fórmula:



15 en la que X representa -H, -Cl, o -F; m representa un número entero de 1 a 6, y n representa un número entero de 0 ó 1;

compuestos representados por la siguiente fórmula:



20 en la que p es un número entero de 1 ó 2; y

compuestos representados por la siguiente fórmula:



en la que X es igual que lo definido anteriormente; Y representa -H o -F; y q representa un número entero de 1 a 6. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos. Los ejemplos de un copolímero a base de TFE de este tipo incluyen copolímeros de TFE/perfluoro(alquil vinil éter) [PFA] [PAVE].

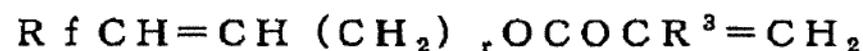
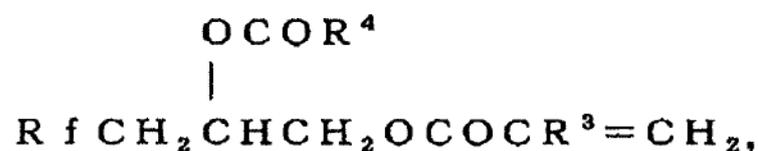
30 El polímero que contiene flúor (a) puede ser politetrafluoroetileno modificado [PTFE modificado]. El “PTFE modificado” significa uno obtenido copolimerizando TFE con un comonómero en una pequeña cantidad tal que no proporciona procesabilidad en estado fundido al copolímero resultante. El comonómero en una pequeña cantidad no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen HFP y CTFE entre los hidrocarburos insaturados (I); 3FH entre los compuestos insaturados (II); y PAVE, perfluoro(alcoxivinil éter) y (perfluoroalquil)etileno entre el monómero (III). Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

La proporción del comonómero en una pequeña cantidad con respecto al PTFE modificado varía dependiendo de los tipos del comonómero. Por ejemplo, si se usa PAVE, perfluoro(alcoxivinil éter), o similar, la proporción del comonómero es de manera generalmente preferible del 0,001 al 1 % en masa basándose en la masa total del TFE y la pequeña cantidad de comonómero.

45 Los polímeros que contienen flúor (a) pueden comprender una, dos o más especies. El polímero que contiene flúor (a) puede ser una mezcla de uno cualquiera de los homopolímeros de los hidrocarburos insaturados (I) y uno, dos o más de los copolímeros de los hidrocarburos insaturados (I). Alternativamente, el polímero que contiene flúor puede ser una mezcla de dos o más de los copolímeros de los hidrocarburos insaturados (I).

Los ejemplos de las mezclas anteriores incluyen mezclas de homopolímeros de TFE y los copolímeros a base de TFE y mezclas de dos o más de los copolímeros a base de TFE. Los ejemplos de tales mezclas incluyen una mezcla de un homopolímero de TFE y PFA, una mezcla de un homopolímero de TFE y FEP, una mezcla de un homopolímero de TFE, PFA y FEP, y una mezcla de PFA y FEP.

El polímero que contiene flúor (a) puede obtenerse polimerizando un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo perfluoroalquilo (IV) (a continuación en el presente documento, también denominado “monómero insaturado (IV)”). El monómero insaturado (IV) está representado por cualquiera de las fórmulas:



5 en las que Rf representa un grupo perfluoroalquilo C4 a C20; R¹ representa -H o un grupo alquilo C1 a C10; R² representa un grupo alquilenos C1 a C10; R³ representa -H o un grupo metilo; R⁴ representa un grupo alquilo C1 a C17; r representa un número entero de 1 a 10; y s representa un número entero de 0 a 10.

10 El polímero que contiene flúor (a) puede ser un homopolímero del monómero insaturado (IV) o puede ser un copolímero del monómero insaturado (IV) y un monómero (V) que puede copolimerizarse con el monómero insaturado (IV).

15 El monómero (V) no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen: Derivados de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de ciclohexilo, éster bencílico del ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de polietilenglicol, N-metilpropanoacrilamida, amida del ácido (met)acrílico y ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico que tienen un grupo alquilo C1 a C20; etilenos sustituidos o no sustituidos tales como etileno, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, estireno, α -metilestireno y p-metilestireno; ésteres vinílicos tales como ésteres alquilvinílicos que tienen un grupo alquilo C1 a C20 y alquil vinil éter halogenado que tiene un grupo alquilo C1 a C20; vinil cetonas tales como vinil alquil cetonas que tienen un grupo alquilo C1 a C20; ácido policarboxílico insaturado alifático y derivados del mismo tal como anhídrido del ácido maleico; y polienos tales como butadieno, isopreno y cloropreno.

El polímero que contiene flúor (a) puede obtenerse mediante polimerización en emulsión o un método de polimerización conocido convencionalmente similar.

5 Se prefiere que el polímero que contiene flúor (a) sea al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros de TFE, PTFE modificado y los copolímeros a base de TFE porque estos polímeros permiten que el utensilio de cocina resultante tenga una excelente resistencia a la corrosión. El copolímero a base de TFE es preferiblemente al menos un copolímero seleccionado del grupo que consiste en FEP y PFA.

10 Por consiguiente, el polímero que contiene flúor (a) es preferiblemente al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros de TFE, PTFE modificado, FEP y PFA.

