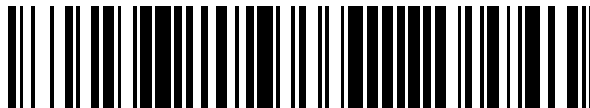


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 407**

51 Int. Cl.:

**C09D 127/12** (2006.01)

**C09D 11/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2012 PCT/US2012/026094**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13036283**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2012 E 12707011 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2753669**

54 Título: **Una composición de tinta para un revestimiento antiadherente y un sustrato revestido que comprende el diseño procedente de la misma**

30 Prioridad:

**09.09.2011 CN 201110280636**

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

**04.02.2019**

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)  
1007 Market Street  
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**MAO, XUEPU;  
THOMAS, PHILIPPE, ANDRE, FERNAND y  
DONG, FENG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 698 407 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

Una composición de tinta para un revestimiento antiadherente y un sustrato revestido que comprende el diseño procedente de la misma

**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a composiciones de tinta adecuadas para proporcionar diseños tales como rótulos, marcas o diseños decorativos sobre superficies no adherentes de revestimientos de fluoropolímero. La invención también se refiere a métodos para fabricar artículos revestidos que tienen al menos dos capas de revestimientos de fluoropolímero y una capa de impresión por debajo de la capa superior, donde la capa de impresión comprende las composiciones de tinta de la invención para exhibir diseños de alta definición y apariencia uniforme.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Los utensilios culinarios (o menaje de cocina) antiadherentes han sido introducidos ampliamente en el mercado desde hace muchos años. Típicamente, la superficie antiadherente se forma mediante la aplicación de uno, dos, tres o incluso cuatro revestimientos sobre una superficie metálica tal como aluminio, incluyendo una capa inferior (o una imprimación) que se adhiere al sustrato y una capa superior que proporciona el acabado antiadherente. Estas superficies antiadherentes tienen generalmente un color de gris oscuro a negro.

- 15 En algunos casos, es deseable tener un rótulo o una marca mostrados sobre el revestimiento de PTFE con un propósito funcional, p. ej., marcas del nivel de agua dentro de una arrocera antiadherente. En otros casos, tener diseños decorativos sobre el revestimiento de PTFE simplemente puede mejorar la apariencia de estos utensilios culinarios. Sin embargo, debido a la naturaleza antiadherente de la superficie del fluoropolímero y las aplicaciones y la temperatura de trabajo típicas de estos utensilios tales como una sartén, una sartén o una arrocera, una composición de tinta adecuada debe adherirse fuertemente a la superficie antiadherente, poder soportar una temperatura de hasta al menos 200°C así como proporcionar alta resistencia al desgaste.

- 20 Además de las propiedades de buena adherencia, estabilidad térmica y resistencia al desgaste, también se requiere que la composición de tinta tenga una viscosidad (propiedad reológica) adecuada para un método de aplicación específico (p. ej., serigrafía, tampografía, revestimiento con rodillo o revestimiento de bobinas) para proporcionar una imagen clara y nítida de una marca o un diseño decorativo. A fin de alcanzar la viscosidad adecuada, se puede usar un agente espesante en la composición de tinta. Cuando el agente espesante es un polímero tal como poliácrilato, poliuretano o poliéster, se puede denominar un aglutinante. Preferiblemente, el agente espesante o aglutinante es un material seguro reconocido por las agencias reguladoras mundiales para utensilios culinarios, por ejemplo, la Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos, la European Food Safety Authority (EFSA) de la Unión Europea y la General Administration for Quality Supervision, Inspection and Quarantine de la República Popular China.

- 25 La Patente de EE.UU. 4.677.000 divulgaba una composición coloreada que contenía una dispersión acuosa o un polvo de resina de fluorocarbono, un pigmento coloreado, un disolvente miscible con agua y un copolímero acrílico (a pH >9) como un agente espesante. La composición coloreada se aplica a la imprimación secada a través de una plantilla serigráfica (viscosidad de 10.000-120.000 mPa.s a 20°C), a continuación se cuece a 400°C para obtener una capa decorativa de 2-25 micras de grosor. La Patente JP 2605964 también divulga una tinta de tampoinpresión que comprende fluororresina, negro de carbono u óxido de titanio, y una resina acrílica como un aglutinante.

- 30 Un problema de usar un copolímero acrílico o una resina acrílica como un agente espesante en una composición de tinta es que estos materiales no están en la lista autorizada de la FDA o EFSA.

- 35 De forma interesante, la Patente JP 2791517 divulga un método para proporcionar un material multiestratificado de fluororresina, donde el material multiestratificado incluye un estrato indicador impreso que comprende resina de acrilonitrilo como el aglutinante. Para reducir el desnivel que resulta de la tinta estampada, la resina aglutinante se descompone térmicamente y se disipa como gas a través del estrato de fluororresina no calcinada a la temperatura de descomposición de la resina aglutinante. Sin embargo, la descomposición de la resina aglutinante típicamente es incompleta y tiende a provocar amarilleamiento de las marcas impresas.

- 40 La Patente de GB 1495687 divulga un revestimiento decorativo para un revestimiento de polímero termoestable que comprende entre otras cosas PTFE y sol de sílice coloidal. Sin embargo, el diseño decorativo resultante no es suficientemente claro y nítido, de modo que todavía se buscan mejoras.

- 45 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de una composición de tinta que comprenda un agente espesante o un aglutinante que cumpla los requisitos de las agencias reguladoras mencionadas anteriormente y a pesar de todo tenga otras propiedades deseables incluyendo buena adherencia, termoestabilidad y resistencia al desgaste para proporcionar rótulos, marcas o diseños decorativos para revestimientos de fluoropolímero.

**Compendio de la invención**

Esta invención se dirige a una composición de tinta para formar un diseño sobre un revestimiento antiadherente que comprende:

- (a) 25-65% en peso de un fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos;
- 5 (b) 0-25% en peso de un colorante seleccionado de pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y mezclas de los mismos;
- (c) 1-15% en peso de partículas de sílice (de pirólisis) amorfa;
- (d) 1-15% en peso de un tensioactivo no iónico, en donde el tensioactivo no iónico comprende al menos un etoxilato de alcohol alifático, o una mezcla de los mismos; y
- 10 (e) 10-50% en peso de un excipiente líquido seleccionado de agua, disolventes miscibles con agua y mezclas de los mismos;

en donde el % en peso se basa en el peso total de la composición de tinta;

las partículas de sílice de pirólisis tienen un peso específico de 2,1-2,2 g/cm<sup>3</sup>;

la composición de tinta tiene una viscosidad de 2.000-40.000 mPa.s; y

- 15 con la condición de que la composición de tinta esté esencialmente libre de poliamidoimida (PAI).

En una realización, la composición de tinta de la presente invención comprende componentes no volátiles incluyendo:

- (a) 30-90% en peso del fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos;
- 20 (b) 0-50% en peso del colorante seleccionado de pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y mezclas de los mismos; y
- (c) 2-25% en peso de partículas de sílice de pirólisis;

en donde el % en peso se basa en el peso total de los componentes no volátiles.

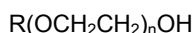
- 25 En una realización, la composición de tinta de la presente invención comprende además aditivos seleccionados del grupo que consiste en antiespumantes o desespumantes, agentes humectantes, agentes niveladores, agentes dispersantes, reguladores del pH, cargas, pelculígenos, agentes antigelificantes, agentes antisedimentantes, y mezclas de los mismos.

En una realización, la composición de tinta de la presente invención tiene una viscosidad de 5.000-30.000 mPa.s u 8.000-20.000 mPa.s.

- 30 En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el colorante (b) es un pigmento inorgánico seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio, titanato de hierro y aluminio, óxido de hierro, negro de carbono, azul ultramarino, mica revestida con dióxido de titanio y combinaciones de los mismos.

En una realización, en la composición de tinta de la presente invención, las partículas de sílice de pirólisis (c) tienen una superficie según B.E.T. que varía de 100 a 450 m<sup>2</sup>/g o 150-400 m<sup>2</sup>/g.

- 35 En una realización, en la composición de tinta de la presente invención, el tensioactivo no iónico (d) es un compuesto o una mezcla de compuestos de la fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarbonado alquilo ramificado, alqueno ramificado, cicloalquilo o cicloalqueno que tiene 8-18 átomos de carbono y n es un valor medio de 4 a 18.

- 40 En una realización, en la composición de tinta de la presente invención, el tensioactivo no iónico (d) es un etoxilato de 2,6,8-trimetil-4-nonanol que tiene una media de 4 a 18 unidades de óxido de etileno (EO) o una mezcla de los mismos.

Esta invención proporciona además un método para fabricar un sustrato revestido que comprende un revestimiento antiadherente que tiene un diseño, en donde el método comprende:

- A) aplicar una composición de imprimación a un sustrato y secar para formar una capa de imprimación;
- 45 B) opcionalmente, aplicar una composición de capa media y secar para formar una capa media;

C) curar dichas capa de imprimación y capa media opcional;

D) aplicar una composición de tinta para formar un diseño, en donde dicho diseño comprende partículas de sílice de pirólisis;

E) aplicar una composición de capa superior y secar para formar una capa superior;

5 F) curar dicha capa superior;

en donde la composición de tinta comprende:

(i) 25-65% en peso de un fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos;

(ii) 0-25% en peso de un colorante seleccionado de pigmentos orgánicos, un pigmento inorgánico y mezclas de los mismos;

10 (iii) 1-15% en peso de partículas de sílice amorfa;

(iv) 1-15% en peso de un tensioactivo no iónico, en donde el tensioactivo no iónico comprende al menos un etoxilato de alcohol alifático o una mezcla de los mismos; y

(v) 10-50% en peso de un excipiente líquido seleccionado de agua, disolventes miscibles con agua, y mezclas de los mismos;

15 en donde el % en peso se basa en el peso total de la composición de tinta;

las partículas de sílice de pirólisis tienen un peso específico de 2,1-2,2 g/cm<sup>3</sup>;

la composición de tinta tiene una viscosidad de 2.000-40.000 mPa.s; y

con la condición de que la composición de tinta esté esencialmente libre de poliamidoimida (PAI).

