

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 061**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/34** (2006.01)

**C08G 73/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016 PCT/FR2016/051552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016 E 16741099 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3313797**

54 Título: **Composiciones de imprimación para revestimiento antiadherente y sus procedimientos de preparación**

30 Prioridad:

**24.06.2015 FR 1555826**

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

**17.07.2019**

73 Titular/es:

**SEB S.A. (100.0%)  
112 Chemin du Moulin Carron, Campus SEB  
69130 Ecully, FR**

72 Inventor/es:

**GANTILLON, BARBARA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 720 061 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

Composiciones de imprimación para revestimiento antiadherente y sus procedimientos de preparación

La presente invención se refiere en general a composiciones de imprimación para revestimiento antiadherente a base de resina de poliimida y/o de resina de poliamida-imida. La presente invención se refiere igualmente a procedimientos de preparación de dichas composiciones. Por último, la presente invención se refiere a revestimientos antiadherentes que incorporan dichas composiciones y a un procedimiento para fabricar artículos que comprenden dichos revestimientos antiadherentes.

Los revestimientos antiadherentes a base de resina fluorocarbonada, principalmente politetrafluoroetileno (PTFE), están difundidos ampliamente en el campo de los utensilios de cocina. Se realizan a partir de al menos una capa de imprimación que contiene una resina fluorocarbonada y una resina de anclaje. Esta capa de imprimación se reviste con una o varias capas a base de resina fluorocarbonada, principalmente PTFE, en la que se aumenta gradualmente la cantidad de resina fluorocarbonada.

Las resinas de anclaje, que permiten la adherencia de esta capa de imprimación y las otras capas fluoradas sobre el soporte, son generalmente de tipo poliamida-imida (PAI), poliimida (PI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliétersulfona (PES) y polieterecetona (PEEK).

En el caso particular en el que se deseen capas de imprimación de color claro, se prefieren las resinas PES, PPS o PEEK.

Sin embargo, la implementación de estas resinas no es fácil, ya que son poco solubles en los disolventes distintos a los apróticos polares, que en su mayoría están sometidos a etiquetado como producto nocivo, o incluso tóxico en el reglamento REACH. Estas resinas se utilizan en la práctica en forma de polvo. Sin embargo, la obtención de polvos de pequeña granulometría es difícil y costosa, lo que dificulta la molienda de estos polímeros hasta una dimensión media inferior a 10  $\mu\text{m}$ . De ello se deduce que la distribución de estas resinas en la capa de imprimación no sea homogénea y conduce a una pérdida de adherencia en el uso.

Desde este punto de vista, las resinas de anclaje que son suministradas en solución o en polvo diluible en agua son más fáciles de aplicar. Sin embargo, incorporan grandes cantidades de disolvente.

Cuando dichas resinas son suministradas en polvo diluible en agua, se evitan ciertas de las tensiones del disolvente, pero estas resinas de anclaje muestran igualmente una estabilidad térmica que se considera insuficiente incluso si no tiene incidencia sobre la mayoría de las propiedades del revestimiento obtenido. En efecto, durante la etapa de sinterización de la resina fluorocarbonada, principalmente PTFE, (realizada a más de 370°C y preferiblemente a 415°C), se descompone una pequeña fracción de la resina de anclaje, principalmente de la resina PAI. Además, el uso de una amina lábil para la implementación en fase acuosa de la resina de anclaje, principalmente de la resina PAI, conduce a la generación de una proporción de compuestos orgánicos volátiles que no es despreciable y que induce un amarilleamiento inaceptable del revestimiento obtenido.

Por otro lado, se conoce la preparación de sílice injertada con ácidos poliámicos (Peng Liu, *Iranian Polymer Journal* 14, (11) 2005, 968-972). Estas sílices injertadas presentan comportamientos mejorados con las temperaturas; sin embargo, por una parte, el compuesto de partida es una sílice ya existente, y, por otra parte, el conjunto de modificaciones se realiza en medio disolvente y se sugiere su uso en medios disolventes.

Los documentos de patente EP0386379 y FR2625450 describen los dos y de manera similar, mezclas de resina PAI y de un aminosilano. En el procedimiento que se describe, el aminosilano se mezcla con el precursor de la resina PAI ya en solución acuosa, es decir que ya incorpora una amina para la salificación y, teniendo en cuenta la elección de la resina PAI, describe en los ejemplos, un disolvente, siendo este disolvente necesario para la realización de la mezcla en forma líquida.

Estos documentos de patente no están exentos ni de la presencia de una amina volátil que puede generar amarilleamiento ni de la presencia de un disolvente aprótico polar potencialmente tóxico.

Finalmente, y de una manera bastante convencional, la formulación de las composiciones de imprimación necesita en la práctica la introducción de sílice coloidal con el fin de reforzar la película de imprimación obtenida. Las cantidades utilizadas están comprendidas entre 10 y 20 % en peso (expresadas con relación a la película seca). La adición de cantidades más pequeñas no permite obtener un refuerzo suficiente y es difícil en la práctica introducir cantidades más elevadas. Pero incluso con estos contenidos, se observa una agregación de las partículas de sílice entre ellas lo que tiene como consecuencia que se generen, en el seno de la película de imprimación, nanoporosidades perjudiciales para la impermeabilidad de la película y que causan la aparición de puntos de corrosión en cantidad prohibitiva.

Para solucionar estos inconvenientes y para obtener revestimientos antiadherentes que presenten una estabilidad térmica y una resistencia mecánica reforzadas manteniendo una buena elasticidad, una buena resistencia a la corrosión y una coloración o un amarilleamiento fuertemente disminuido, la sociedad solicitante ha puesto a punto

composiciones de imprimación para revestimiento antiadherente a base de resina de poliimida y/o de resina de poliamida-imida obtenidas haciendo reaccionar la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida con un agente de acoplamiento y un alcoxisilano y/o un alcoxilato metálico, permitiendo el agente de acoplamiento que se acoplen la resina PI y/o PAI y el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico. Dicha reacción conduce a la reticulación del conjunto por una reacción de tipo sol-gel y a la obtención de una estructura híbrida orgánica-inorgánica con la formación *in situ* de una red de dominios de sílice de tamaño nanométrico perfectamente dispersados en la matriz de resina PI y/o PAI.