15 Se prefiere que el polímero que contiene flúor (a) contenga el copolímero a base de TFE porque permite que el utensilio de cocina resultante tenga una excelente adhesión entre la capa de imprimador y la capa de fluororresina. Los ejemplos del polímero que contiene flúor (a) que contiene el copolímero a base de TFE incluyen PFA solo, una mezcla de un homopolímero de TFE y FEP, una mezcla de un homopolímero de TFE y PFA, una mezcla de un PTFE modificado y FEP, y una mezcla de un PTFE modificado y PFA. El polímero que contiene flúor (a) en la capa de imprimador es preferiblemente PFA solo, una mezcla de un homopolímero de TFE y PFA, o una mezcla de un homopolímero de TFE y FEP, y más preferiblemente una mezcla de un homopolímero de TFE y FEP desde el punto de vista de que un polímero que contiene flúor (a) de este tipo permita que el utensilio de cocina resultante tenga una excelente resistencia a la corrosión y excelente adhesión entre la capa de imprimador y la capa de fluororresina.

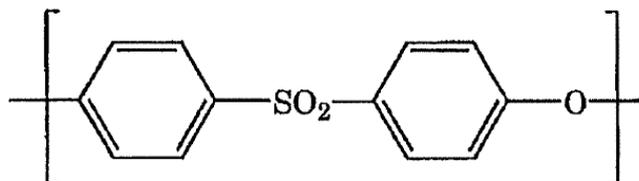
20 La resina resistente al calor que puede formar la capa de imprimador es normalmente una resina que se reconoce que tiene resistencia al calor, y preferiblemente una resina que tiene una temperatura de uso continuo de 150 °C o superior. Obsérvese que la resina resistente al calor es distinta del polímero que contiene flúor (a) descrito anteriormente.

25 La resina resistente al calor no está particularmente limitada, y es preferiblemente al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en resinas de poliamidaimida, resinas de poliimida, resinas de polietersulfona, resinas de polieterimida, resinas de polieteretercetona, resinas de poliéster aromáticas y resinas de poli(sulfuro de arileno).

30 La resina de poliamideimida [PAI] es una resina que comprende un polímero que tiene un enlace amida y un enlace imida en la estructura molecular. La PAI no está particularmente limitada, y puede ser una resina que comprende un polímero de alto peso molecular, tal como los obtenibles haciendo reaccionar una diamina aromática que tiene un enlace amida en la molécula con un ácido carboxílico tetrabásico aromático tal como ácido piromelítico; los obtenibles haciendo reaccionar un ácido carboxílico tribásico aromático tal como anhídrido trimelítico con una diamina tal como 4,4'-diaminodifenil éter o un diisocianato tal como diisocianato de difenilmetano; y los obtenibles haciendo reaccionar un ácido dibásico que tiene un anillo de imida aromático en la molécula con una diamina. Se prefiere que la PAI comprenda un polímero que tiene un anillo aromático en la cadena principal porque un polímero de este tipo proporcionará una excelente resistencia al calor.

35 40 La resina de poliimida [PI] es una resina que comprende un polímero que tiene un enlace imida en la estructura molecular. La PI no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, una resina que comprende un polímero obtenible haciendo reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico tetrabásico aromático tal como anhídrido de ácido piromelítico. Se prefiere que la PI comprenda un polímero que tiene un anillo aromático en la cadena principal porque un polímero de este tipo proporcionará una excelente resistencia al calor.

45 La resina de polietersulfona [PES] es una resina que comprende un polímero que incluye una unidad de repetición representada por la siguiente fórmula.



La PES no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, una resina que comprende un polímero obtenible mediante policondensación de diclorodifenilsulfona y bisfenol.

55 Se prefiere que la resina resistente al calor sea al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en PAI, PI, y PES porque estas resinas tienen una excelente adhesión al sustrato y suficiente resistencia al calor a las temperaturas empleadas en la cocción para formar el utensilio de cocina, y proporcionarán una excelente resistencia a la corrosión al utensilio de cocina resultante. La PAI, la PI y la PES pueden comprender cada una una única resina, o una combinación de dos o más especies entre cada categoría.

La resina resistente al calor es más preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en PAI y PI desde el punto de vista de una excelente adhesión al sustrato y resistencia al calor.

5 La resina resistente al calor comprende preferiblemente PES junto con al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en PAI y PI desde el punto de vista de una excelente resistencia a la corrosión. Es decir, la resina resistente al calor puede ser una mezcla de PES y PAI, una mezcla de PES y PI, y o una mezcla de PES, PAI y PI. La resina resistente al calor es de manera particularmente preferible una mezcla de PES y PAI.

10 Si la resina resistente al calor comprende PES junto con al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en PAI y PI, la proporción de la PES en la resina resistente al calor es preferiblemente del 65 al 85 % en masa basándose en la cantidad total de la PES y la al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en PAI y PI. La proporción de la PES es más preferiblemente del 70 al 80 % en masa.

15 La cantidad de la resina resistente al calor es preferiblemente del 10 al 50 % en masa, más preferiblemente del 10 al 40 % en masa, y todavía más preferiblemente del 15 al 30 % en masa basándose en la cantidad total de sólidos en la resina resistente al calor y en el polímero que contiene flúor (a). El término "sólido" en el presente documento significa un componente que está presente en una forma sólida a 20 °C. El término "cantidad total de sólidos en la resina resistente al calor y en el polímero que contiene flúor (a)" en el presente documento significa la masa total de
20 la resina resistente al calor y el polímero que contiene flúor (a) en el residuo que queda tras aplicar una composición de recubrimiento con imprimador a un sustrato, secar la composición aplicada a una temperatura dentro del intervalo de desde 80 °C hasta 100 °C y cociendo la composición secada a una temperatura dentro del intervalo de desde 380 °C hasta 400 °C durante 45 minutos.

25 La capa de imprimador se forma normalmente sobre el sustrato. La capa de imprimador puede obtenerse, por ejemplo, aplicando una composición de recubrimiento con imprimador que contiene el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor, opcionalmente secando la composición, y luego sometiendo a cocción la composición. En la cocción, el polímero que contiene flúor (a) migra a la superficie porque hay una diferencia en la tensión superficial entre el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor. Como resultado, el polímero
30 que contiene flúor (a) en la capa de imprimador se ubica principalmente sobre el lado de superficie alejado del sustrato, mientras que la resina resistente al calor se ubica principalmente sobre el lado de sustrato.