20 En una realización, en el método de la presente invención, las partículas de sílice de pirólisis tienen una superficie según BET que varía de 100 a 450 m<sup>2</sup>/g o 150-400 m<sup>2</sup>/g.

En una realización, en el método de la presente invención, la composición de tinta tiene una viscosidad de 5.000-30.000 mPa.s, u 8.000-20.000 mPa.s.

25 En una realización, en el método de la presente invención, la capa de imprimación, la capa media opcional y la capa superior del revestimiento antiadherente comprende cada una independientemente al menos un componente de fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos.

En una realización, en el método de la presente invención, la composición de tinta se aplica mediante tampografía, serigrafía, revestimiento con rodillo o revestimiento de bobinas

### Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es un diseño decorativo formado al aplicar la tinta de la presente invención usando un método de serigrafía, que es un ejemplo de la presente invención.

La Figura 2 es una marca formada al aplicar la tinta de la presente invención usando un método de tampografía, que es un ejemplo de la presente invención.

La Figura 3 muestra las imágenes parciales ampliadas de diseños decorativos con diferentes grados de resolución; las fotografías se tomaron bajo microscopio.

35 Diversas otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes con referencia a la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas siguientes.

### Detalles de la invención

40 A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente tienen el mismo significado que es entendido comúnmente por un experto normal en la técnica a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, dominará la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones.

Excepto cuando se apunte expresamente, las marcas comerciales se muestran en mayúsculas.

A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes, las partes, las relaciones, etc., son en peso.

Según se usa en la presente memoria, el término "diseño" está destinado a incluir, sin limitación, "diseño", "diseño decorativo", "modelo", "logotipo", "marca", "rótulo" o cualquier otro diseño, caracteres, letras, números que puede transmitir o no información útil o significativa.

- 5 Según se usa en la presente memoria, el término "producido a partir de" es sinónimo a "que comprende". Según se usa en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene" o "que contiene", o cualquier otra variación de los mismos, están destinados a cubrir una inclusión no excluyente. Por ejemplo, una composición, un procedimiento, un método, un artículo o un aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solo a los elementos pero puede incluir otros elementos no listados expresamente o inherentes a esta composición, procedimiento, método, artículo o aparato.
- 10 La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en la reivindicación, esta expresión cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los citados excepto para las impurezas normalmente asociadas con los mismos. Cuando la expresión "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, solamente limita el elemento indicado en esta cláusula; otros elementos no se excluyen de la reivindicación como un todo.
- 15 La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, un método o un aparato que incluye materiales, etapas, rasgos, componentes o elementos, además de los analizados literalmente, con la condición de que estos materiales, etapas, rasgos, componentes o elementos adicionales no afecten materialmente a la característica o las características básicas y nuevas de la invención reivindicada. El término "que consiste esencialmente en" ocupa un terreno medio entre "que comprende" y "que consiste en".
- 20 Por la expresión de transición "esencialmente sin" componentes o "esencialmente libre" de componentes se entiende que las composiciones de la invención deben contener menos de 1% en peso, o menos de 0,1% en peso, o preferiblemente cero por ciento en peso, de los componentes, basado en el peso total de las composiciones.

25 El término "que comprende" está destinado a incluir realizaciones abarcadas por los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". De forma similar, el término "que consiste esencialmente en" está destinado a incluir realizaciones abarcadas por el término "que consiste en".

30 Cuando se da una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro bien como un intervalo, bien como un intervalo preferido o bien como una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, se ha de entender que esto divulga específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite o valor preferido del intervalo superior y cualquier límite o valor preferido del intervalo inferior, independientemente de si los intervalos se divulgan separadamente. Por ejemplo, cuando se cita un intervalo de "1 a 5", se debe considerar que el intervalo citado incluye los intervalos "1 a 4", "1 a 3", "1-2", "1-2 y 4-5", "1-3 y 5", y similares. Cuando se cita en la presente memoria un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique otra cosa, el intervalo está destinado a incluir los puntos extremos del mismo y todos los números enteros y las fracciones dentro del intervalo.

35 Cuando se usa el término "aproximadamente" al describir un valor o un punto extremo de un intervalo, se debe entender que la divulgación incluye el valor específico o el punto extremo mencionado.

40 Por otra parte, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un "o" inclusivo y no a un "o" excluyente. Por ejemplo, una condición A "o" B se satisface mediante uno cualquiera de los siguientes: A es cierto (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente) y tanto A como B son ciertos (o están presente).

Además, los artículos indefinidos "un" y "uno(a)" que preceden a un elemento o componente de la invención están destinados a ser no restrictivos en cuanto al número de casos (es decir, presencias) del elemento o el componente. Por lo tanto, se debe interpretar que "un" o "uno(a)" incluye uno o al menos uno y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural a menos que el número esté destinado obviamente a ser singular.

45 Al describir y/o reivindicar esta invención, el término "homopolímero" se refiere a un polímero derivado de la polimerización de una especie de monómero; "copolímero" se refiere a un polímero derivado de la polimerización de dos o más especies de monómeros. Estos copolímeros incluyen dipolímeros, terpolímeros o copolímeros de orden superior. El término "polímero" incluye tanto un homopolímero como un copolímero a menos que se especifique, lo que también se puede expresar como "(co)polímero".

50 Al describir ciertos polímeros, se debe entender que a veces los solicitantes se están refiriendo a los polímeros por los monómeros usados para producirlos o las cantidades de los monómeros usados para producir los polímeros. Aunque tal descripción puede no incluir la nomenclatura específica usada para describir el polímero final o puede no contener terminología de producto por procedimiento, se debe interpretar que cualquiera de estas referencias a monómeros y cantidades significa que el polímero comprende esos monómeros (es decir, unidades copolimerizadas de esos monómeros) o esa cantidad de los monómeros, y los polímeros y las composiciones correspondientes de los mismos.

55

En la presente memoria, la unidad de viscosidad, mPa.s, es equivalente a la unidad de viscosidad no perteneciente al Sistema Internacional, el centipoise.

5 Realizaciones de la presente invención que se describen en el Compendio de la invención incluyen cualesquiera otras realizaciones descritas en la presente memoria, se pueden combinar de cualquier modo y las descripciones de variables de las realizaciones tratan no solo de las composiciones de tinta de la presente invención, sino también de los sustratos revestidos y los métodos para fabricar sustratos revestidos de la presente invención.

10 Los materiales, métodos y ejemplos de la presente memoria son solo ilustrativos y, excepto cuando se indique específicamente, no pretenden ser limitativos. Aunque métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente se pueden usar en la práctica o las pruebas de la presente invención, se describen en la presente memoria métodos y materiales adecuados.

La invención se describe con detalle posteriormente en la presente memoria. En primer lugar, se mencionan los componentes (a) a (e) o (i) a (v) que constituyen la composición de tinta de la invención.

Fluoropolímero (a) o (i)

15 Con respecto al fluoropolímero, la siguiente descripción se aplica al fluoropolímero (a) o (i) de las composiciones de tinta, así como los componentes de fluoropolímero que pueden estar presentes en la capa de imprimación, la capa media opcional y la capa superior.

20 El fluoropolímero es una resina de fluorocarbono. El fluoropolímero puede ser un fluoropolímero no procesable en estado fundido con una viscosidad de fluencia en estado fundido de al menos  $1 \times 10^7$  Pa·s a  $380^\circ\text{C}$ . Una realización es el politetrafluoroetileno (PTFE) que tiene una viscosidad de fluencia en estado fundido de al menos  $1 \times 10^7$  Pa·s a  $380^\circ\text{C}$  con la termoestabilidad más alta entre el fluoropolímero.

25 Este PTFE no procesable en estado fundido también puede contener una pequeña cantidad de modificador de comonomero que mejora la capacidad peliculígena durante la cocción (fusión), tal como perfluoroolefina, notablemente hexafluoropropileno (HFP) o perfluoro(alquil-vinil)éter, notablemente en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, prefiriéndose el perfluoro(propil-vinil-éter) (PPVE). La cantidad de este modificador será insuficiente para hacer procesable en estado fundido al PTFE, no siendo generalmente mayor de 1% en moles, preferiblemente menor de 0,5% en moles. El PTFE, también por simplicidad, puede tener una sola viscosidad de fluencia en estado fundido, habitualmente al menos  $1 \times 10^8$  Pa·s, pero se puede usar una mezcla de PTFE que tienen diferentes viscosidades.

30 Aunque se prefiere el PTFE, el fluoropolímero también puede ser un fluoropolímero procesable en estado fundido, bien combinado (mezclado) con el PTFE o bien en lugar del mismo. Ejemplos de estos fluoropolímeros procesables en estado fundido incluyen copolímeros de TFE y al menos un monómero copolimerizable (comonomero) fluorado presente en el polímero en una cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero sustancialmente por debajo del homopolímero de TFE, PTFE, p. ej., hasta una temperatura de fusión no mayor de  $315^\circ\text{C}$ . Comonomeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados tales como perfluoroolefinas que tienen 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquil-vinil-éteres) (PAVE) en los que el grupo alquilo contiene 1-5 átomos de carbono, especialmente 1-3 átomos de carbono. Comonomeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etil-vinil-éter) (PEVE), perfluoro(propil-vinil-éter) (PPVE) y perfluoro(metil-vinil-éter) (PMVE). Copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero de TFE/HFP), PFA (copolímero de TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en donde PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE en donde el grupo alquilo de PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). El peso molecular de los copolímeros de tetrafluoroetileno procesables en estado fundido es irrelevante excepto que sea suficiente para ser peliculígeno a fin de tener una integridad en la aplicación de la impresión/el revestimiento. Típicamente, la viscosidad en estado fundido será al menos  $1 \times 10^2$  Pa·s y puede variar hasta aproximadamente  $60\text{-}100 \times 10^3$  Pa·s como se determina a  $372^\circ\text{C}$  según ASTM D-1238.

35 40 45 El fluoropolímero (a) o (i) de la composición de tinta de la invención se selecciona para que sea suficientemente compatible con los componentes del fluoropolímero en la capa de imprimación y los estratos superiores (es decir, estratos de la capa media opcional y la capa superior) para conseguir una fuerte adherencia entre capas durante la cocción cuando los componentes del fluoropolímero están presentes en estratos adyacentes.