Los materiales con estructura híbrida orgánica-inorgánica así obtenidos son nanocompuestos que pretenden ser una combinación sinérgica entre:

- una fase orgánica: la resina de anclaje PAI y/o PI desempeña el papel de matriz polimérica orgánica. Proporciona al revestimiento obtenido una flexibilidad por sus funciones amidas y una gran termoestabilidad por sus ciclos de imidas. Por otra parte, la ductilidad de dicha matriz polimérica facilita su aplicación, en particular en el caso de que el soporte (tal como un disco) deba ser estampada a continuación; y
- una fase inorgánica: una carga de sílice interpenetrada en el seno de la matriz polimérica para reforzar los comportamientos de resistencia mecánica (dureza, rigidez), térmicos y anticorrosivos del revestimiento obtenido. Esta carga es en realidad una red de dominios inorgánicos nanométricos (llamados «nanoformados») generados *in situ* en la matriz polimérica, por vía sol-gel de un precursor inorgánico del tipo óxido metálico.

Por tanto, la presente invención consiste en asociar una resina de anclaje PAI y/o PI (fase orgánica) a una fase inorgánica neoformada por medio de un agente de acoplamiento unido a las fases orgánica e inorgánica por enlaces covalentes. Dichos agentes de acoplamiento presentan una función capaz de abrirse y unirse a los ciclos de imidas de la resina PAI y/o PI y funciones capaces de generar la sílice en las condiciones de aplicación elegidas.

Los materiales híbridos de resina de poliamida-imida/sílice son conocidos por los expertos en la técnica.

Por tanto, el documento de patente KR20090111951 describe un procedimiento de fabricación de un material híbrido de resina de poliamida-imida/sílice para el revestimiento de hilos eléctricos. En el procedimiento descrito, se añade sílice coloidal a un silano orgánico, para formar un sol de sílice coloidal a base de silano de sílice (es decir, sílice coloidal con grupos orgánicos en su superficie). Luego, se añade un disolvente orgánico al sol de sílice coloidal, que se incorpora en la resina de poliamida-imida para fabricar un híbrido de sílice y de resina de poliamida-imida. Finalmente, se añade un aminosilano a la solución de sol híbrido y el conjunto se agita. El procedimiento de KR20090111951 enseña un procedimiento que permite inyectar sílice ya existente por medio de un agente de acoplamiento en la resina PAI. Pero, no se trata de un procedimiento sol-gel con generación de sílice *in situ*, lo que permite obtener dominios de sílice nanométricos muy bien dispersados en la matriz polimérica.

Además, el documento de patente US2005/0245715 describe un procedimiento de realización de una película compuesta de resina polimérica y sílice a partir de carboxisilanos y una resina polimérica, que utiliza un agente de acoplamiento de amina o con una agrupación epoxi sobre una base halogenada. Sin embargo, la resina polimérica utilizada en el procedimiento de este documento es una poliamida-ácidoámico (PAA), que es un precursor de la resina PAI, y no directamente una resina PAI propiamente dicha. Las películas compuestas de este documento se utilizan esencialmente en el campo de los dispositivos electrónicos y microelectrónicos y los elementos fotoeléctricos.

Por tanto, la presente invención tiene por objeto una composición de imprimación para revestimiento antiadherente que resuelve los problemas mencionados anteriormente. Se trata en particular de una composición de imprimación para revestimiento antiadherente que comprende:

- una resina de poliimida y/o una resina de poliamida-imida,
- un alcoxisilano y/o un alcoxilato metálico,
- un agente de acoplamiento capaz de acoplar la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico, y
- un disolvente aprótico polar.

Por agente de acoplamiento capaz de acoplar la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico, se entiende, en la presente invención, un compuesto que posee, por una parte, uno o varios grupos funcionales que pueden unirse a la resina PI y/o PAI, principalmente a los ciclos de imidas de la resina PI y/o PAI, y, por otra parte, uno o varios grupos funcionales capaces de reaccionar con el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico para formar *in situ* sílice.

Preferiblemente, la composición de imprimación según la invención comprende una resina de poliamida-imida.

Ventajosamente, la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida pueden estar presentes en la composición de

imprimación según la invención en una proporción de 20 a 70 % en peso, y preferiblemente de 20 a 60 % en peso, con relación al peso total de dicha composición de imprimación.

5 Ventajosamente, el alcoxisilano de la composición de imprimación según la invención se puede elegir entre metiltrimetoxisilano (MTMS), tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), tetrapropoxisilano, metiltrietoxisilano (MTES), dimetildimetoxisilano, feniltrietoxisilano y sus mezclas.

Como alcoxisilano, se usará preferiblemente, en la composición de imprimación según la invención, tetraetoxisilano (TEOS).

Ventajosamente, el alcoxilato metálico de la composición de imprimación según la invención se puede elegir entre aluminatos, titanatos, óxidos de cerio y óxidos de zirconio.

10 Ventajosamente, el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico de la composición de imprimación según la invención se pueden hidrolizar en medio ácido o en medio básico. Preferiblemente, el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico se hidrolizan en medio básico. En medio ácido, la reacción de hidrólisis es rápida frente a la reacción de condensación que causa la gelificación de la mezcla; por el contrario, en medio básico, la reacción de condensación es más rápida que la hidrólisis permitiendo obtener soluciones coloidales.

15 Ventajosamente, la composición de imprimación según la invención puede comprender además un alcohol.

Como alcoholes utilizables en la composición de imprimación según la invención, se pueden citar principalmente terpineol, propan-2-ol, metanol, 2-(2-butoxi)etanol, isopropanol, glicoles (tales como por ejemplo butilglicol, etilenglicol-butil-éter (o EGBE), terpineol, texanol (nombre químico: monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol), dietilenglicol-monometil-éter, metoxipropanol y sus mezclas.