Si la capa de imprimador incluye el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor, la capa de imprimador tiene una excelente adhesión al sustrato ya que la resina resistente al calor se adhiere al sustrato. La
35 capa de imprimador también se adhiere bien a la capa de fluororresina porque el polímero que contiene flúor (a) es compatible con fluororresinas perfluoradas tales como PTFE. Por consiguiente, cuando la capa de imprimador incluye el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor, la capa de imprimador se adhiere bien a tanto el sustrato como a la capa de fluororresina.

40 La capa de imprimador contiene preferiblemente un componente de polímero y aditivos. Los aditivos no están particularmente limitados, y los ejemplos de los mismos incluyen agentes de nivelación, lubricantes sólidos, agentes antiasentamiento, absorbentes de agua, agentes de control de la superficie, agentes que confieren tixotropía, agentes de control de la viscosidad, agentes antigelificantes, absorbentes de ultravioleta, estabilizadores frente a la luz, plastificantes, agentes antidesbordamiento, agentes antidescascarilladores, inhibidores del rayado, fungicidas,
45 agentes antibacterianos, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de acoplamiento de silano, astillas de madera, arena cuarzosa, negro de carbono, arcilla, talco, diamante, diamante fluorado, turmalina, jade, germanio, pigmentos diluyentes, corindón, roca de cuarzo, nitruro de boro, carburo de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio, alúmina, polvo de sílice, crisoberilio, topacio, berilio, granate, cuarzo, granate, óxido de zirconio, carburo de zirconio, carburo de tantalio, carburo de titanio, carburo de tungsteno, mica, pigmentos planos brillantes tales como escamas de aluminio, pigmentos escamosos, vidrio, refuerzos, diluyentes, cargas conductoras y polvo de metal tal como polvo de oro, plata, cobre y platino.
50

El componente de polímero en la capa de imprimador consiste preferiblemente en el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor. La frase "el componente de polímero en la capa de imprimador consiste en el polímero
55 que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor" en el presente documento significa que los únicos polímeros presentes en la capa de imprimador son el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor. La capa de imprimador en la que el componente de polímero consiste en el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor presenta eficazmente una excelente adhesión tanto al sustrato como a la capa de fluororresina.

60 Para garantizar una excelente adhesión eficaz tanto al sustrato como a la capa de fluororresina, el componente de polímero en la capa de imprimador consiste preferiblemente en el polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor. Sin embargo, para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión del utensilio de cocina, el componente de polímero puede incluir además otras resinas además del polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor. Los ejemplos de otras resinas incluyen resinas de fenol, resinas de urea, resinas epoxídicas,
65 resinas de uretano, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas de poliéter, resinas de acrílico, resinas de acrílica, resinas de silicona y resinas de poliéster de silicona.

La capa de imprimador tiene preferiblemente un grosor de 5 a 30 μm . Si la capa de imprimador es demasiado fina, pueden formarse fácilmente perforaciones, lo que puede conducir a una resistencia a la corrosión reducida del utensilio de cocina. Si la capa de imprimador es demasiado gruesa, pueden producirse fácilmente grietas, lo que puede dar como resultado una baja resistencia a la corrosión del utensilio de cocina resultante. El límite superior del grosor de la capa de imprimador es más preferiblemente 20 μm .

El sustrato, la capa de imprimador y la capa de fluororresina se aplican preferiblemente en este orden cuando constituyen el utensilio de cocina de la presente invención.

Si el sustrato, la capa de imprimador y la capa de fluororresina en el utensilio de cocina de la presente invención se apilan en este orden, pueden imprimirse letras o gráficos sobre la superficie superior de la capa de imprimador.

El utensilio de cocina de la presente invención no incluye normalmente ninguna otra capa entre el sustrato y la capa de imprimador, o entre la capa de imprimador y la capa de fluororresina. Por ejemplo, el utensilio de cocina puede tener opcionalmente otra(s) capa(s) entre la capa de imprimador y la capa de fluororresina.

En el utensilio de cocina de la presente invención, la capa de fluororresina constituye preferiblemente la capa más externa desde el punto de vista de optimizar el efecto de desplazamiento del color de la capa de fluororresina. El utensilio de cocina, sin embargo, puede incluir además otras capas sobre la capa de fluororresina siempre que las capas no perjudiquen el efecto de desplazamiento del color de la capa de fluororresina. Por ejemplo, el utensilio de cocina de la presente invención puede incluir una capa transparente para proteger la capa de fluororresina. La capa transparente puede contener cualquier material siempre que sea transparente y no perjudique el efecto de desplazamiento del color de la capa de fluororresina. Los ejemplos del material incluyen las fluororresinas indicadas anteriormente como ejemplos de la fluororresina perfluorada que puede usarse para formar la capa de fluororresina. Entre estas, se prefiere PTFE (un homopolímero de TFE y/o un PTFE modificado). La capa transparente consiste preferiblemente sólo en la fluororresina descrita anteriormente.

La capa transparente tiene preferiblemente un grosor de 5 a 50 μm .

Si el utensilio de cocina de la presente invención incluye el sustrato, la capa de imprimador, la capa de fluororresina, y la capa transparente, el utensilio de cocina puede producirse mediante el siguiente método de producción, por ejemplo.