50 Un fluoropolímero (a) o (i) preferido de la composición de tinta de la invención es una combinación de fluoropolímero no procesable en estado fundido que tiene, por ejemplo, una viscosidad de fluencia en estado fundido en el intervalo de  $1 \times 10^7$  a  $1 \times 10^{11}$  Pa·s y fluoropolímero procesable en estado fundido que tiene, por ejemplo, una viscosidad en el intervalo de  $1 \times 10^3$  a  $1 \times 10^5$  Pa·s para proporcionar una lisura mejorada y mejor adherencia a las capas antiadherentes a las que se pudiera aplicar.

55 En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el fluoropolímero (a) o (i) consiste en PTFE o FEP o PFA o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, la composición de fluoropolímero (a) o (i) contiene un contenido de PTFE de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso y un contenido de PFA de aproximadamente 1% en peso a

aproximadamente 30% en peso, basado en los sólidos totales de dicho PTFE y PFA. En otras realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, la composición de fluoropolímero (a) o (i) contiene un contenido de PTFE de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso y un contenido de FEP de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, basado en los sólidos totales de dicho PTFE y FEP.

Generalmente, el fluoropolímero está disponible comercialmente como una dispersión del polímero en agua, que es la forma preferida para la composición de tinta así como las composiciones de la capa inferior, la capa media opcional y la capa superior usadas en la presente invención, tanto por facilidad de aplicación como por aceptabilidad medioambiental. Por "dispersión" se entiende que las partículas de resina de fluoropolímero están dispersadas establemente en el medio acuoso, de modo que no se produzca sedimentación de las partículas dentro del tiempo en el que se use la dispersión. Esto se consigue por el pequeño tamaño de las partículas de fluoropolímero, típicamente del orden de menos de 0,5 µm, y el uso de tensioactivo en la dispersión acuosa por el fabricante de la dispersión. Estas dispersiones se pueden obtener directamente mediante el procedimiento conocido como polimerización en dispersión acuosa, opcionalmente seguido por concentración y/o más adición de tensioactivo. El contenido de sólidos de la dispersión de fluoropolímero se puede incrementar típicamente de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso después de la concentración.

Otro medio líquido del fluoropolímero que se puede usar para formar cualquiera de los estratos descritos anteriormente es la dispersión del fluoropolímero en un líquido orgánico. Esto es particularmente útil cuando el fluoropolímero es micropolvo de PTFE, que es un PTFE de bajo peso molecular que tiene fluidez en estado fundido. El micropolvo de PTFE también se puede usar en forma de dispersión acuosa. Las dispersiones acuosas de fluoropolímero descritas anteriormente pueden incluir un líquido orgánico miscible con agua. Un experto en la técnica puede seleccionar un líquido orgánico miscible con agua adecuado sin mayor elaboración.

En una realización, partículas submicrométricas (partículas de dispersión) y partículas mayores (partículas de polvo) están ambas presentes en el componente de fluoropolímero de uno o más de los estratos antiadherentes.

En una realización, partículas submicrométricas (partículas de dispersión) y partículas mayores (partículas de polvo) están ambas presentes en el componente de fluoropolímero de cada estrato antiadherente.

Ejemplos de dispersiones de PTFE disponibles comercialmente incluyen Teflon® PTFE TE-3916, TE-3919, TE-3891, TE-3862 y Teflon® PTFE TE-3926 suministrados por DuPont; y Fluon® PTFE AD911, AD912 o AD938 suministrados por AGC Chemicals.

Ejemplos de PFA disponible comercialmente suministrado por DuPont incluyen dispersiones tales como Teflon® PFA TE-7233, TE-3926, TE-7224, TE-7252, TE-7253 y TE-7254; y polvos de PFA tales como Teflon® 532-5011, 532-5010, 532-5310 y 532-7410.

Ejemplos de dispersiones de FEP disponibles comercialmente incluyen Teflon® FEP TE-9827, TE-9568, TE-9573, TE-9575 y TE9576 suministrados por DuPont; Neoflon ND-110 disponible de Daikin. Ejemplos de polvos de FEP disponibles comercialmente incluyen Teflon® FEP 532-8000, 532-8110 y 532-8410 suministrados por DuPont.

En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el fluoropolímero (a) o (i) está en una cantidad de aproximadamente 25-65% en peso o de aproximadamente 30-55% en peso o de aproximadamente 35-45% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta.

En otras realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el fluoropolímero (a) o (i) está en una cantidad de aproximadamente 30-90% en peso o de aproximadamente 40-85% en peso o de aproximadamente 50-80% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición de tinta.

Colorante (b) o (ii)

Con respecto a los colorantes que pueden estar presentes en las composiciones de tinta de la presente invención, estos colorantes incluyen pigmentos orgánicos o inorgánicos y estos pueden estar aglomerados o no aglomerados. Los colorantes son partículas finamente divididas que imparten que son insolubles pero humectables bajo las condiciones de uso. Los colorantes están disponibles como polvo o pueden estar dispersados y triturados en un disolvente adecuado, típicamente en agua. Si el colorante es una dispersión al agua, entonces puede estar presente una pequeña cantidad de uno o más dispersantes y/o adyuvantes de la trituración tal como un vehículo de trituración del polímero o un aditivo tensioactivo, el uso de los cuales será familiar para un experto en la técnica. Preferiblemente, el colorante (b) es un pigmento inorgánico con propósitos de una excelente termoestabilidad. Se pueden usar pigmentos metálicos como polvo de aluminio (bronce de aluminio) y polvo de aleación de cobre-cinc (bronce de oro) en nuevas tintas de plata y oro. Los pigmentos inorgánicos heterogéneos pueden proporcionar efectos luminiscentes y perlescentes. Otros materiales inorgánicos tales como arcillas, mica sirven como cargas o extendedores, lo que principalmente reduce el coste de los pigmentos. Por ejemplo, escamas de mica mineral (índice de refracción inferior) revestidas con estratos de óxido de titanio (índice de refracción superior) se encuentran en pigmentos perlescentes.

- 5 Puesto que la mayoría de los revestimientos antiadherentes son de colores oscuros tales como negro o gris oscuro, la composición de tinta de la invención puede no requerir colorante para formar diseños visibles sobre los revestimientos antiadherentes. Típicamente, las composiciones de tinta pueden ser bien blancas o bien de colores distintos a los de la capa de imprimación o la capa media opcional; por ejemplo, dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) o mica revestida con TiO<sub>2</sub> para el color blanco, titanato de hierro y aluminio para el color amarillo o dorado, óxido de hierro para el color rojo, negro de carbono para el color negro y azul ultramarino para el color azul. Se ha de entender que otros colorantes útiles se harán fácilmente evidentes para un experto en la técnica basándose en la presente divulgación.
- 10 En algunas realizaciones, el colorante (b) es un pigmento inorgánico seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio, titanato de hierro y aluminio, óxido de hierro, negro de carbono, azul ultramarino, mica revestida con TiO<sub>2</sub> y combinaciones de los mismos.
- Colorantes útiles incluyen pigmentos en dispersiones basadas en agua tales como los fabricados por E.M.D Chemicals bajo el nombre comercial "Iriodin", por ejemplo, 231 rutile fine green, 221 fine satin blue, 225 rutile blue pearl, 504 red y 153 NDW-D flash pearl, que se pueden dispersar en agua y/o tensioactivo antes de usar.
- 15 En una realización, la composición de tinta de la presente invención no comprende colorante (b) o (ii). En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el colorante (b) o (ii) está en una cantidad de aproximadamente 0,1-25% en peso o de aproximadamente 2-20% en peso o de aproximadamente 5-15% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta.
- 20 En otras realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el colorante (b) o (ii) está en una cantidad de 0,1-50% en peso o de aproximadamente 10-45% en peso o de aproximadamente 20-40% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición de tinta.
- Partículas de sílice (de pirólisis) amorfa (c) o (iii)
- 25 Las tintas deben tener una viscosidad apropiada para el procedimiento y el equipo de impresión. La mayoría de las tintas exhiben pseudoplasticidad, lo que significa esencialmente que se hacen menos viscosas cuando se someten a fuerzas de cizalladura, tales como agitación, pulverización o extensión. Para impartir una viscosidad adecuada de las composiciones de tinta de la presente invención, se usa un agente tixotrópico. Otras propiedades que se pueden impartir dependiendo del tipo de agentes tixotrópicos incluyen la ayuda a la formación de películas, antisedimentación, anticorrimiento, etc. Agentes tixotrópicos conocidos incluyen polímeros basados en celulosa, poliacrilatos, poliuretanos, poliésteres y agentes inorgánicos.
- 30 Se encuentra que una sílice (es decir, dióxido de silicio) de tamaño extremadamente fino es adecuada como un agente tixotrópico en la composición de tinta de la invención. El agente tixotrópico de tamaño extremadamente fino tiene un tamaño de partícula submicrométrico, en una realización, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 micras o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,4 micras. Más específicamente, estas partículas de sílice amorfa tienen una superficie según B.E.T. en un intervalo de aproximadamente 100-450 m<sup>2</sup>/g o aproximadamente 35 150-400 m<sup>2</sup>/g. "Superficie según B.E.T.", también conocida como "superficie específica", significa la superficie por unidad de peso de un sólido en partículas según se determina mediante el método de B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller).
- 40 Preferiblemente, las partículas de sílice amorfa adecuadas tienen superficies hidrófobas no tratadas y, cuando se combinan en la composición acuosa de tinta de la presente invención, proporcionan no solo la viscosidad y la pseudoplasticidad apropiadas de la tinta, pero también reducen la sedimentación durante el almacenamiento. Debido a la apariencia blanca de las partículas de sílice amorfa, la composición de tinta puede no requerir otro colorante cuando el color deseado de la tinta sea blanco y la cantidad de las partículas de sílice amorfa sea adecuada. Por otra parte, la sílice amorfa sintética (SAS) no tratada se reconoce generalmente como segura (GRAS) tanto por la FDA de EE.UU. como por la EFSA para el uso en revestimientos con contacto indirecto con 45 alimentos, sin límite de cantidad especificado.
- Las partículas de sílice amorfa también se conocen como sílice de pirólisis que se pueden preparar, por ejemplo, mediante la hidrólisis en fase de vapor de un compuesto de silicio tal como tetracloruro de silicio. Nótese que la apariencia amorfa de las partículas de sílice se observa típicamente mediante rayos X. Las partículas de sílice amorfa son un polvo apelmusado de color blanco y tienen un peso específico de 2,1-2,2 g/cm<sup>3</sup>.
- 50 Partículas de sílice de pirólisis adecuadas incluyen, por ejemplo, productos vendidos bajo el nombre comercial AEROSIL® series -200, -300 y -380 disponibles de Evonik Degussa AG, (Hanau, Alemania), CAB-O-SIL® series M5, M-5P y EH-5 disponibles de Cabot Corp (Tuscola, Ill.) y HDK® tipos, p. ej., HDK-N20, HDK-T30 y HDK-T40 disponibles de Wacker Chemie AG (Múnich, Alemania).
- 55 En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, las partículas de sílice amorfa (c) o (iii) están en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso o de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 10% en peso o de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 8% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta.