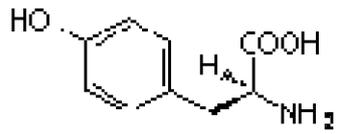
20 Ventajosamente, el contenido total relativo en peso seco del agente de acoplamiento con relación a la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida puede estar comprendido entre 2 y 20 % en la composición de imprimación según la invención.

Como agentes de acoplamiento utilizables en la composición de imprimación según la invención, se pueden citar principalmente silazanos (y preferiblemente hexametildisilazano), derivados de silanos y sus mezclas.

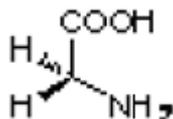
25 Como derivados de silano utilizables en la composición de imprimación de la presente invención, se pueden citar principalmente aminosilanos, tales como 3-aminometiltrimetoxisilano (APrTMOS o APTMOS), 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES o APTEOS), 3-aminopropiltri(metoxietoxi-etoxi)silano, 4-aminobutiltrietoxisilano, 3-aminofeniltrimetoxisilano (APTMS), m-aminofeniltrimetoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-aminofeniltrietoxisilano (APTEOS), 11-aminoundeciltri(metoxietoxi-etoxi)silano, aminopropil-silanol, aminopropil-silanoltriol, bis(metildietoxisililpropil)amina, bis(trietoxisililpropil)amina, bis(trimetoxi-sililpropil)amina, bis((3-trimetoxisilil)propil)etilendiamina y sus mezclas. Preferiblemente, el agente de acoplamiento de la composición de imprimación según la invención es 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

35 Como derivados de silanos utilizables en la composición de imprimación según la invención, igualmente se pueden citar principalmente epoxisilanos (preferiblemente  $\gamma$ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS)),  $\gamma$ -glicidopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GTMOS),  $\gamma$ -glicidoxipropiltrietoxisilano (GTEOS), viniltrietoxisilano, metacriloxietil-trietoxisilano, metacriloxipropil-trietoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildietoxisilano, isocianatos de silano de fórmula  $\text{OCN-R}^1\text{-Si(R}^2\text{)}_3$ , en la cual  $\text{R}^1$  es un grupo alqueno de  $\text{C}_1\text{-C}_6$  (tal como metileno, etileno, propileno, butileno, pentilideno y hexametileno) o un grupo arileno de  $\text{C}_1\text{-C}_6$  (tal como fenileno o naftileno) y  $\text{R}^2$  es idéntico a  $\text{R}^1$  o diferente de  $\text{R}^1$  y es entonces un grupo alcoxi de  $\text{C}_1\text{-C}_6$  y sus mezclas.

40 Se pueden citar igualmente como agentes de acoplamiento utilizables en el marco de la presente invención aminoácidos, tales como una tirosina de fórmula



o una glicina, de fórmula



Ventajosamente, el disolvente aprótico polar está presente en la composición de imprimación según la invención en una proporción de 1 a 70 % en peso con relación al peso total de la composición de imprimación.

Ventajosamente, el disolvente aprótico polar puede comprender al menos uno de N-formilmorfolina (NFM), N-etilmorfolina, dimetilsulfóxido (DMSO), N-acetilmorfolina (NAM), N-etilpirrolidona (NEP), N-butilpirrolidona (NBP), N-metilpirrolidona (NMP), 1,3-dioxolano, 2,5,7,10-tetraoxaundecano, N-metilpirrolidina-cetona, N,N-dimetilformilamida y N,N-dimetilacetamida.

Ventajosamente, la composición de imprimación según la invención puede estar exenta de aglutinante termoestable y principalmente de resina fluorocarbonada.

Ventajosamente, la composición de imprimación según la invención puede comprender además al menos una carga o al menos un pigmento.

La composición de imprimación según la invención, tal como se ha definido anteriormente, permite obtener una composición de imprimación híbrida. Esta composición de imprimación híbrida es un producto intermedio obtenido después de mezclar diferentes componentes y por el que se han formado una matriz de resina y dominios nanométricos de sílice dispersados en esta resina.

Por tanto, la presente invención tiene igualmente por objeto una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente que comprende una matriz de resina de poliimida y/o resina de poliamida-imida, en la que están dispersados dominios de sílice que tienen un tamaño inferior a 200 nm en un disolvente aprótico polar, midiéndose el tamaño de los dominios de sílice bien en húmedo por granulometría láser en la composición de imprimación híbrida según la invención, o bien por un análisis de microscopía electrónica de transmisión (análisis TEM) en la película de imprimación cocida obtenida a partir de la composición de imprimación híbrida según la invención.

La matriz de resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida en la que están dispersados los dominios de sílice pueden estar ventajosamente en dispersión coloidal en el disolvente aprótico polar.

Ventajosamente, los dominios de sílice en la composición de imprimación híbrida según la invención pueden presentar un tamaño inferior a 100 nm, y preferiblemente comprendido entre 10 y 50 nm.

Ventajosamente, el contenido relativo en peso seco de los dominios de sílice con relación a la matriz de resina de poliimida y/o resina de poliamida-imida puede estar comprendido entre 10 y 25 %, y preferiblemente entre 10 y 20 %, en la composición de imprimación híbrida según la invención.

Ventajosamente, el disolvente aprótico polar puede estar presente en la composición de imprimación híbrida según la invención en una proporción de 1 a 70 % en peso con relación al peso total de la composición de imprimación híbrida.

Ventajosamente, el disolvente aprótico polar puede comprender al menos uno de N-formilmorfolina (NFM), N-etilmorfolina, dimetilsulfóxido (DMSO), N-acetilmorfolina (NAM), N-etilpirrolidona (NEP), N-butilpirrolidona (NBP) y N-metilpirrolidona (NMP), 1,3-dioxolano, 2,5,7,10-tetraoxaundecano, N-metilpirrolidina-cetona, N,N-dimetilformilamida y N,N-dimetilacetamida.