Es decir, el utensilio de cocina de la presente invención puede producirse mediante un método que incluye las etapas de:

(1) aplicar una composición de recubrimiento con imprimador (i) a un sustrato para formar una película de imprimador; (2) aplicar un material de recubrimiento (ii), que contiene la fluororresina perfluorada y el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal, a la superficie de la película de imprimador para formar una película recubierta (Ap); (3) aplicar un material de recubrimiento (iii), que contiene la fluororresina, a la superficie de la película recubierta (Ap) para formar una película recubierta (Bp); y (4) cocer el material laminado de la película de imprimador, la película recubierta (Ap) y la película recubierta (Bp) para construir un utensilio de cocina que incluye un sustrato, una capa de imprimador, una capa de fluororresina y una capa transparente.

La etapa (1) es una etapa para aplicar una composición de recubrimiento con imprimador (i) a un sustrato para formar una película de imprimador.

En la etapa (1), la composición de recubrimiento con imprimador (i) contiene preferiblemente el polímero que contiene flúor (a) y una resina resistente al calor. El polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor son tal como se describió anteriormente. La composición de recubrimiento con imprimador (i) puede estar en forma líquida o puede estar en forma de polvo. Si la composición de recubrimiento con imprimador (i) está en forma líquida, la composición de recubrimiento (i) contiene el polímero que contiene flúor (a), la resina resistente al calor, y un medio líquido. El medio líquido contiene normalmente agua y/o un líquido orgánico. El término "líquido orgánico" en el presente documento significa un compuesto orgánico que está presente en una forma líquida a una temperatura normal de alrededor de 20 °C.

Si el medio líquido de la composición de recubrimiento con imprimador (i) consiste principalmente en un líquido orgánico, la resina resistente al calor y el polímero que contiene flúor (a) se dispersan como partículas en el medio líquido y/o se disuelven en el medio líquido. El líquido orgánico puede ser un disolvente orgánico conocido convencionalmente. El líquido orgánico puede usarse individualmente, o dos o más líquidos orgánicos pueden usarse en combinación.

Si el medio líquido de la composición de recubrimiento con imprimador (i) consiste principalmente en agua, la resina resistente al calor se dispersa como partículas en el medio líquido, y el polímero que contiene flúor (a) se dispersa como partículas en el medio líquido.

- 5 Si el medio líquido consiste principalmente en agua, la composición de recubrimiento con imprimador (i) contiene normalmente un tensioactivo para la estabilización de partículas del polímero que contiene flúor (a) en dispersión. El tensioactivo puede ser uno conocido convencionalmente. En la composición de recubrimiento con imprimador (i), el tensioactivo puede usarse en combinación con el líquido orgánico para la estabilización de partículas del polímero que contiene flúor (a) en dispersión.
- 10 La composición de recubrimiento con imprimador (i) puede ser un organosol obtenible mediante, por ejemplo, el método dado a conocer en el documento JP S49-17017 B.
- 15 La composición de recubrimiento con imprimador (i) está presente preferiblemente en una forma líquida desde el punto de vista de una excelente adhesión al sustrato. Más preferiblemente, el medio líquido de la composición de recubrimiento (i) consiste principalmente en agua desde el punto de vista de las preocupaciones medioambientales.
- 20 La composición de recubrimiento con imprimador (i) puede contener además aditivos tal como se describió anteriormente además del polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor para la mejora de la trabajabilidad en el recubrimiento y resistencia a la corrosión del utensilio de cocina resultante.
- 25 La composición de recubrimiento con imprimador (i) puede contener además las otras resinas descritas anteriormente además del polímero que contiene flúor (a) y la resina resistente al calor desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la corrosión del utensilio de cocina.
- 30 La composición de recubrimiento con imprimador (i) puede aplicarse al sustrato mediante un método no limitativo. Si la composición de recubrimiento con imprimador (i) está en forma líquida, la composición (i) puede aplicarse mediante, por ejemplo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por impregnación, recubrimiento por flujo centrífugo o recubrimiento por flujo en cortina. Entre estos, se prefiere el recubrimiento por pulverización. Si la composición de recubrimiento con imprimador (i) está en forma de polvo, la composición (i) puede aplicarse por recubrimiento electrostático, recubrimiento por inmersión de fluidización, rotorvestimiento, o un método similar. Entre estos, se prefiere el recubrimiento electrostático.
- 35 Tras la aplicación de la composición de recubrimiento con imprimador (i) en la etapa (1) pero antes de la etapa (2), puede realizarse o no cocción. Si la composición de recubrimiento con imprimador (i) está en forma líquida, puede realizarse o no secado tras la aplicación.
- 40 En la etapa (1), el secado se realiza preferiblemente a una temperatura dentro del intervalo de desde 70 °C hasta 300 °C durante de 5 a 60 minutos. La cocción se realiza preferiblemente a una temperatura dentro del intervalo de desde 260 °C hasta 410 °C durante de 10 a 30 minutos.
- 45 Si la composición de recubrimiento con imprimador (i) está en forma líquida, el secado se realiza preferiblemente tras aplicar la composición (i) al sustrato en la etapa (1) y la cocción se omite preferiblemente porque la cocción del material laminado de los recubrimientos se realiza en la etapa (4) descrita más adelante.
- 50 Si la composición de recubrimiento con imprimador (i) está en forma de polvo, la cocción se realiza preferiblemente tras la aplicación de la composición (i) al sustrato en la etapa (1).
- 55 La película de imprimador se forma aplicando la composición de recubrimiento con imprimador (i) a un sustrato y opcionalmente secando o cocinando la composición así aplicada. La película de imprimador servirá como capa de imprimador en el utensilio de cocina resultante.
- 60 La etapa (2) es una etapa para aplicar un material de recubrimiento (ii), que contiene la fluororresina perfluorada y el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal, a la superficie de la película de imprimador para formar una película recubierta (Ap).
- 65 El material de recubrimiento (ii) en la etapa (2) puede ser un material de recubrimiento de polvo o un material de recubrimiento líquido (por ejemplo, un material de recubrimiento acuoso) que contiene cada uno partículas de la fluororresina perfluorada y el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal. Se prefiere un material de recubrimiento líquido con el fin de aplicar uniformemente el material de recubrimiento al objeto y formar una película recubierta que tiene una superficie lisa. Por el contrario, se prefiere un material de recubrimiento de polvo con el fin de eliminar la necesidad de la etapa de secado y para formar fácilmente una película recubierta gruesa mediante ciclos mínimos de aplicación. Si el material de recubrimiento (ii) es un material de recubrimiento líquido, el material de recubrimiento (ii) es preferiblemente una dispersión de partículas de la fluororresina perfluorada y el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal en un medio líquido. Más preferiblemente, el material de recubrimiento líquido es un material de recubrimiento acuoso que es una dispersión de partículas de la fluororresina perfluorada y el pigmento escamoso recubierto con óxido de metal en un medio acuoso que consiste principalmente en agua.