En otras realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, las partículas de sílice amorfa (c) o (iii) están en una cantidad de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 25% en peso o de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 20% en peso o de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 15% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición de tinta.

5 Tensioactivos no iónicos (d) o (iv)

Con respecto a tensioactivos no iónicos que pueden estar presentes en las composiciones de tinta de la presente invención, tensioactivos no iónicos adecuados son aquellos que pueden quemarse limpiamente sin descomponerse térmicamente sobre un sustrato y dejar menos residuos. Preferiblemente, los tensioactivos no iónicos (d) o (iv) usados en las composiciones de tinta de la invención son etoxilatos de alcohol alifático o mezclas de los mismos, que proporcionan propiedades deseadas en la composición de tinta, p. ej., baja temperatura de combustión, estabilidad de la dispersión y baja viscosidad. Para la simplicidad de las composiciones de tinta, los tensioactivos no iónicos que se describen en la presente memoria son los usados típicamente para estabilizar los fluoropolímeros (a) o (i) que están dispersados en un medio acuoso.

Los etoxilatos de alcohol alifático preferidos son uno o más compuestos de la fórmula:



en donde R es un grupo hidrocarbonado alquilo ramificado, alqueno ramificado, cicloalquilo o cicloalqueno que tiene 8-18 átomos de carbono y n es un valor medio de 4 a 18.

Tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son etoxilatos de alcoholes secundarios saturados o insaturados que tienen 8-18 átomos de carbono. Los etoxilatos de alcohol secundario poseen ventajas tanto sobre los etoxilatos de alcohol primario como sobre los etoxilatos de fenol incluyendo viscosidades acuosas inferiores, intervalos de gelificación más estrechos y menos espumación. Por otra parte, los etoxilatos de alcoholes secundarios proporcionan una disminución de la tensión superficial mejorada y así un excelente humedecimiento en aplicaciones de uso final tales como operaciones de revestimiento. Además de las ventajas anteriores, los etoxilatos de alcohol alquílico preferidos se queman a una temperatura inferior (aproximadamente 50°C inferior) que los etoxilatos de alquilfenol convencionales.

En una forma preferida de la dispersión acuosa empleada según la invención, el tensioactivo no iónico es un etoxilato de 2,6,8-trimetil-4-nonanol que tiene una media de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 unidades de óxido de etileno (EO), lo más preferiblemente, etoxilatos de 2,6,8-trimetil-4-nonanol que tienen una media de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 unidades de óxido de etileno, o una mezcla de los mismos.

Ejemplos de tensioactivos preferidos de este tipo son los vendidos bajo el nombre comercial Tergitol™, por ejemplo, TMN-6 (nominalmente 6 unidades de EO, el valor del HLB es 13,1) y TMN-10 (nominalmente 10 unidades de EO, el valor del HLB es 14,4), estos están disponibles de Dow Chemical Corporation. Una combinación de Tergitol™ TMN-6 y Tergitol™ TMN-10 también está disponible de Dow Chemical Corporation como Tergitol™ TMN-100X (el valor del HLB es 14,1).

En una realización, el tensioactivo no iónico (d) o (iv) de la composición de tinta empleada en la invención es una mezcla de etoxilatos de 2,6,8-trimetil-4-nonanol.

Los tensioactivos no iónicos (d) o (iv) están presentes generalmente en la composición de tinta de esta invención en cantidades de aproximadamente 1-15% en peso o aproximadamente 4-12% en peso o aproximadamente 6-10% en peso, basado en el peso de la composición de tinta.

40 Excipiente líquido (e) o (v)

Con respecto al excipiente líquido (e) o (v) que puede estar presente en las composiciones de tinta de la presente invención, el excipiente líquido puede ser agua, disolventes miscibles con agua y mezclas de los mismos.

Ejemplos de un líquido orgánico miscible con agua incluyen alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol y alcohol diacetónico; glicoles y polioles tales como propilenglicol y glicerina; éteres glicólicos tales como butilcarbitol y butilcelosolve; cetonas tales como metil-isobutil-cetona y metil-etil-cetona; ésteres tales como gammabutirolactona y epsiloncaprolactona; amidas tales como N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilacetoacetamida y N,N-dimetilformamida. Se pueden usar uno o más de los mismos. Como el excipiente líquido, además, se puede usar un disolvente mixto de agua y el susodicho líquido orgánico miscible con agua.

Notablemente, también se pueden usar en estas tintas al agua glicoles y agentes coalescentes que están diseñados para modificar la temperatura de formación de la película o la velocidad de secado. Agentes coalescentes útiles incluyen disolventes de éter glicólico basados en óxido, tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, butilcarbitol, éter dimetilico de dipropilenglicol y butilglicol, butildiglicol, y disolventes basados en éster tales como acetato de éter monobutílico de etilenglicol, acetato de éter monoetilico de dietilenglicol, acetato de metoxipropilo y acetato de butilcelosolve.

Además de proporcionar una viscosidad adecuada para un método de aplicación específico, el excipiente líquido (e) o (v) de la composición de tinta puede proporcionar preferiblemente una imagen impresa de alta definición repetidamente sin limpiar el aplicador.

5 En algunas realizaciones, en la composición de tinta de la presente invención, el excipiente líquido (e) o (v) está en una cantidad de aproximadamente 10-50% en peso o de aproximadamente 20-40% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta.

Otros aditivos

10 La composición de tinta según la presente invención puede contener otros aditivos que se requieran para mejorar sus propiedades o capacidad de trabajo, tales como, por ejemplo, antiespumantes (que previenen la formación de espuma) o desespumantes (que reducen la espuma), agentes humectantes, agentes niveladores, agentes dispersantes, reguladores del pH, cargas, un pelculígeno, agentes antigelificantes, agentes antisedimentantes, o mezclas de los mismos.

15 Antiespumantes o desespumantes adecuados incluyen desespumantes basados en silicona y no basados en silicona. Los desespumantes basados en siliconas en emulsión acuosa se prefieren para las composiciones de tinta de la invención, p. ej., Silfoam® SE 21 (disponible de Wacker Chemie AG, MI, EE.UU. de A.). Los desespumantes no basados en silicona contienen principalmente materiales basados en aceites minerales y materiales no basados en aceites minerales que se pueden emulsionar con sólidos hidrófobos, p. ej., Rhodamine® 680 (disponible de Rhodia Group.), BYK-035 o BYK-020 (disponibles de BYK Chemie) y Bevaloid 680 (disponible de Kemira).

20 Como los desespumantes pueden crear problemas de nivelación y humedecimiento, el uso de agentes humectantes o extendedores puede minimizar o suprimir estos efectos. Agentes niveladores y humectantes típicos incluyen además tensioactivos basados en silicona y no basados en silicona. Los agentes niveladores y humectantes basados en silicona se prefieren para las composiciones de tinta de la invención, p. ej., Coatosil® 77-SGS (disponible de Momentive Performance Materials); BYK-307, BYK-333 o BYK-DYNWET 800 (disponibles de BYK Chemie). Agentes humectantes no basados en silicona típicos incluyen tensioactivos dietilénicos, tensioactivos alquílicos y tensioactivos de alquilariletoxilato.

25 Cargas adecuadas pueden incluir cargas cerámicas, y típicamente son materiales inorgánicos de tipo no metálico que son inertes con respecto a los otros componentes de la composición y térmicamente estables a su temperatura de cocción final. Típicamente, las cargas son uniformemente dispersables pero no se disuelven en la composición de tinta de la invención. Preferiblemente, las cargas tienen un tamaño medio de partícula de no más de aproximadamente 50 micrómetros. El tamaño de partícula preferido para las cargas cerámicas es de aproximadamente 14 a 36 micrómetros y, lo más preferiblemente, de aproximadamente 20 a 30 micrómetros.

30 Ejemplos de cargas preferidas incluyen óxidos inorgánicos (distintos de óxido de sílice), carburos, boruros y nitruros que tienen una dureza de Knoop de al menos 1.200. La dureza de Knoop es una escala para describir la resistencia de un material a la penetración o el rayado. Se prefieren óxidos, nitruros, boruros y carburos inorgánicos de circonio, tántalo, titanio, volframio, boro, aluminio y berilio. Se prefieren particularmente el carburo de silicio y el óxido de aluminio. La partícula cerámica grande preferida es SiC. Otra partícula cerámica grande preferida es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

35 En algunas realizaciones, la composición de tinta de la presente invención comprende además otros aditivos en una cantidad de aproximadamente 0-10% en peso o aproximadamente 0,1-5,0% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta.

40 Preparación de la composición de tinta

Las composiciones de tinta de la presente invención se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica.

45 Aunque el orden de adición no es crítico, procedimientos típicos para preparar las composiciones de tinta de la invención implican cargar un mezclador (p. ej., un mezclador mecánico de álabes) con fluoropolímeros, tensioactivos, excipientes líquidos, colorantes/pigmentos y otros aditivos tales como antiespumantes, mezclar durante 10-60 minutos y a continuación cargar las partículas de sílice amorfa, los conservantes, los reguladores del pH y los agentes durante otros 10-60 minutos. Se pueden añadir colorantes/pigmentos, tensioactivos y/o excipientes líquidos adicionales según sea necesario para proporcionar la viscosidad deseada. Durante el procedimiento de mezcladura, es importante controlar la velocidad de mezcladura y carga cuidadosamente para evitar una espumación o gelificación no deseadas. La composición de tinta resultante aparece preferiblemente como una suspensión espesa homogénea sin gelificación, espumación o agregados.