Ventajosamente, la composición de imprimación híbrida según la invención puede estar exenta de aglutinante termoestable y principalmente de resina fluorocarbonada.

Ventajosamente, la composición de imprimación híbrida según la invención puede comprender además al menos una carga o al menos un pigmento.

En el marco de la presente invención, se utilizarán preferiblemente, como carga en la composición de imprimación según la invención o en la composición de imprimación híbrida según la invención, nanopartículas de sílice, alúmina, talco, caolín, barita, wollastonita, carburo de silicio, arcilla, silicato de calcio en forma de lámina estratificado, silicato hidratado laminar, filosilicato, silicato de calcio hidratado, organosilano de calcio y sus mezclas.

En el marco de la presente invención, se utilizará preferiblemente, como pigmento en la composición de imprimación según la invención o en la composición de imprimación híbrida según la invención, aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), titanato de cromo, antimonio, óxidos de hierro, titanato de níquel, negro de carbono, silico-aluminatos, dióxido de titanio, pigmentos inorgánicos con estructura cristalina en espinela a base de diferentes óxidos metálicos, escamas de mica revestidas de óxido de hierro u óxido de titanio, escamas de aluminio revestidas de óxido de hierro, rojo de perileno, pigmentos semiconductores termocrómicos (por ejemplo, óxidos metálicos semiconductores, tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o  $\text{BiVO}_4$  ...) y sus mezclas.

La presente invención tiene incluso por objeto un revestimiento antiadherente que comprende al menos una capa de composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según la invención.

La o las capas de la composición de imprimación híbrida según la invención se aplican típicamente de forma directa sobre un soporte, principalmente sobre el soporte de un artículo culinario, habiendo sido el soporte sometido o no previamente a un tratamiento de superficie.

Sobre esta o estas capas de imprimación, se aplica generalmente una primera capa de acabado, preferiblemente recubierta con al menos una segunda capa de acabado.

La o las capas de acabado comprenden al menos un aglutinante termoestable compatible con la o las capas de la composición de imprimación híbrida.

5 Como aglutinante termoestable utilizable en la o las capas de acabado según la invención, se pueden citar principalmente esmaltes, resinas fluorocarbonadas (solas o en mezcla), polímeros inorgánicos o híbridos orgánicos-inorgánicos sintetizados por vía sol-gel.

10 La presente invención tiene incluso por objeto un procedimiento de preparación de una composición de imprimación para revestimiento antiadherente según la invención o una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según la invención, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- a) la introducción del agente de acoplamiento en una solución que comprende la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el disolvente polar aprótico; y
- b) la adición en medio básico del alcoxisilano y/o alcoxilato metálico y agua a la mezcla de la etapa a).

15 Si se trata de la preparación de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según la invención, el objeto de la presente invención es incluso un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) la introducción del agente de acoplamiento en una solución que comprende la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el disolvente aprótico polar; y
- b) la adición del alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico prehidrolizado a la mezcla de la etapa a).

20 En este caso particular, este procedimiento según la invención podrá además comprender ventajosamente una etapa c) de hidrólisis del alcoxisilano y/o del alcoxilato metálico para obtener el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico prehidrolizado, realizándose la etapa c) de hidrólisis antes de la etapa b) y comprendiendo:

- la hidrólisis en un medio básico del alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico en una mezcla de agua y alcohol,
- o
- la hidrólisis en medio básico del alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico en una mezcla de agua y disolvente aprótico polar.

25 La resina PI y/o PAI, el agente de acoplamiento, el disolvente aprótico polar, el alcoxisilano y el alcoxilato metálico son tales como se han definido previamente.

30 Ya sea para la preparación de una composición de imprimación para revestimiento antiadherente según la invención o para una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según la invención, los procedimientos según la invención podrán comprender además ventajosamente una etapa d) de adición de cargas y/o pigmentos a la mezcla resultante de la etapa b).

Las cargas y/o pigmentos son tales como se ha definido anteriormente.

35 Igualmente, ya sea para la preparación de una composición de imprimación para revestimiento antiadherente según la invención o para una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según la invención, los procedimientos según la invención podrán comprender además ventajosamente una etapa e) de puesta en disolución de la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida en el disolvente aprótico polar, realizándose esta etapa e) antes de la etapa a).

La presente invención tiene incluso por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo que comprende un revestimiento antiadherente según la invención, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 40 A) el suministro de un soporte que presenta dos caras opuestas;
- B) la aplicación sobre al menos una de las caras de dicho soporte
  - de al menos una capa de la composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según la invención, o
  - 45 - de al menos una capa de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente obtenida según los procedimientos de la invención de preparación de una composición de imprimación para revestimiento antiadherente o de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente;
- C) la cocción del conjunto a una temperatura entre 390°C y 430°C.

Ventajosamente, el procedimiento de fabricación de un artículo según la invención puede comprender además una etapa B') de aplicación sobre la capa obtenida en la etapa B), antes de la cocción de la etapa C), de al menos una capa de acabado del revestimiento antiadherente. Ventajosamente, la etapa B') de aplicación se puede realizar sobre la capa obtenida en la etapa B) húmeda. Cuando la capa obtenida en la etapa B) se seca antes de la etapa B'), puede entonces volverse hidrófoba e impedir la adherencia de la capa de acabado depositada posteriormente.

La capa de acabado de revestimiento antiadherente es tal como se ha definido anteriormente.

Finalmente, la presente invención tiene incluso por objeto un artículo que puede ser obtenido según el procedimiento de fabricación de un artículo según la invención.

Se pueden considerar diferentes tipos de artículos de acuerdo con la invención, de diferentes formas y realizados en diferentes materiales.

Por tanto, se puede tratar de un artículo que comprende un soporte de un material elegido entre metales, vidrio, cerámicas y plásticos.