Si el material de recubrimiento (ii) es un material de recubrimiento líquido, las partículas de la fluororresina perfluorada en el material de recubrimiento (ii) tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio de 0,01 a 40 µm. Si el material de recubrimiento (ii) es un material de recubrimiento de polvo, el tamaño de partícula promedio es preferiblemente de 1,0 a 50 µm.

5 El material de recubrimiento (ii) puede aplicarse a la superficie de la película de imprimador mediante un método no limitativo. Los ejemplos del método incluyen los métodos tal como se describió anteriormente con respecto a la aplicación de la composición de recubrimiento con imprimador (i). Si el material de recubrimiento (ii) es un material de recubrimiento de polvo, se prefiere el recubrimiento electrostático.

10 En la etapa (2), puede realizarse opcionalmente secado o cocción tras aplicar el material de recubrimiento (ii) al sustrato. Preferiblemente, el secado y la cocción en la etapa (2) se realizan en condiciones similares a las de la etapa (1).

15 Generalmente, la cocción tras aplicar el material de recubrimiento (ii) a la película de imprimador se omite preferiblemente porque todos los recubrimientos se cocerán simultáneamente en la cocción del material laminado de los recubrimientos en la etapa (4).

20 La película recubierta (Ap) se forma aplicando el material de recubrimiento (ii) a la superficie de la película de imprimador y opcionalmente secando o cocinando el material (ii) así aplicado. La película recubierta (Ap) servirá como capa de fluororresina en el utensilio de cocina resultante.

Si se forman dos o más de las capas de fluororresina, puede repetirse la etapa (2) cambiando la composición del material de recubrimiento (ii) según sea necesario.

25 La etapa (3) es una etapa para aplicar un material de recubrimiento (iii), que contiene una fluororresina a la película recubierta (Ap), para formar una película recubierta (Bp).

30 El material de recubrimiento (iii) en la etapa (3) puede ser un material de recubrimiento de polvo o un material de recubrimiento líquido (por ejemplo, un material de recubrimiento acuoso) que contiene cada uno partículas de la fluororresina. Se prefiere un material de recubrimiento líquido con el fin de aplicar uniformemente el material de recubrimiento al objeto y formar una película recubierta que tiene una superficie lisa. Por el contrario, se prefiere un material de recubrimiento de polvo con el fin de eliminar la necesidad de la etapa de secado y formar fácilmente una película recubierta gruesa mediante ciclos de aplicación mínimos. Si el material de recubrimiento (iii) es un material de recubrimiento líquido, el material de recubrimiento (iii) es preferiblemente una dispersión de partículas de la fluororresina en un medio líquido. Más preferiblemente, el material de recubrimiento es una disolución de recubrimiento acuosa que es una dispersión de partículas de la fluororresina en un medio acuoso que consiste principalmente en agua.

40 Si el material de recubrimiento (iii) es un material de recubrimiento líquido, las partículas de la fluororresina en el material de recubrimiento (iii) tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio de 0,01 a 40 µm. Si el material de recubrimiento (iii) es un material de recubrimiento de polvo, el tamaño de partícula promedio es preferiblemente de 1,0 a 50 µm.

45 El material de recubrimiento (iii) puede aplicarse a la película recubierta (Ap) mediante un método no limitativo. Los ejemplos del método incluyen los métodos descritos anteriormente con respecto a la aplicación de la composición de recubrimiento con imprimador (i). Si el material de recubrimiento (iii) es un material de recubrimiento de polvo, se prefiere el recubrimiento electrostático.

50 La película recubierta (Bp) puede formarse aplicando el material de recubrimiento (iii) y opcionalmente secando o cocinando el material aplicado (iii). Preferiblemente, el secado y la cocción en la etapa (3) se realizan en condiciones similares a las de la etapa (1). La película recubierta (Bp) servirá como capa transparente en el utensilio de cocina resultante.

55 Si la capa transparente no es necesaria, la etapa (3) puede omitirse.

La etapa (4) es una etapa de cocción del material laminado de recubrimiento de la película de imprimador, la película recubierta (Ap) y la película recubierta (Bp) para formar un utensilio de cocina que incluye un sustrato, una capa de imprimador, una capa (A) y una capa (B).

60 Preferiblemente, la cocción en la etapa (4) se realiza en condiciones similares a las de la cocción en las etapas (1) a (3).

65 El método de producción puede incluir una etapa de imprimir letras, gráficos, o similares tras la etapa (1) para formar la película de imprimador o tras la etapa (2) para formar la película recubierta (Ap).

El modo de tal impresión no está particularmente limitado. Los ejemplos de métodos para tal impresión incluyen impresión con almohadilla de transferencia. La tinta que puede usarse para la impresión no está particularmente limitada. Los ejemplos de la tinta incluyen composiciones que contienen PES, un homopolímero de TFE y óxido de titanio.