50 Dependiendo del método de aplicación seleccionado para la composición de tinta, la composición de tinta tiene preferiblemente una viscosidad de 5.000-30.000 mPa.s u 8.000-20.000 mPa.s.

Sustratos revestidos y revestimiento antiadherente

El sustrato usado en la presente invención puede ser un metal o material cerámico, ejemplos de los cuales incluyen aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero inoxidable, esmalte, vidrio y materiales vitrocerámicos (p. ej., Pyroceram®). Estos materiales pueden formar todo el sustrato o, en el caso de los materiales compuestos, solo la superficie del sustrato. El sustrato puede ser liso, es decir, teniendo un perfil superficial de menos de 1,25 µm según se mide mediante un medidor superficial modelo RT 60 fabricado por Alpa Co. de Milán, Italia, y necesita estar limpio. Para los materiales vitrocerámicos y algún vidrio, se obtienen resultados de revestimiento mejorados mediante la activación de la superficie del sustrato tal como mediante mordentado químico ligero, que no es visible a simple vista, es decir, la superficie todavía es lisa. El sustrato también se puede tratar químicamente con un agente de adherencia tal como una capa nebulizada de sal de ácido poliámico, tal como se divulga en la Pat. EE.UU. N° 5.079.073 de Tannenbaum.

Productos que tienen acabados antiadherentes de la presente invención incluyen menaje de cocina, menaje de horno, arroceras y accesorios de las mismas, ollas para agua, suelas de planchas, transportadores, tolvas, superficies de rodillos, cuchillas, etc.

La superficie revestida de la presente invención comprende un revestimiento antiadherente multiestratificado, preferiblemente al menos un estrato (es decir, capa de imprimación, capa media opcional y/o capa superior) comprende un componente de fluoropolímero, que puede ser una combinación de uno o más fluoropolímeros descritos anteriormente. Generalmente, el componente de fluoropolímero, cuando está presente, comprenderá 10-45% en peso de la capa de imprimación; al menos 70% en peso de la capa media opcional; y al menos 90% en peso de la capa superior. Todos los porcentajes en peso se basan en los sólidos (es decir, peso de la película seca de cada estrato).

En algunas realizaciones, cada estrato incluye un componente de fluoropolímero, mientras que, en otras realizaciones, solo uno o dos de estos estratos incluyen un componente de fluoropolímero. En algunas realizaciones, el componente de fluoropolímero en dos o incluso tres estratos es el mismo, mientras que en otras realizaciones, cada estrato que tiene un componente de fluoropolímero tiene una composición de fluoropolímero diferente. En otras realizaciones, cada estrato comprende independientemente al menos un componente de fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos, y el componente de fluoropolímero puede ser igual o diferente del fluoropolímero (i) de la composición de tinta que forma el diseño.

Además del componente de fluoropolímero mencionado anteriormente, las composiciones de revestimiento antiadherente pueden comprender otro aglutinante polimérico térmicamente estable resistente a temperaturas de hasta al menos 140°C, tal como poliamidoimida (PAI), poliimida (PI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polietersulfona (PES), poliarilén-éter-cetona, polieterimida y poli(óxido de 1,4(2,6-dimetilfenilo)) comúnmente conocido como poli(óxido de fenileno) (PPO). Generalmente, los aglutinantes poliméricos no contienen flúor y a menudo se usan en la composición de imprimación para promover la adherencia al sustrato no revestido. Por simplicidad, solo se puede usar un aglutinante polimérico para formar el componente promotor de la adherencia, si está presente, de la composición de imprimación del presente sustrato revestido. Sin embargo, también se contemplan múltiples aglutinantes poliméricos para el uso en el presente sustrato revestido. Aglutinantes poliméricos preferidos son al menos uno de estos polímeros seleccionados del grupo que consiste en PAI, PES y PPS.

Como la composición de tinta de la invención se aplica a la capa de imprimación y/o la capa media, no hay necesidad de añadir un componente promotor de la adherencia tal como PAI. Notablemente, la presente composición de tinta está esencialmente libre de poliamidoimida (PAI). En una realización, la composición de tinta comprende poliamidoimida en una cantidad menor de 1% en peso o menor de 0,1% en peso o preferiblemente cero por ciento en peso, basado en el peso total de las composiciones de tinta.

Otros ingredientes que pueden estar presentes en las composiciones de revestimiento antiadherente también son conocidas para un experto en la técnica e incluyen pigmentos, cargas, etc.

Método para fabricar los sustratos revestidos

Con respecto a la aplicación de composiciones de revestimiento antiadherentes para cada estrato al sustrato, las aplicaciones por pulverización y con rodillo que forman cada estrato son los métodos más convenientes. Son adecuados otros métodos de revestimiento muy conocidos, incluyendo inmersión y revestimiento de bobinas.

La composición de la capa media opcional se puede aplicar mediante métodos convencionales sobre el estrato de imprimación antes de su secado. Cuando las composiciones de imprimación y de la capa media son ambas dispersiones acuosas, la composición de la capa media se puede aplicar al sustrato de imprimación preferiblemente después del secado al tacto. Sin embargo, cuando la capa de imprimación se forma al aplicar la composición de imprimación a partir de un disolvente orgánico y la capa media se aplica a partir de un medio acuoso, el sustrato de imprimación se debe secar de modo que todo el disolvente incompatible con agua se retire antes de la aplicación de la composición de la capa media. Las temperaturas de secado para la capa de imprimación y/o la capa media varían generalmente de aproximadamente 60-200°C y el tiempo de secado varía de 3-20 minutos.

Antes de aplicar la composición de tinta, la capa o las capas existentes se deben curar, por ejemplo, a 105-420°C durante 3-20 minutos, a fin de proporcionar un diseño con alta definición (o resolución) y evitar dañar la superficie del revestimiento antiadherente durante la operación de impresión.

5 La composición de tinta de la invención que comprende partículas de sílice amorfa se puede aplicar en cualquier diseño para producir imágenes discretas que forman diseños decorativos, marcas y rótulos deseados. La composición de tinta de la invención se puede aplicar a un sustrato revestido que tiene una superficie antiadherente mediante métodos conocidos para un experto en la técnica incluyendo tampografía, serigrafía, revestimiento con rodillo, revestimiento de bobinas y similares. Métodos de aplicación preferibles incluyen tampografía y serigrafía.

En una realización, el diseño se forma al aplicar la composición de tinta mediante tampografía y serigrafía.

10 Un procedimiento de tampografía típico implica lo siguiente: se forma en primer lugar un cliché con un diseño mordentado en la superficie del cliché. A continuación, la composición de tinta de la invención se aplica en los mordentados del cliché y, cuando un tampón de impresión se presiona posteriormente contra la superficie del cliché, la tinta del interior de los mordentados del cliché se transfiere a la superficie del tampón de impresión. Posteriormente, el tampón de impresión tintado con diseño se presiona contra la capa de imprimación y/o el estrato de la capa media del sustrato revestido para formar el diseño deseado. Los clichés usados en la presente invención pueden estar formados por materiales cerámicos o metales (p. ej. acero). Los diseños se pueden mordentar en un cliché según cualesquiera métodos conocidos por un experto en la técnica, por ejemplo, mediante mordentado químico o ablación láser o similares. Los clichés se pueden limpiar después del uso, tal como imbibición en un disolvente apropiado, ultrasonidos o abrasión mecánica. Una etapa de limpieza es particularmente preferida en el caso de los clichés menos profundos (p. ej. 20 µm de profundidad), donde la acumulación de tinta podría provocar una degradación más rápida del diseño.

Un procedimiento de serigrafía típico implica lo siguiente: la composición de tinta de la invención se puede poner sobre la plantilla de impresión y empujar a través de la plantilla usando una operación normal con espátula para depositar la composición de tinta sobre la capa de imprimación y/o el estrato de la capa media del sustrato revestido.

25 Un procedimiento con plantilla según una realización incluye poner la plantilla sobre un sustrato revestido, en el que la plantilla tiene un tamaño de malla de preferiblemente malla 400, aunque se puede usar un tamaño de plantilla en el intervalo de malla 200 a 600. El tamaño de malla de la plantilla puede controlar la definición del diseño impreso. La plantilla se prepara con una emulsión de resina fotorreactora para bloquear la porción del tamiz a través de la cual no se pretende que pase la composición de tinta, dejando los elementos del diseño en las zonas no bloqueadas o abiertas de la plantilla que representan el diseño que se va a imprimir, por ejemplo, el diseño decorativo mostrado en la Figura 1.

35 Dependiendo de los métodos y los equipos de aplicación, la viscosidad de la composición de tinta se puede ajustar según esto. Una vez decidido el método, por ejemplo, mediante tampografía, entonces la viscosidad deseada de la tinta se puede determinar mediante al menos: (1) las características de la placa de imagen de tampografía; (2) el tipo de ilustración que se imprima (p. ej. imágenes sólidas o tramadas); (3) las características del material del que está hecho el tampón; (4) la conformación del tampón; y (5) la presión aplicada al tampón. Bajo muchas circunstancias, es deseable que la composición de tinta esté suficientemente diluida para permitir que la tinta se aplique con espátula o de otro modo correctamente dentro de los rebajes mordentados de la placa de imagen de una máquina de tampografía. Una ilustración sólida tal como líneas, texto y formas sólidas puede usar una tinta más viscosa que una ilustración tramada. Una ilustración tramada requiere una tinta menos viscosa ya que contiene detalles más finos sobre la placa de imagen (cliché) dentro de la cual la tinta debe ser capaz de fluir.