Como soportes metálicos utilizables en el marco de la presente invención, se pueden citar ventajosamente los soportes de aluminio o de aleación de aluminio anodizado o no, o de aluminio pulido, cepillado o microgranallado, enarenado, tratado químicamente o de acero inoxidable pulido, cepillado o microgranallado, o de fundición de hierro o aluminio, de titanio o de cobre martilleado o pulido.

El artículo según la invención puede ser principalmente un artículo culinario, y en particular un artículo culinario en el que una de las caras constituye una cara interna destinada a estar en contacto con alimentos colocados en el interior de dicho artículo y la otra cara es una cara externa convexa destinada a estar en contacto con una fuente de calor.

Como ejemplos no limitativos de utensilios de cocina de acuerdo con la presente invención, se citarán principalmente utensilios de cocina tales como cacerolas y sartenes, *woks* y sartenes para salteados, ollas y marmitas, ollas a presión, sartenes para hacer creps, parrillas, moldes y placas para pastelería, cuencos con espátula, placas y rejillas para barbacoa, boles de preparación, freidoras y paelleras.

Se pueden considerar igualmente otros tipos de soportes que no se limitan solo al campo culinario. Así, se pueden considerar igualmente como artículos de acuerdo con la invención artículos electrodomésticos, tales como planchas, rizadoros, alisadores del cabello, etc., ollas isotérmicas (por ejemplo, para cafeteras) o boles mezcladores.

La invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos.

En estos ejemplos, a menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes se expresan en porcentajes en masa.

## **Ejemplos**

### **Ensayos**

#### **Determinación del extracto seco de una composición**

##### **Principio**

El extracto seco de una composición es la parte sólida residual que queda después de la evaporación de las materias volátiles que contiene. La temperatura y el tiempo de secado juegan un papel importante porque los disolventes de alto punto de ebullición, las fracciones de monómeros, los diluyentes reactivos y los subproductos de la reacción (dependiendo de su grado de retención) dejan muy lentamente la película en formación. Por tanto, es muy importante definir las condiciones de secado normalizadas de manera convencional, lo más cerca posible de la práctica.

##### **Modo operativo**

Para medir este extracto seco se procede de la manera siguiente:

- se pesa una copela de aluminio:  $m_0$  = masa de la copela;
- se disponen entre 0,5 y 3 g de composición a estudiar en esta copela;
- se pesa la copela llena:  $m_1$  = masa de la copela llena;
- se coloca la copela llena en una estufa a 210°C durante dos horas;
- después de calentamiento en la estufa y después de enfriamiento, se pesa la copela:  $m_2$  = masa de la copela llena después del calentamiento en estufa y enfriamiento;

- el extracto seco viene dado por la siguiente fórmula:

$$\text{Extracto seco} = 100 \cdot [(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)]$$

**Medida del tamaño y de la distribución del tamaño de las partículas por difracción de la luz.**

5 La granulometría de la solución coloidal obtenida hidrolizando el TEOS (véase el Ejemplo 1 más adelante) se caracteriza utilizando un granulómetro de difracción láser comercializado con el nombre comercial *Nanosizer* de la sociedad Malvern, que mide el movimiento browniano de las partículas en suspensión y lo relaciona con el tamaño de los coloides (una partícula pequeña se mueve más rápido que una partícula grande) por la difracción de la luz.

**Evaluación de la adherencia de un revestimiento sobre un soporte de aluminio liso**

10 Se realiza un ensayo de cuadrículación según la norma NF T 30-038 (Norma NF EN ISO 2409.), seguido de una inmersión del soporte revestido durante 18 horas (que consiste en una alternancia de 3 ciclos de 3 horas en agua hirviendo y 3 ciclos de 3 horas en aceite a 200°C). Luego, se observa si el revestimiento antiadherente presenta o no despegamiento. El valor se puntúa como se explica en la tabla a continuación.

Valor	Descripción
0	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ninguno de los cuadrados de la cuadrícula se ha despegado.
1	Desprendimiento de pequeñas escamas del revestimiento en las intersecciones de las incisiones, que afecta aproximadamente al 5 % de la porción cuadrículada.
2	El revestimiento se despeg a lo largo de los bordes o en las intersecciones de las incisiones, y la superficie despegada representa netamente más de 5 % hasta aproximadamente 15 % de la parte cuadrículada.
3	El revestimiento se despeg a lo largo de los bordes de las incisiones en parte o en su totalidad en bandas anchas o se despeg a parcial o completamente en varios lugares de las cuadrículas. La superficie despegada representa netamente más de 15 % a aproximadamente 35 % de la parte cuadrículada.
4	El revestimiento se separa a lo largo de los bordes de las incisiones en bandas anchas o algunos cuadrados se despegan en parte o en su totalidad. La superficie despegada representa netamente más de 35 % hasta aproximadamente 65 % de la parte cuadrículada.
5	Todos los grados de desconchamiento que no pueden ser valorados según el valor 4

**Evaluación del amarilleamiento**

15 El amarilleamiento después de la cocción de los soportes revestidos se evalúa visualmente por comparación entre los soportes

**Análisis morfológico**

El análisis morfológico de las cargas de sílice en el seno de una matriz de resina polimérica se realiza por análisis TEM.

20 El análisis TEM es un método eficaz para visualizar la morfología de las cargas de sílice en el seno de una matriz polimérica, tal como una resina PAI, tanto cuando estas cargas están preformadas (coloidales tipo Ludox) o cuando se han obtenido *in situ* por vía sol-gel.

**Ejemplo 1**

25 En una primera etapa se prepara una solución básica de TEOS hidrolizado mezclando con agitación magnética y a temperatura controlada a la del ambiente los compuestos siguientes:

- TEOS puro : 262,28 g
- NEP : 142,43 g
- una mezcla de agua y de una base:
  - o agua : 52,21 g

◦ amoniaco al 10,25 % en peso en el agua	: 42,85 g
<hr/>	
Total	: 499,77

Esta solución se agita lentamente durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene una solución opalescente, estable durante varios meses, que presenta las siguientes características.