5 El utensilio de cocina de la presente invención puede usarse en aplicaciones que utilizan propiedades de la fluororresina tales como propiedades antiadherentes, resistencia al calor y propiedades de deslizamiento. Se usará adecuadamente como utensilio de cocina, tal como sartenes, ollas a presión, ollas, parrillas, cacerolas para arroz, hornos, placas calientes, ollas para pan, cuchillos de cocina, encimeras de gas, máquinas de elaboración de pan, la
10 superficie interna de microondas, dispensadores de agua caliente, teteras eléctricas, utensilios de elaboración de "Taiyaki" (pastel japonés con forma de pescado), utensilios de elaboración de barquillos y sandwicheras. El utensilio de cocina de la presente invención se usará de manera especialmente adecuada como utensilios de cocina para cocinar, tales como sartenes, ollas a presión, ollas, parrillas, cacerolas para arroz, hornos, placas calientes, ollas para pan, encimeras de gas, máquinas de elaboración de pan, las superficies internas de microondas, utensilios de
15 elaboración de "Taiyaki", utensilios de elaboración de barquillos y sandwicheras porque el utensilio de cocina de la presente invención puede mantener un efecto de desplazamiento del color suficiente y excelentes cualidades estéticas incluso tras su uso en un entorno de alta temperatura tal como en el cocinado. El utensilio de cocina de la presente invención se usa más adecuadamente como sartenes y placas calientes, que se usan a temperaturas superiores y en las que el efecto de desplazamiento del color de la capa de fluororresina es fácil de identificar visualmente durante el uso o almacenamiento. Entre ellas, se usará de manera particularmente adecuada como
20 sartenes.

En el utensilio de cocina, la capa de fluororresina en la presente invención se forma preferiblemente sobre superficies que pueden entrar en contacto con ingredientes de cocina tales como alimentos. Por ejemplo, cuando el
25 utensilio de cocina es una sartén, la capa de fluororresina se forma preferiblemente al menos sobre la superficie interna. La capa de fluororresina puede formarse sobre las superficies tanto interna como externa de la sartén.

Ejemplos

30 La presente invención se describe en más detalle a continuación basándose en, pero sin limitarse a, ejemplos y ejemplos comparativos. El signo "%" y el término "parte(s)" se refieren a "% en masa" y "parte(s) en masa", respectivamente.

<Determinación de la razón de aspecto>

35 La razón de aspecto (tamaño de partícula promedio/grosor promedio) se calculó a partir del tamaño de partícula promedio y el grosor promedio medido con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se empleó la razón de aspecto promedio de 30 muestras.

40 <Determinación del tamaño de partícula promedio>

Se determinó el tamaño de partícula promedio a partir de una distribución de tamaño de partícula medida con un analizador de la distribución de tamaño de partícula de difracción láser (de Nikkiso Co., Ltd. Microtrac MT3300II, medio: agua pura, temperatura: temperatura ambiente).

45 <Sustrato>

Se usó una placa de aluminio (A1050) cuya superficie se desengrasó con acetona.

50 <Formación de película de imprimador>

Se aplicó un material de recubrimiento con imprimador a una superficie diana del sustrato mediante pulverización de aire con W-101 (disponible de ANEST IWATA Corporation, una pistola de pulverización de tamaño pequeño) a una presión de atomización de 0,2 MPa de modo que la película secada tuviera un grosor de 10 a 15 μm .

55 El material de recubrimiento con imprimador usado era un material de recubrimiento con imprimador de fluororresina (nombre del producto: POLYFLON PTFE EK-1909S21R, disponible de Daikin Industries, Ltd.). Tras la aplicación, se secó el material de recubrimiento aplicado con un secador de circulación de aire caliente o un secador de infrarrojos a 100 °C \times 15 minutos para formar una película de imprimador.

60 <Preparación de la composición de recubrimiento brillante>

(Preparación de una composición de recubrimiento de base transparente)

65 La composición de recubrimiento de base transparente (a continuación en el presente documento, también denominada base transparente) usada era una composición de recubrimiento transparente que contenía

fluororresina, que está disponible de Daikin Industries, Ltd. Se preparó mezclando los siguientes componentes en el orden establecido.

5 (A) Dispersión acuosa de PTFE (tamaño de partícula promedio: 0,3 μm , contenido en sólidos: 60 %, que contenía, como estabilizador de la dispersión, el 6 % de polioxietilendecil éter (óxido de etileno: 8,5 mol) basándose en PTFE) 78,7 partes

(B) Glicerina 4,7 partes

10 (C) Emulsión de partículas de resina acrílica despolimerizable (resina de acrilato de butilo, tamaño de partícula promedio: 0,3 μm , contenido en sólidos: 40 %) 11,8 partes

(D) Tensioactivo no iónico (polioxietilendecil éter, Dispanol TOC (disolución acuosa al 20 %)) disponible de NOF corporation 4,7 partes

15 (Otro componente) espesante (una disolución acuosa al 25 % de laurilsulfato de sodio) 1,9 partes

(Método de preparación de la composición de recubrimiento de fluororresina brillante para recubrimiento medio y recubrimiento superior)

20 Se pesó un material brillante (por ejemplo, escamas de sílice recubiertas con dióxido de titanio, Colorstream T10-03 disponible de Merck KGaA), y entonces se añadió a agua. Se mezcló la mezcla uniformemente, y entonces se añadió a la composición de recubrimiento de base transparente. Se mezcló la mezcla resultante y se agitó con un motor 3-1 a 300 rpm durante 20 minutos. Se produjo así una composición de recubrimiento de fluororresina brillante.