45 Las composiciones de tinta para operaciones de impresión tendrán preferiblemente una o más de las siguientes características: viscosidad menor de aproximadamente 40.000 mPa.s, preferiblemente menor de aproximadamente 30.000 mPa.s y lo más preferiblemente por debajo de aproximadamente 20.000 mPa.s; estabilidad prolongada (es decir, estable durante aproximadamente 4 horas, preferiblemente al menos 8 horas, más preferiblemente 24 horas, aún más preferiblemente al menos 7 días, lo más preferiblemente al menos 1 mes); un nivel de color apropiado (visible a simple vista); y buena adherencia al revestimiento antiadherente. Se debe apuntar que la estabilidad física de una composición de tinta puede diferir de su estabilidad química. Por ejemplo, los pigmentos se pueden sedimentar en la composición de tinta (fenómeno físico) y sin embargo la composición de tinta puede no haber sufrido ninguna reacción química significativa. Para estas situaciones, la composición de tinta se puede restaurar hasta un estado utilizable simplemente al agitar o remezclar. Otros medios para frenar o eliminar la sedimentación de pigmentos incluyen peso no se limitan al uso de aditivos, alteración del pH, mezcladura en línea, refrigeración, alteración del tamaño de partícula de los pigmentos y revestimiento del pigmento de las partículas de pigmento.

55 Finalmente, una composición de capa superior se aplica en húmedo sobre el sustrato impreso con tinta, a continuación se somete a secado a aproximadamente 60-200°C. La estructura estratificada compuesta resultante se puede curar, por ejemplo, a aproximadamente 330-450°C durante 3-30 min. para fusionar todos los revestimientos al mismo tiempo para formar un acabado antiadherente que tiene un diseño sobre el sustrato revestido.

Cuando el fluoropolímero es PTFE, se prefiere una alta temperatura de curado rápido, p. ej., durante 5 minutos a una temperatura que empieza a 427°C y que asciende hasta 435°C. Cuando el fluoropolímero en la imprimación o la

capa media opcional es una combinación de PTFE y FEP, p. ej., 50-70% en peso de PTFE y 50-30% en peso de FEP, la temperatura de curado se puede reducir hasta 415°C, ascendiendo hasta 427°C en 3 minutos (tiempo de curado total).

- 5 El sustrato revestido resultante tiene preferiblemente un sustrato de imprimación que tiene un grosor no mayor de 20 µm de grosor, más preferiblemente 5-15 µm. Preferiblemente el estrato de la capa media, si está presente, es más grueso que el sustrato de imprimación y es más preferiblemente al menos 50% más grueso. Preferiblemente, el estrato de la capa media tiene 10-25 µm. Dependiendo del método de aplicación y la composición de tinta, el grosor del diseño es preferiblemente aproximadamente 5-15 µm y en una realización de aproximadamente 7-10 µm. Preferiblemente, el estrato de la capa superior tiene un grosor de 5-12 µm. El grosor de las capas que contienen cargas cerámicas grandes se puede medir mediante el principio de las corrientes parásitas (ASTM B244) después de la cocción.

Estos aspectos de la invención se producen, en parte, por la formulación de la composición de tinta que comprende el fluoropolímero (a) o (i), colorantes opcionales (b) o (ii), partículas de sílice amorfa (c) o (iii) como el agente tixotrópico, tensioactivos (d) o (iv) y el excipiente líquido (e) o (v).

## 15 Ejemplos

La abreviatura "E" indica "Ejemplo" y "EC" indica "Ejemplo comparativo" y cada una esta seguida por un número que indica en qué ejemplo se prepara la dispersión acuosa. Los ejemplos y ejemplos comparativos se prepararon y probaron todos de modo similar. Los porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

### Materiales

- 20 Sustrato revestido: los sustratos de prueba eran sartenes de 30,5 cm (12 pulgadas) hechas de aluminio laminado que se había tratado solamente al lavar para retirar la grasa y se había labrado mecánicamente.

Las composiciones de revestimiento antiadherente incluyen una capa de imprimación (Teflon® 459G-62190), una capa media (Teflon® 456G-62290) y una capa superior (Teflon® 455G-62300), todas fabricadas por DuPont.

Los ingredientes de las composiciones de tinta son como sigue:

### 25 Fluoropolímero

(a1) Teflon® TE3916: una dispersión acuosa de PTFE con un contenido de sólidos de 59 a 61% en peso y un tamaño de partícula de la dispersión en bruto (RDPS) de 200 a 245 nm, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

- 30 (a2) Teflon® TE3926: una dispersión acuosa de PTFE con un contenido de sólidos de 59 a 61% en peso y un tamaño de partícula medio de 270 nm, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

(a3) Teflon® TE7233: una dispersión acuosa de PFA con un contenido de sólidos de 58 a 62% en peso y un RDPS de 185 a 245 nm, un caudal en estado fundido de 1-3 g/10 min. medido a 372°C, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

- 35 (a4) Teflon® 532-5011: un polvo de PFA con un contenido de sólidos de 100% y el tamaño de partícula medio es de 15 a 26 µm, un caudal en estado fundido de 14 g/10 min. medido a 372°C, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

- 40 (a5) Teflon® TE9827: una dispersión acuosa de FEP (TFE/HFP) con un contenido de sólidos de 54,5 a 56,5% en peso y un RDPS de 165 a 225 nm (o 150-210 nm), teniendo la resina un contenido de HFP de 9,3 a 12,4% en peso y un caudal en estado fundido de 11,8-21,3 g/10 min. medido a 372°C mediante el método de ASTM D-1238 modificado según se describe en la Pat. EE.UU. N° 4.380.618, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

(a6) Teflon® TE3875: una dispersión acuosa de PTFE con un contenido de sólidos de 59 a 61% en peso y un RDPS de 200 a 245 nm, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

- 45 (a7) Teflon® TE7224: una dispersión acuosa de PFA con un contenido de sólidos de 58 a 62% en peso y un RDPS de 200 a 245 nm, está disponible de the DuPont Company, Wilmington, Del.

### Colorante

(b1) Mearlin magnapearl 2000: escama perlescente de mica blanca, fabricada por BASF.

(b2) Ti-Pure R-900: dióxido de titanio rutilo, fabricado por DuPont Titanium Technology.

(b3) Iriodin® 504 red: mica revestida con óxido de hierro, fabricada por E.M.D. Chemicals.

(b4) Ferroxiide™ Red 212P: óxido de hierro rojo sintético, fabricado por Rockwood Pigments.

(b5) Ultramarine 5016: pigmento azul, adquirido de Long Light Chemical.

(b6) Iriodin® 225 rutile blue pearl: mica revestida con dióxido de titanio rutilo, fabricada por E.M.D. Chemicals.

(b7) Iriodin® 221 fine satin blue: mica revestida con dióxido de titanio, fabricado por E.M.D. Chemicals.

5 (b8) MPC Channel black: negro de carbono autorizado por la FDA, fabricado por Keystone Aniline Corp.

Partículas de sílice amorfa (c)

(c1) CAB-O-SIL M-5: sílice de pirólisis amorfa no tratada, N° CAS 112945-52-5, tiene una superficie según BET de 200 m<sup>2</sup>/g, el tamaño de partícula medio (agregado) varía 0,2-0,3 micras, adquirida de Shanghai Twin Star Co. Ltd.

10 (c2) MinSil 20: sílice de pirólisis amorfa no tratada, tiene una superficie según BET de <3 m<sup>2</sup>/g, un tamaño de partícula medio en volumen de 19 micras y un tamaño de partícula mediano de 13 micras, obtenida de Minco Corp.

Tensioactivo no iónico (d)

(d1) Tergitol™ TMN-10: un tensioactivo no iónico, tiene nominalmente 11 unidades de EO/mol, HLB 14,4 y un punto de turbidez de 76°C, adquirido de Dow Chemical.

15 (d2) Tergitol™ TMN-6: un tensioactivo no iónico, tiene nominalmente 8 unidades de EO/mol, HLB 13,1 y un punto de turbidez de 36°C, adquirido de Dow Chemical.

Excipiente líquido (e)

(e1) Propilenglicol: N° CAS 57-55-6, adquirido de Dow Chemical.

(e2) Glicerina: 99,7%, N° CAS 56-81-5, adquirida de Univar.

(e3) Butilcelosolve: éter monobutílico de dietilenglicol, N° CAS 112-34-5, adquirido de Univar.

20 (e4) EMERSOL 213: Ácido oleico, N° CAS 112-80-1, adquirido de BASF.

Otros aditivos

(f1) Emulsión antiespumante SE21: un antiespumante basado en silicona, adquirida de Wacker.

(f2) Tamol™ SN: un agente dispersante útil en la trituración de colorantes, polinaftalenosulfonato sodico, adquirido de Univar.

25 (f3) Rhodaline® 680: un desespumante no iónico basado en aceite, adquirido de Rhodia.

(f4) 2-Etilhexanoato de cerio: también conocido como octoato de cerio, N° CAS 24593-34-8, adquirido de Shepherd.

(f5) Coatosil® 77-SGS: un antiespumante o agente humectante basado en silicona, una emulsión acuosa, 17% en peso de sólidos, adquirido de Momentive Performance Materials.

(f6) Trietanolamina: N° CAS 102-71-6, usada para ajustar el pH, adquirida de Dow Chemical.

30 (f7) Acrysol DR-5500: emulsión de polímero acrílico al 30% en agua, usada como un agente tixotrópico o un espesante, fabricado por Dow Chemical.

Procedimiento general para la preparación de la composición de tinta

35 Las dispersiones acuosas de fluoropolímero (dispersión de PTFE, dispersión de PFA y/o dispersión de FEP) se cargaron a un vaso de precipitados de acero de 1.000 ml y se desespumaron al apagar el mezclador durante algún tiempo. El agua y el tensioactivo o los tensioactivos no iónicos se añadieron y se mezclaron durante 10 minutos para dar una mezcla diluida. Se añadieron lentamente a la mezcla aproximadamente la mitad de la cantidad especificada para las partículas de sílice amorfa y un cuarto de la cantidad especificada para el antiespumante, se mezclaron durante 15 minutos; seguido por la adición de trietanolamina (para ajustar el pH), la dispersión de pigmento o y/o los pigmentos, un segundo cuarto de la cantidad especificada para el antiespumante, un cuarto de la cantidad especificada para las partículas de sílice amorfa y un tercer cuarto de la cantidad especificada para el antiespumante, y se mezclaron durante 15 minutos. Se añadieron las partículas de sílice amorfa restantes y el antiespumante restante y se mezclaron durante otros 10 min, para formar una mezcla espesa. Finalmente, se añadieron excipientes líquidos, pelculígenos, tensioactivos no iónicos y otros aditivos para ajustar la viscosidad y se mezclaron durante 20 minutos para obtener una composición de tinta. Se midió la viscosidad de la composición de

40

tinta y el resultado se registró. Durante cada fase de mezclado, la velocidad de agitación se controló para evitar la espumación.