#### 5 Características

- pH: 9,6
  - viscosidad: 280 mPa.s
  - proporción de TEOS: 52,5 %/masa de la solución húmeda total
  - aspecto: translúcido, de color irisado
- 10
- tamaño de partículas controlado por granulometría láser: 20 à 40 nm
  - vida útil (en inglés «*pot-life*»): superior a varios meses

15 En una segunda etapa, se introduce en un reactor una resina PAI en forma solvatada, al 29 % en peso en la NEP. Después de la dilución de la resina PAI en la NEP, se añade APTES. La reacción de neutralización de los grupos ácidos terminales por el aminosilano conduce al injerto químico del silano. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con agitación lenta durante 2 horas.

Finalmente, se añade la solución de TEOS hidrolizado, tal como se describe en la primera etapa, y la mezcla se deja agitar lentamente a temperatura ambiente durante 20 a 24 horas.

Las proporciones de la mezcla se indican a continuación:

20	- resina PAI al 29 % en peso en la NEP	:	218,35 g
	- NEP	:	98,31 g
	- APTES	:	5,40 g
	- solución básica de TEOS hidrolizado	:	177,94 g
	<hr/>		
	Total	:	500,00 g

25 La relación en masa (expresada en seco/seco) de la resina PAI/SiO<sub>2</sub> es 77/23.

La solución coloidal de material híbrido resina PAI/sílice en la NEP así obtenida tiene un extracto seco de 16,5 %, un pH de 10,2 y una viscosidad medida en la copa 4 (según la norma DIN EN ISO 2433/ASTM D5125) de 80 segundos. Esta solución es estable hasta 3 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente.

30 Según un primer modo de realización (aplicación sobre un soporte preformado), esta solución coloidal de material híbrido se usa tal cual y se aplica como revestimiento por pulverización en capa delgada sobre un soporte de aluminio en forma de un casquete (soporte preformado) previamente sometido a un tratamiento de superficie.

Los comportamientos obtenidos son los siguientes:

- 35
  - La capa delgada realizada anteriormente, analizada por TEM, muestra que se ha obtenido un material híbrido orgánico/inorgánico con dominios nanométricos de sílice no aglomerados (redes co-continuas de sílice y de resina PAI). El análisis por TEM muestra partículas individuales de sílice con un diámetro inferior a 100 nm, sin aglomerados ni agregados.
- 40
  - Las cargas de sílice están presentes en todo el espesor de la película, como se ilustra en la Figura 1, que es una imagen por TEM de un corte del revestimiento formado, que muestra una distribución homogénea de las partículas nanométricas de sílice en la matriz de resina PAI y sus dimensiones: el diámetro medio de las partículas de sílice es del orden de  $37 \pm 4$  nm.
  - La presencia de una red de sílice co-continua se demuestra por calcinación. Se obtiene una película cuyo análisis químico por espectrometría infrarroja revela dos bandas características de sílice en  $\sigma = 1075$  cm<sup>-1</sup> y  $\sigma = 804$  cm<sup>-1</sup> (condensación de puentes de siloxano Si-O-Si).

- La realización de esta capa de imprimación híbrida en un sistema de revestimiento de tres capas (capa de imprimación híbrida orgánica/inorgánica + primera capa de acabado sin resina PAI y a base de PTFE aplicada en húmedo sobre húmedo + segunda capa de acabado a base de PTFE) y sinterizada en condiciones estándares (11 minutos a 430°C) da valores de 0 en los tres ciclos del ensayo de adherencia.
- 5
- El revestimiento híbrido así obtenido no está amarilleado (-35 % de amarilleamiento en comparación con un sistema de imprimación estándar con PTFE, tal como se describe en el Ejemplo comparativo 1).
  - Un ensayo de corrosión del revestimiento híbrido, realizado durante 24 horas de contacto con agua salada al 10 % y a ebullición, da como resultado la ausencia de puntos de corrosión.

10 Además, de acuerdo con una segunda realización (aplicación a un soporte con formación posterior del soporte), la composición de imprimación híbrida obtenida en la etapa 2 se aplica a un disco de aluminio decapado previamente por ataque químico, secado y calentado en estufa. Luego se aplica una primera capa de acabado sin resina PAI y a base de PTFE sobre esta capa de imprimación húmeda sobre húmeda y después se aplica una segunda capa de acabado a base de PTFE sobre la primera capa de acabado. El conjunto se sinteriza en condiciones estándares (11 minutos a 430°C). El soporte así revestido se stampa para dar un casquete revestido en su cara interior.

15 Este casquete revestido formado posteriormente presenta comportamientos similares al casquete revestido preformado descrito anteriormente, lo que ilustra la aptitud para la estampación de este revestimiento híbrido.

### Ejemplo 2

20 Se introduce en un reactor una resina PAI en forma solvatada, al 29 % en peso en la NEP. Se diluye con NEP, luego solo se añade APTES. La reacción de neutralización de los grupos ácidos terminales por aminosilano conduce al injerto químico del silano. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con agitación lenta durante 2 horas.

Luego se añade TEOS con agua desmineralizada y una base, y después la mezcla se deja agitar lentamente a temperatura ambiente durante 20 a 24 horas. Las proporciones de los diversos constituyentes son las siguientes:

25	- resina PAI al 29 % en peso en la NEP	:	218,35 g
	- NEP	:	149,20 g
	- APTES	:	5,40 g
	- TEOS puro	:	93,38 g
	- agua desmineralizada	:	18,41 g
	- amoniaco al 10,25 % en peso en agua	:	15,26 g
	<hr/>		
	- Total	:	500 g

30 La relación en masa (expresada en seco/seco) de resina PAI/SiO<sub>2</sub> es 77/23.

La solución coloidal de material híbrido resina PAI/silice en la NEP así obtenida tiene un extracto seco de 16,5 %, un pH de 10,2 y una viscosidad medida en la copa 4 (según la norma DIN EN ISO 2433/ASTM D5125) de 65 segundos. Esta solución es estable hasta 3 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente.