25 <Formación de la película de recubrimiento medio>

30 Se filtró la composición de recubrimiento de fluororresina brillante para un recubrimiento medio con una malla de alambre (150 de malla) y entonces se aplicó a la superficie de la película de imprimador mediante pulverización de aire con W-101 (una pistola de pulverización de tamaño pequeño, disponible de ANEST IWATA Corporation) a una presión de atomización de 0,2 MPa de modo que el recubrimiento tras la cocción tenía un grosor de 5 a 30 μm . Tras la aplicación, se secó la composición aplicada con un secador de circulación de aire caliente o un secador de infrarrojos a 100 °C x 15 minutos, para dar una película secada. Si se forma la capa de recubrimiento superior, la capa de recubrimiento medio no es esencial y puede omitirse.

35 <Formación de la película de recubrimiento superior>

40 Se filtró la composición de recubrimiento de fluororresina brillante para un recubrimiento superior con una malla de alambre (150 de malla) y entonces se aplicó a la superficie de la película de imprimador o el recubrimiento medio mediante pulverización de aire con W-101 (una pistola de pulverización de tamaño pequeño, disponible de ANEST IWATA Corporation) a una presión de atomización de 0,2 MPa de modo que el recubrimiento tras la cocción tenía un grosor de 5 a 30 μm . Tras la aplicación, se secó la composición aplicada con un secador de circulación de aire caliente o un secador de infrarrojos a 100 °C x 15 minutos, para dar una película secada.

45 <Preparación de la composición de recubrimiento transparente>

50 La composición de recubrimiento transparente descrita en los presentes ejemplos es una composición de recubrimiento que proporciona una película transparente de pigmentos y materiales brillantes. La composición de recubrimiento transparente es la misma que la composición de recubrimiento de base transparente mencionada anteriormente.

<Formación de la película transparente>

55 Se aplicó la composición de recubrimiento transparente a la superficie de la película de recubrimiento medio o la película de recubrimiento superior, y se secó de una manera similar a la de la formación de la película de recubrimiento medio o la película de recubrimiento superior. Se secó la película aplicada, para dar de ese modo una película transparente.

60 <Preparación de material laminado de evaluación>

Se cocció el material laminado de las películas secadas obtenidas anteriormente en un horno de cocción a 380 °C durante 20 minutos, para producir un material laminado de evaluación.

65 Ejemplos 1 a 12 y ejemplos comparativos 1 a 4

Los materiales laminados de evaluación que tenían una estructura estratificada, que se enumeran en la tabla 1, se

ES 2 633 358 T3

5 prepararon de la manera descrita anteriormente. Las cantidades de la fluororresina y el pigmento en la composición de recubrimiento usada en los ejemplos y los ejemplos comparativos fueron tal como se describe a continuación. Las cantidades de los componentes se expresan en cuanto al contenido en sólidos (partes en peso) basándose en 100 partes en peso del contenido en sólidos en la composición de recubrimiento (quedaba residuo tras aplicar la composición de recubrimiento y luego cocer la composición aplicada a 380 °C).

(Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento superior del ejemplo 1 y el ejemplo 9 y la capa de recubrimiento medio del ejemplo 7)

10	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Colorstream T10-03	7,0

15 (Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento superior del ejemplo 2 y el ejemplo 10 y la capa de recubrimiento medio del ejemplo 8)

20	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Colorstream T10-03	3,5
	Iriodin 103	3,5

25 (Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento superior del ejemplo 3 y el ejemplo 11 y la capa de recubrimiento medio del ejemplo 9)

25	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Colorstream F10-00	7,0

30 (Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento superior del ejemplo 5)

35	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Colorstream T10-05	7,0

(Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento superior del ejemplo 6)

40	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Colorstream T10-05	3,5
	Iriodin 103	3,5

45 (Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento medio del ejemplo 10 y la capa de recubrimiento superior del ejemplo 4 y el ejemplo 12)

50	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Colorstream F10-00	3,5
	Iriodin 103	3,5

(Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento medio del ejemplo 11 y el ejemplo comparativo 3 y la capa de recubrimiento superior del ejemplo comparativo 1)

55	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Iriodin 103	7,0

60 (Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para la capa de recubrimiento medio del ejemplo 12 y el ejemplo comparativo 4 y la capa de recubrimiento superior del ejemplo comparativo 2)

65	Fluororresina en la base transparente	93,0
	Iriodin 303	7,0

Para los materiales laminados de evaluación obtenidos en los ejemplos y los ejemplos comparativos, se observó visualmente el grado de cambio en el matiz de color (efecto de desplazamiento del color) de la película cambiando el ángulo de visión. Se evaluaron las cualidades estéticas según la siguiente manera. Los resultados se muestran en la tabla 1.

5

(Evaluación)

Se evaluaron visualmente las cualidades estéticas basándose en los siguientes criterios.

10

3: El grado de cambio en el matiz de color cuando el cambio del ángulo de visión era grande

2: El grado de cambio en el matiz de color cuando el cambio del ángulo de visión era medio

15

1: Casi no se observó cambio incluso si se cambiaba el ángulo de visión.

[Tabla 1]

	Estructura	Capa de imprimador	Capa de recubrimiento medio Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para el recubrimiento medio						Capa de recubrimiento superior Composición de recubrimiento de fluororresina brillante para el recubrimiento superior						Capa transparente	Evaluación
			Pigmento escamoso recubierto con óxido de metal			Otros pigmentos			Pigmento escamoso recubierto con óxido de metal			Otros pigmentos				
			Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad			
Ejemplos	1	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
	2	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	3	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
	4	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	5	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
	6	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	7	presente	SF1	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	presente	3
	8	presente	SF1	3,5	M1	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	presente	2
	9	presente	SF2	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
	10	presente	SF2	3,5	M1	3,5	M1	3,5	SF1	3,5	M1	3,5	-	-	-	2
	11	presente	-	-	M1	7	M1	7	SF2	7	-	-	-	-	-	3
	12	presente	-	-	M2	7	M2	7	SF2	3,5	M1	3,5	-	-	-	2
Ejemplos comparativos	1	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	2	presente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	3	presente	-	-	M1	7	M1	7	-	-	-	-	-	presente	1	
	4	presente	-	-	M2	7	M2	7	-	-	-	-	-	presente	1	

En la tabla 1, las cantidades de los componentes en la composición de recubrimiento de fluororresina brillante se expresan en cuanto al contenido en sólidos (partes en peso) basándose en 100 partes en peso del contenido en sólidos en la composición de recubrimiento.