Todas las composiciones de tinta se prepararon de forma similar; las cantidades especificadas de cada ingrediente para los ejemplos y ejemplos comparativos se listan en la Tabla 1.

5 Procedimiento general para la preparación de la sartén de prueba que tiene un diseño decorativo

A) Para sartenes de prueba que tienen un sistema de 2 capas (capa de imprimación/(decorativa)/capa superior) como el revestimiento antiadherente final: se usó Teflon®459G-62190 como composición de imprimación que se pulverizó sobre las sartenes de prueba usando una pistola de pulverización, se secó a 105°C durante 15 minutos y se curó a 105-420°C durante 3-20 minutos. El grosor de la capa de imprimación era aproximadamente 8-15 µm.

10 Para sartenes de prueba que tienen un sistema de 3 capas (capa de imprimación/capa media (decorativa)/capa superior) como el revestimiento antiadherente final: Teflon® 459G-62190 como composición de imprimación se pulverizó a las sartenes de prueba según se describe anteriormente, se secó a 105°C durante 15 minutos; a continuación se aplicó Teflon® 459G-62290 como la composición de la capa media y se secó a 105°C durante 15 minutos y se curó a 230°C durante 3-20 minutos. El grosor de la capa de imprimación era aproximadamente 8-15 µm y el grosor de la capa media era aproximadamente 10-20 µm.

B) Impresión

Se proporcionó un cliché de acero que tenía una marca de caracteres (anchura de la línea de aproximadamente 440 µm) y números (anchura de la línea de aproximadamente 900 µm) (véase la Figura 2) y se realizó tampografía usando una máquina de tampografía SP-818D (fabricada por Dongguan Ever Bright Printing Machine Factory Co., Ltd., China), equipada con una cubeta de tinta de 37 cm (L), 15,8 cm (W) y 2,7 cm (D). Para una sola impresión, están implicadas cuatro etapas que incluyen tinter el cliché, raspar el exceso de tinta de la superficie del cliché con una cuchilla, impregnar el cliché con un tampón de caucho silicónico y presionar el tampón tintado contra la superficie antiadherente de la sartén de prueba para transferir el diseño (o los caracteres / la marca) deseado. El procedimiento de impresión se realizó a temperatura ambiente (20-25°C). Generalmente, el diseño se secó suficientemente con una etapa de calentamiento adicional.

C) Se usó Teflon® 455G-62300 (fabricado por DuPont) como una composición de la capa superior transparente que se aplicó sobre la sartén de prueba impresa, se secó a 105°C durante 15 minutos y se curó a 420-440°C durante 3-5 minutos. El grosor de la capa superior resultante era aproximadamente 5-15 µm.

Métodos de evaluación

30 Grosor de la película secada (DFT)

El grosor del revestimiento horneado de cada estrato (capa de imprimación, capa media opcional y/o capa superior) se mide con un instrumento para el grosor de las películas, p. ej., Fisherscope, basado en el principio de corrientes parásitas (ASTM B244).

Viscosidad

35 La viscosidad de cada muestra de tinta, incluyendo los ejemplos y los ejemplos comparativos, se midió a 25°C en un Brookfield Dial Viscometer RVT a una velocidad de cizalladura de 20 rpm.

Las muestras de tinta se evaluaron mediante las siguientes medidas.

Comportamiento de las composiciones de tinta

A. Limpieza del cliché durante el procedimiento de impresión.

- 40 1 : Queda demasiado residuo de tinta sobre el cliché después de allanar.  
 2 : Queda algo de residuo de tinta sobre el cliché después de allanar.  
 3 : Queda poco residuo de tinta sobre el cliché después de allanar.  
 4 : Queda muy poco residuo de tinta sobre el cliché después de allanar.  
 5 : No queda residuo de tinta sobre el cliché después de allanar.

45 B. Apariencia superficial de la tinta después de que termine el ciclo de impresión

- 1: Tinta muy diluida o muy seca e incapaz de transferir tinta.  
 2: La tinta de la cubeta parecía tener muchos grumos sobre la superficie.

3: La tinta de la cubeta parecía tener algunos grumos sobre la superficie.

4: La tinta de la cubeta parecía tener pocos grumos sobre la superficie.

5: La tinta de la cubeta parecía no tener grumos sobre la superficie.

C. Limpieza del tampón después de que terminara el ciclo de impresión

5 1: El diseño sobre el tampón es irreconocible.

2: El diseño sobre el tampón es muy vago.

3: El diseño sobre el tampón es claro con alguna sombra en el borde de las líneas.

4: El diseño sobre el tampón es muy claro con una pequeña borrosidad en el borde de las líneas.

5: El diseño sobre el tampón es muy claro sin ninguna sombra.

10 D. Resolución del diseño impreso (véase la Figura 3)

1: El diseño es irreconocible.

2: El diseño es vagamente reconocible.

3: El diseño es reconocible, pero con algo de borrosidad.

4: Más de 80% del diseño es claramente reconocible, pero con alguna sombra en el borde de las líneas.

15 5: El diseño es claro y completo sin ninguna sombra.

E. Número de ciclos continuos

20 Cada composición de tinta se imprimió sobre múltiples sartenes de prueba continuamente (es decir ciclos de impresión) hasta que se producía una de las siguientes situaciones, tales como que la resolución de la imagen impresa se deteriorara hasta el siguiente nivel, la tinta se secara demasiado rápidamente sobre el cliché o el tampón, lo que impediría transferir la imagen de tinta a la sartén de prueba, o la tinta se volviera muy grumosa y fuera necesario parar a fin de limpiar bien el álabe o bien el tampón. Se registró el número de ciclos de impresión continuos para cada composición de tinta. La prueba se efectuó dos veces y los datos se presentan en la Tabla 2.

Realizaciones de la presente invención se definen adicionalmente en los siguientes Ejemplos. Las composiciones de los ejemplos y ejemplos comparativos, así como los resultados de la evaluación, se muestran en las Tablas 1 y 2.



Tabla 1

Composición	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	EC1	EC2
Fluoropolímero														
(a1)	56,89	56,89	55,35	59,21	58,64	58,03								
(a2)							58,03	66,48	55,27	54,78	55,56	55,27		58,03
(a3)	2,33	2,33	2,27	2,43	2,40	2,16	2,16	2,47	2,06	2,04	2,07			2,16
(a4)	4,00	4,00												
(a5)												2,06		
(a6)													67,37	
(a7)													5,21	
Colorante														
(b1)	14,66	14,66	14,26	15,25	15,11	6,91	6,91		6,58			6,58	16,43	6,91
(b2)	7,27	7,27	7,07	2,94	2,91	7,70	7,70		7,33			7,33		7,70
(b3)										6,05				
(b4)										7,27				
(b5)											7,00			
(b6)											2,78			
(b7)											3,35			
(b8)											0,001			
Sílice amorfa														
(c1)	2,38	2,53	2,00	2,48	2,46	3,72	3,72	4,26	3,54	3,51	3,56	3,54		
(c2)														3,72
Tensioactivo no iónico														
(d1)			0,21		0,99	0,91	0,91	1,91	1,31	1,30	1,32	1,31		0,91
(d2)	3,44	2,44	3,46	4,07	4,04	4,16	4,16	4,91	4,04	4,00	4,06	4,04	3,88	4,16
Excipiente líquido														
(e1)	1,29		7,12	10,70	10,59	7,51	7,51	13,06	9,41	9,33	9,46	9,41		7,51

Composición	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	EC1	EC2
(e2)		1,50												
(e3)		1,03	0,33											
(e4)			0,26											
agua	5,88	5,88	5,72	2,38	2,36	6,23	6,23	2,50	7,20	8,43	7,62	7,20		6,23
Otros aditivos														
Composición	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	EC1	EC2
(f1)	0,42	0,42	0,40	0,43	0,42	0,38	0,38	0,44	0,37	0,36	0,36	0,37		0,38
(f2)	0,07	0,07	0,06	0,03	0,03	0,07	0,07		0,07	0,13		0,07		0,07
(f3)			0,08	0,09	0,08									
(f4)			0,13											
(f5)														
(f6)	1,39	1,00	1,27			2,22	2,22	3,97	2,84	2,81	2,85	2,84	3,29	2,22
(f7)													3,83	
Total	100,02	100,02	99,99	100,01	100,03	100,00	100,00	100,00	100,02	100,01	99,99	100,02	100,01	100,00

Tabla 2. Resultados de la prueba

ID Muestra	E1	E2	E3	E4	E5	E5b	E6	E6b	E7	E8	E9	E10	E11	E12	EC1	EC2
Viscosidad (mPa.s)	9600	5800	3550	2840	3430	10500	15400	37500	32000	7150	18200	6100	8700	5100	10320	1130
Limpieza del cliché	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Apariencia de la tinta	4	3	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Limpieza del tampón de impresión	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	5	4	4	3,5	1
Resolución	3,5	4	4	4,2	3,5	4	4,2	4,5	4,5	3*	4	4,5	4	4,5	3,2	1
Número de ciclos de impresión (1)	48	58	48	41	64	60	87	97	274	-	120	310	110	306	85	-
Número de ciclos de impresión (1)	44	20	44	40	60	47	84	94	268	-	125	290	82	294	82	-

\* Diseño visible después de imprimir tres veces sobre una sartén de prueba.

De los resultados de la Tabla 2, son videntes los siguientes.

5 EC1 es una composición de tinta comparativa que tiene poliacrilato como el agente tixotrópico. En comparación con EC1, casi todas las composiciones de tinta de la presente invención (E1-E12) que tienen partículas de sílice amorfa como el agente tixotrópico demostraban tener mejor resolución del diseño impreso. La composición de tinta de E8 es el único ejemplo que tiene una resolución ligeramente peor que la de EC1 debido a que el diseño era un material compuesto de 3 impresiones. Sin embargo, E8 demostraba que el beneficio inesperado de tener partículas de sílice amorfa en la composición de tinta es que cuando la tinta deseada es blanca, entonces no se necesita colorante adicional.