35 Esta solución se utiliza tal cual y se reviste por pulverización en capa delgada sobre un soporte de aluminio que se presenta en forma de un casquete (soporte preformado) previamente sometido a un tratamiento de superficie.

Los comportamientos obtenidos son los siguientes:

- La realización de esta capa de imprimación híbrida en un sistema de revestimiento de tres capas (capa de imprimación híbrida orgánica/inorgánica + primera capa de acabado sin resina PAI y a base de PTFE aplicada en húmedo + segunda capa de acabado a base de PTFE) y sinterizada en condiciones estándares (11 minutos a 430°C), da valores de 0 en los tres ciclos del ensayo de adherencia.
- 40
- El revestimiento híbrido así obtenido no está amarilleado (-30 % de amarilleamiento con respecto al sistema de imprimación estándar con PTFE, tal como se describe en el Ejemplo comparativo 1).
  - Un ensayo de corrosión del revestimiento híbrido, realizado durante 24 horas de contacto con agua salada al 10 % y a ebullición, da como resultado la ausencia de puntos de corrosión.
- 45

### Ejemplo comparativo 1

Se prepara una mezcla acuosa semiacabada que comprende los siguientes compuestos, cuyas cantidades respectivas se dan en g a continuación:

	- resina PAI al 29 % en peso en la NEP	:	220,0 g
	- NEP	:	79,0 g
5	- trietilamina	:	22,0 g
	- agua desmineralizada	:	350,0 g
	- sílice coloidal	:	63,5 g
<hr/>			
	Total	:	734,5 g

10 La sílice coloidal utilizada no está modificada en la superficie, tiene una superficie específica de aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g y se presenta en forma de una dispersión acuosa de nanopartículas con un extracto seco del 30 % en peso en agua.

Para realizar esta mezcla acuosa semiacabada, se procede como sigue:

- se introduce en un reactor *Discontinill* la resina PAI con el disolvente y trietilamina;
- la mezcla así obtenida se tritura a continuación en el reactor *Discontinill* a temperatura ambiente; y luego
- 15 • se añade muy progresivamente agua para conseguir el paso a fase acuosa y la obtención de un poliamida-ácidoámico dispersado;
- la trituration se mantiene durante 2 horas para obtener una mezcla intermedia.

Las propiedades de la mezcla intermedia así obtenida son las siguientes:

- extracto seco teórico : 9,5 %
- 20 ▪ extracto seco medido : 9,0 %
- se trata de un producto translúcido de color miel, viscoso,
- viscosidad (en copa 4 según la norma DIN EN ISO 2433/ASTM D5125): 140 segundos.

La dispersión de sílice coloidal de tamaño del orden de 40 a 200 nm se introduce en la mezcla intermedia a temperatura ambiente para obtener la mezcla acuosa semiacabada.

25 Las propiedades de la mezcla acuosa semiacabada así obtenida son las siguientes:

- extracto seco teórico: 11,3 %,
- extracto seco medido en la solución: 11,0 %,
- se trata de un producto translúcido de color miel, viscoso,
- viscosidad (en copa 4 según la norma DIN EN ISO 2433/ASTM D5125): 150 segundos,
- 30 ▪ la proporción de sílice es del 23 % en masa con relación al poliamida-ácidoámico.

A continuación, a partir de la mezcla acuosa semiacabada, se prepara una composición acuosa de imprimación de anclaje que comprende los compuestos siguientes:

	- dispersión de PTFE al 60 % en peso en agua	:	30,5 g
	- dispersión de negro de carbono al 25 % en peso en agua	:	3,5 g
35	- mezcla acuosa semiacabada anterior	:	50,0 g
	- sistema tensioactivo no iónico al 12,5 % de extracto seco	:	5,1 g
	- NH <sub>4</sub> OH	:	1,4 g
	- agua desmineralizada	:	9,5 g
<hr/>			
	Total	:	100,0 g

Esta composición acuosa de imprimación de anclaje presenta las siguientes características:

- la proporción de resina fluorada en la composición de imprimación seca es del orden del 71,9 % en peso con respecto al peso seco total de la composición,
- 5 • la proporción de poliamida-ácidoámico en la composición de imprimación seca es del orden del 17,1 % en peso con respecto al peso seco total de la composición,
- la proporción de sílice en la composición es 23/77 en peso con respecto al peso seco de poliamida-ácidoámico,
- el extracto seco teórico es 25,5 %,
- la viscosidad (en la copa 2,5 según la norma DIN EN ISO 2433/ASTM D5125) es 65 segundos.

10 Esta composición acuosa de imprimación de anclaje se aplica como revestimiento por pulverización en capa delgada sobre un soporte de aluminio en forma de un casquete (soporte preformado) previamente sometido a un tratamiento de superficie.

Los comportamientos obtenidos son los siguientes:

- 15 ▪ La realización de la capa delgada de imprimación de anclaje en un sistema de revestimiento de tres capas (capa de imprimación tal como la descrita anteriormente + primera capa de acabado a base de resina sin PAI y a base de PTFE aplicada en seco sobre seco + segunda capa de acabado a base de PTFE) y sinterizada en condiciones estándares (11 minutos a 430°C) da valores de 3 o 4 para los tres ciclos del ensayo de adherencia.
- Un ensayo de corrosión del revestimiento obtenido, realizado durante 24 horas de contacto con agua salada al 10 % y a ebullición, da valores de 5 puntos de corrosión. Este resultado no está conforme.
- 20 ▪ La capa de imprimación de anclaje que comprende una dispersión de sílice coloidal se analiza mediante TEM. La Figura 2, que es una imagen de TEM de una sección de la capa de imprimación formada de esta manera, muestra aglomerados de cargas en todo el espesor de la película, de forma circular u oval, y de dimensiones equivalentes en todo el espesor de la película (longitud de los aglomerados entre aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ ).