5 Las expresiones abreviadas en la tabla 1 se refieren a los siguientes compuestos.

SF1: Colorstream T10-03 (escamas de sílice recubiertas con dióxido de titanio, razón de aspecto: 58, tamaño de partícula promedio: aproximadamente 18 μm , disponible de Merck KGaA)

10 SF2: Colorstream F10-00 (escamas de sílice recubiertas con sesquióxido de hierro, razón de aspecto: 52, tamaño de partícula promedio: aproximadamente 18 μm , disponible de Merck KGaA)

15 SF3: Colorstream T10-05 (dióxido de titanio/mica recubierta con dióxido de silicio (TiO_2 : 34,0 %, SiO_2 : 33,0 %), razón de aspecto: 54, tamaño de partícula promedio: aproximadamente 24 μm , disponible de Merck KGaA)

M1: Iriodin 103 (mica recubierta con dióxido de titanio, razón de aspecto: 37, tamaño de partícula promedio: aproximadamente 22 μm , disponible de Merck KGaA)

20 M2: Iriodin 303 (mica recubierta con trióxido de dihierro, razón de aspecto: 39, tamaño de partícula promedio: aproximadamente 19 μm , disponible de Merck KGaA)

Ejemplos 13 y 14

25 Se produjo un material laminado de un sustrato, una capa de imprimador y una capa de recubrimiento superior de una manera similar a la del ejemplo 1 excepto porque las cantidades (partes en peso) de la fluororresina y el pigmento en la composición de recubrimiento de fluororresina brillante usada para la capa de recubrimiento superior se cambiaron tal como sigue.

(Ejemplo 13)

30	Fluororresina en la base transparente	100,0
	Colorstream T10-03	2,0

35 (Ejemplo 14)

	Fluororresina en la base transparente	100,0
40	Colorstream T10-03	20,0

Se sometió a prueba el material laminado con respecto a la resistencia al calor de la siguiente manera.

(Prueba de resistencia al calor)

45 Se colocó el material laminado en un secador de circulación de aire caliente mantenido a una temperatura ambiental de horno de 260 °C y se calentó durante 2 horas. Se determinaron la diferencia de color entre antes y después del calentamiento y la retención de brillo. Los resultados se muestran en la tabla 2.

50 Se realizaron las mediciones con un medidor de brillo y diferencia de color (SM-7, disponible de Suga Test Instruments Co., Ltd.).

Se calculó la diferencia de color (ΔE) según la siguiente ecuación basándose en el tono de color medido antes y después de la prueba.

55 $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$ (ΔE : diferencia de color, Δa : diferencia en el eje de rojo (+)/verde (-) en el espacio de color Lab, Δb : diferencia en el eje de amarillo (+)/azul (-) en el espacio de color Lab, ΔL : diferencia en el eje de blanco (+)/negro (-) en el espacio de color Lab)

60 La retención de brillo (G) se expresa en la proporción de brillo especular después de la prueba con respecto a la de antes de la prueba y se calculó según la siguiente ecuación.

$G = G1/G0 \times 100$ (G: retención de brillo (%), G0: brillo antes de la prueba, G1: brillo después de la prueba)

[Tabla 2]

		Diferencia de color (ΔE)	Retención de brillo (G)
Ejemplos	13	0,94	101,3 %
	14	1,47	102,0 %

5 Los resultados de los ejemplos 1 a 12 en la tabla 1 revelan que el material laminado que contiene la capa de fluororresina en la presente invención presenta tonos de color diferentes, una porción resaltada y una porción sombreada, cuando cambia el ángulo de visión. En los ejemplos comparativos 1 a 4, no se lograron las cualidades estéticas deseadas.

10 Los resultados de las mediciones de la resistencia al calor de los recubrimientos de los ejemplos 13 y 14 basándose en los cambios en el tono de color y el brillo revelaron que tanto el tono de color como el brillo mostraban sólo un pequeño cambio. Además, casi no se observó cambio a simple vista en tanto el tono de color como el brillo, y por tanto el cambio en el aspecto del recubrimiento estaba dentro de un intervalo aceptable.

REIVINDICACIONES

1. Utensilio de cocina que comprende:
- 5 un sustrato; y
- una capa de fluororresina que contiene
- 10 - una fluororresina perfluorada y
- un pigmento que comprende partículas escamosas y que es al menos uno seleccionado de escamas de sílice recubiertas con un óxido de metal, escamas de vidrio recubiertas con un óxido de metal y mica recubierta con óxido de silicio.
- 15 2. Utensilio de cocina según la reivindicación 1, en el que el óxido de metal se selecciona de óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño y óxido de silicio.
3. Utensilio de cocina según la reivindicación 1 ó 2, en el que la fluororresina perfluorada contiene politetrafluoroetileno.
- 20 4. Utensilio de cocina según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la capa de fluororresina contiene además mica.
5. Utensilio de cocina según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que incluye además una capa de imprimador.
- 25 6. Utensilio de cocina según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que incluye además una capa transparente.
- 30 7. Utensilio de cocina según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que es una sartén.