10 Notablemente, aunque la composición de tinta de EC2 contiene la misma cantidad de partículas de sílice amorfa que la composición de tinta de E7, la superficie según B.E.T. de las partículas de sílice amorfa es diferente. En la composición de tinta de EC2, las partículas de sílice que tienen una superficie según B.E.T. baja ( $< 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) daban como resultado un tampón de impresión manchado y conducían a un diseño irreconocible. Los resultados de E7 y EC2 demuestran claramente que las partículas de sílice amorfa adecuadas en la presente invención deben tener una superficie según B.E.T. al menos mayor de aproximadamente  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente en un intervalo de 15 aproximadamente  $100\text{-}450 \text{ m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente aproximadamente  $150\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20 El número de ciclos de impresión continuos es otro factor importante para evaluar el comportamiento de la presente composición de tinta, especialmente desde el punto de vista de la productividad. Preferiblemente, una composición de tinta ideal puede imprimir tantos ciclos como sea posible y sin embargo producir un diseño de alta resolución. Sin embargo, en la práctica, la mayoría de las composiciones de tinta cuando se aplican requerirán una detención frecuente para limpiar el tampón de impresión, el cliché, el álabe, etc. Por lo tanto, las composiciones de tinta de E7 y E9-E12 se prefieren particularmente para mostrar números extremadamente altos de ciclos de impresión así como resultados de impresión de alta resolución.

25 Con respecto a la estabilidad de la tinta, las composiciones de tinta de E5b y E6b eran parte del mismo lote de las composiciones de tinta de E5 y E6, respectivamente. La única diferencia es que se habían almacenado a temperatura ambiente durante 1 mes (con tapas) y se había probado su comportamiento de impresión posteriormente. Los datos de viscosidad de las composiciones de 1 mes (E5b y E6b) son superiores que las preparadas recientemente respectivas (E5 y E6) lo que se puede atribuir a la evaporación del excipiente líquido y/o el agua. Es sorprendente observar que el comportamiento de impresión global de las composiciones de 1 mes es igual o mejor que el de las recientemente preparadas, por ejemplo, en la resolución de impresión y el número de 30 ciclos de impresión.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de tinta para formar un diseño sobre un revestimiento antiadherente, comprendiendo dicha composición de tinta:

(a) 25-65% en peso de un fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos;

5 (b) 0-25% en peso de un colorante seleccionado de pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, y mezclas de los mismos;

(c) 1-15% en peso de partículas de sílice de pirólisis;

(d) 1-15% en peso de un tensioactivo no iónico, en donde el tensioactivo no iónico comprende al menos un etoxilato de alcohol alifático o una mezcla de los mismos; y

10 (e) 10-50% en peso de un excipiente líquido seleccionado de agua, disolventes miscibles con agua y mezclas de los mismos;

en donde el % en peso se basa en el peso total de la composición de tinta;

las partículas de sílice de pirólisis tienen un peso específico de 2,1-2,2 g/cm<sup>3</sup>;

la composición de tinta tiene una viscosidad de 2.000-40.000 mPa.s; y

15 con la condición de que la composición de tinta esté esencialmente libre de poliamidoimida.

2. La composición de tinta según la reivindicación 1, que comprende componentes no volátiles incluyendo:

(a) 30-90% en peso del fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos;

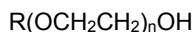
(b) 0-50% en peso del colorante seleccionado de pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, y mezclas de los mismos; y

20 (c) 2-25% en peso de partículas de sílice de pirólisis;

en donde el % en peso se basa en el peso total de los componentes no volátiles.

3. La composición de tinta según la reivindicación 1, en la que las partículas de sílice de pirólisis (c) tienen una superficie según BET que varía de 100 a 450 m<sup>2</sup>/g.

25 4. La composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el tensioactivo no iónico (d) es un compuesto o una mezcla de compuestos de la fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarbonado alquilo ramificado, alqueno ramificado, cicloalquilo o cicloalqueno que tiene 8-18 átomos de carbono y n es un valor medio de 4 a 18.

30 5. La composición de tinta según la reivindicación 4, en la que el tensioactivo no iónico (d) es un etoxilato de 2,6,8-trimetil-4-nonanol que tiene una media de 4 a 18 unidades de óxido de etileno (EO) o una mezcla de los mismos.

6. Un método para fabricar un sustrato revestido que comprende un revestimiento antiadherente que tiene un diseño, en donde el método comprende:

A) aplicar una composición de imprimación a un sustrato y secar para formar una capa de imprimación;

B) opcionalmente, aplicar una composición de capa media y secar para formar una capa media;

35 C) curar dichas capa de imprimación y capa media opcional;

D) aplicar una composición de tinta para formar un diseño, en donde dicho diseño comprende partículas de sílice de pirólisis;

E) aplicar una composición de capa superior y secar para formar la capa superior;

F) curar dicha capa superior;

40 en donde la composición de tinta comprende:

(i) 25-65% en peso de un fluoropolímero seleccionado de PTFE, PFA, FEP y mezclas de los mismos;

## ES 2 698 407 T3

(ii) 0-25% en peso de un colorante seleccionado de pigmentos orgánicos, un pigmento inorgánico y mezclas de los mismos;

(iii) 1-15% en peso de partículas de sílice de pirólisis;

5 (iv) 1-15% en peso de un tensioactivo no iónico, en donde el tensioactivo no iónico comprende al menos un etoxilato de alcohol alifático o una mezcla de los mismos; y

(v) 10-50% en peso de un excipiente líquido seleccionado de agua, disolventes miscibles con agua, y mezclas de los mismos;

en donde el % en peso se basa en el peso total de la composición de tinta;

las partículas de sílice de pirólisis tienen un peso específico de 2,1-2,2 g/cm<sup>3</sup>;

10 la composición de tinta tiene una viscosidad de 2.000-40.000 mPa.s; y

con la condición de que la composición de tinta esté esencialmente libre de poliamidoimida (PAI).

7. El método según la reivindicación 6, en el que las partículas de sílice de pirólisis tienen una superficie según BET que varía de 100 a 450 m<sup>2</sup>/g.

15 8. El método según la reivindicación 7, en el que la composición de tinta se aplica mediante tampografía, serigrafía, revestimiento con rodillo o revestimiento de bobinas.

9. El método según la reivindicación 7, en el que el diseño es un diseño decorativo o una marca.

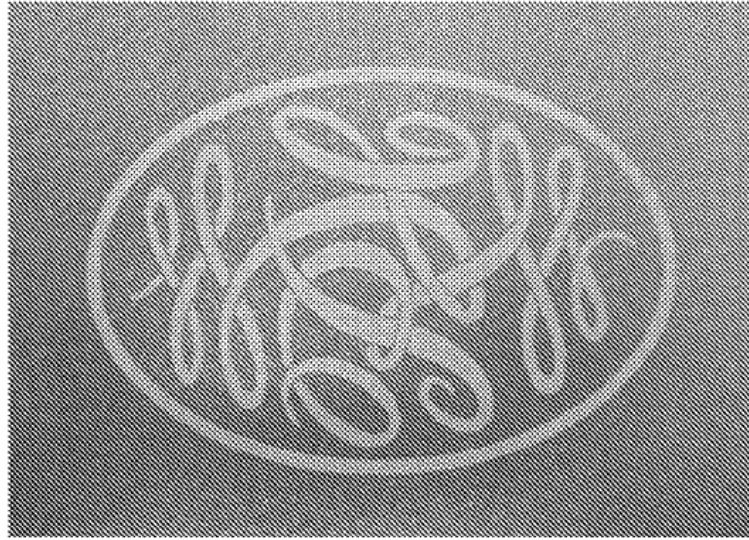


FIG. 1

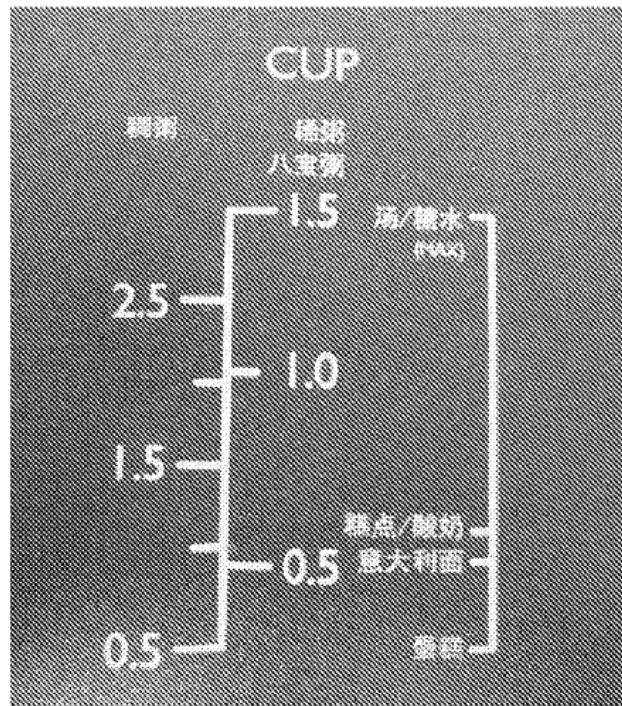
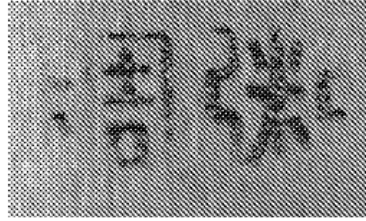
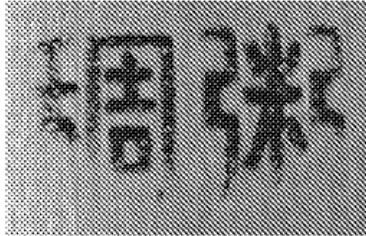


FIG. 2



**FIG. 3A**



**FIG. 3B**

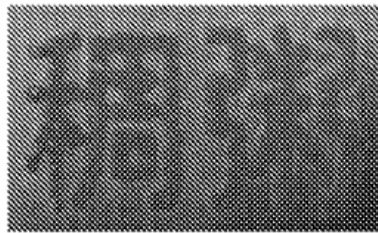


**FIG. 3C**





**FIG. 3D**



**FIG. 3E**