## REIVINDICACIONES

1. Composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente, que comprende una matriz de resina de poliimida y/o de una resina de poliamida-imida en la que están dispersados dominios de sílice que tienen un tamaño inferior a 200 nm en un disolvente aprótico polar.
- 5 2. Composición de imprimación híbrida según la reivindicación 1, en la que el contenido relativo en peso seco de los dominios de sílice con respecto a la matriz de resina de poliimida y/o de resina de poliamida-imida está comprendido entre 10 y 25 % en dicha composición de imprimación híbrida.
- 10 3. Composición de imprimación híbrida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente aprótico polar está presente en una proporción de 1 a 70 % en peso con respecto al peso total de la composición.
4. Composición de imprimación híbrida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que está exenta de resina fluorocarbonada.
5. Composición de imprimación para revestimiento antiadherente, que comprende:
- una resina de poliimida y/o una resina de poliamida-imida,
  - 15 - un alcoxisilano y/o un alcoxilato metálico,
  - un agente de acoplamiento capaz de acoplar la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico, y
  - un disolvente aprótico polar.
- 20 6. Composición según la reivindicación 5, en la que el alcoxisilano se elige entre metiltrimetoxisilano (MTMS), tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), tetrapropoxisilano, metiltrietoxisilano (MTES), dimetildimetoxisilano, feniltrietoxisilano y sus mezclas.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en la que el contenido total relativo en peso seco del agente de acoplamiento con respecto a la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida está comprendido entre 2 y 20 % en dicha composición de imprimación.
- 25 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que el agente de acoplamiento se elige entre silazanos, derivados de silano y sus mezclas.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en la que el disolvente aprótico polar está presente a razón de 1 a 70 % en peso con respecto al peso total de la composición
- 30 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizada por que está exenta de resina fluorocarbonada.
11. Revestimiento antiadherente que comprende al menos una capa de la composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 35 12. Procedimiento de preparación de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o de una composición de imprimación para revestimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:
- a) la introducción del agente de acoplamiento en una solución que comprende la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el disolvente aprótico polar; y
  - b) la adición en medio básico del alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico, y agua a la mezcla de la etapa a).
- 40 13. Procedimiento de preparación de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- a) la introducción del agente de acoplamiento en una solución que comprende la resina de poliimida y/o la resina de poliamida-imida y el disolvente aprótico polar; y
  - b) la adición del alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico prehidrolizado a la mezcla de la etapa a).
- 45 14. Procedimiento según la reivindicación 13, de preparación de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente, que comprende además una etapa c) de hidrólisis del alcoxisilano y/o del alcoxilato metálico para obtener el alcoxisilano y/o el alcoxilato metálico prehidrolizado, realizándose la etapa c) de hidrólisis antes de la etapa b) y comprendiendo:

- la hidrólisis en medio básico del alcoxilano y/o el alcoxilato metálico en una mezcla de agua y alcohol, o
  - la hidrólisis en medio básico del alcoxilano y/o el alcoxilato metálico en una mezcla de agua y disolvente aprótico polar.
- 5 15. Procedimiento de fabricación de un artículo que comprende un revestimiento antiadherente según la reivindicación 11, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- A) el suministro de un soporte que presente dos caras opuestas;
  - B) la aplicación sobre al menos una de las caras de dicho soporte:
    - de al menos una capa de la composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o
- 10
- de al menos una capa de una composición de imprimación híbrida para revestimiento antiadherente obtenida según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14; y
- C) la cocción del conjunto a una temperatura comprendida entre 390°C y 430°C.
16. Artículo que se puede obtener según el procedimiento tal como el definido en la reivindicación 15.

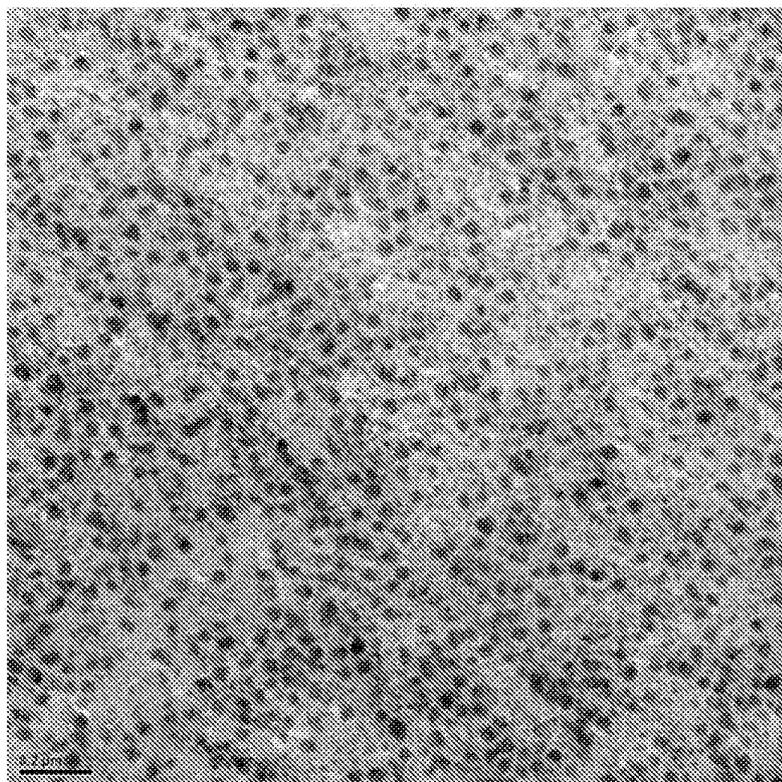


FIG 1

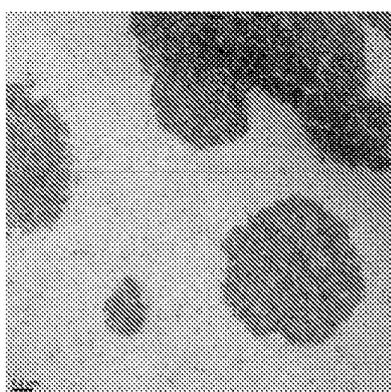


FIG. 2