United States Patent [19]

Davies

[11] **4,421,795**

[45] **Dec. 20, 1983**

[54] **METHOD OF APPLYING A COATING OF POLYARYLENE SULPHIDE TO A COOKING UTENSIL**

[75] Inventor: Glyndwr J. Davies, Southall, England

[73] Assignee: The Glacier Metal Company Limited, Wembley, England

[21] Appl. No.: 359,460

[22] PCT Filed: Jul. 2, 1981

[86] PCT No.: PCT/GB81/00126

§ 371 Date: Mar. 3, 1982

§ 102(e) Date: Mar. 3, 1982

[87] PCT Pub. No.: WO82/00087

PCT Pub. Date: Jan. 21, 1982

[30] Foreign Application Priority Data

Jul. 4, 1980 [GB] United Kingdom 8022068

[51] Int. Cl.[3] B05D 3/02

[52] U.S. Cl. 427/385.5; 427/27; 427/388.2; 427/388.5; 524/288; 524/293; 524/299; 524/609

[58] Field of Search 427/385.5, 388.2, 388.5, 427/27; 524/609, 288, 293, 299, 114, 370, 393

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,988,289	7/1976	Higbee	427/385.5
4,014,845	3/1977	Grier et al.	524/293 X
4,036,822	7/1977	Patel	427/385.5 X

Primary Examiner—Thurman K. Page
Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Fisher, Spivak, McClelland, & Maier

[57] ABSTRACT

A method of applying a coating of polyarylene sulphide to a cooking utensil in which an intimate mixture of a polyarylene sulphide with an aryl ester of an aryl alcohol is applied to the surface of the utensil and subsequently heated to evaporate the ester and cure the coating. The mixture can be a dry powder mixture, a wet powder mixture, a paste, a suspension a liquid solution or a solid solution. The preferred mixture comprises polyphenylene sulphide and benzyl benzoate.

8 Claims, No Drawings

METHOD OF APPLYING A COATING OF POLYARYLENE SULPHIDE TO A COOKING UTENSIL

The present invention relates to a method of applying a coating of polyarylene sulphide to a cooking utensil.

Polyarylene sulphides have properties which make them suitable for use in various situations for example as a non-stick coating for cooking utensils, however, they also possess properties which make their preparation and application inconvenient and frequently difficult.

Available techniques involve the use of toxic chemicals or techniques involving what is essentially powder fusion. The powder fusion techniques limit the roles in which polyarylene sulphides can be used and involve slow processes of low productivity.

One of the properties of polyarylene sulphides which limits their use is their high viscosities in the molten state. This renders the distribution of the material difficult in the extreme and makes it difficult therefore to establish a bond between the polyarylene sulphide and another material. One known method of forming a bond between the polyarylene sulphide and another material is to apply the polyarylene sulphide powder to the other material as level and evenly as possible, and then to melt, cure and crosslink the powder. Water based dispersions of PPS are also known but this is just another form of applying powder since this is what remains after the water has been evaporated.

However, as stated above, using polyarylene sulphide powder involves considerable manufacturing difficulties. Polyphenylene sulphide takes a long time to cure and crosslink particularly when the powder layer is relatively thick. Also since the molten powder has a high viscosity and generally does not flow or wet a surface very well, this results in voids and consequently a poor bond between the polyphenylene sulphide and the other material which bond may fail when under load.

It is also difficult to achieve a precision thickness of polyarylene sulphide which is dimensionally stable and even more difficult to produce very thin, cured layer.

It is an object of the present invention to provide polyarylene sulphide in a workable form in order to minimise the above difficulties in providing a non-stick coating.

The present invention is based on the discovery that benzyl benzoate has a plasticizing and, in sufficient quantities, a solvent action on polyphenylene sulphide.

According to the present invention a method of applying a coating of polyarylene sulphide to a cooking utensil is characterised by applying a mixture of polyarylene sulphide and an aryl ester of an aryl alcohol to the surface of a backing for forming a cooking utensil, and subsequently heating the mixture to evaporate the ester and to cure the coating.

The mixture may be a two phase mixture of resin or a resin rich phase comprising a polyarylene sulphide and a solvent or a solvent rich phase comprising an aryl ester of an aryl alcohol preferably benzyl benzoate.

Alternatively the mixture may be a single phase mixture of the resin in solution in the solvent or vice versa.

The resin phase may further include other resins besides polyarylene sulphide in either a major or minor proportion based on the polyarylene sulphide. Such other resins may include polytetrafluoroethylene, polyimides and polysulphones. The resin phase may also include fillers, pigments, dyes, surface active additives, stabilizers, cross linking agents, coating aids such as silica or titanium oxide powders, and bases to enhance bonding.

The solvent phase may include or comprise mixtures of aryl esters of aryl alcohols, for example one or more of benzyl benzoate, benzyl phthalate, benzyl isophthalate, and benzyl terephthalate, and other materials acting as diluents or extenders or viscosity reducers for the active solvent and having no non-solvent action such as to prevent the blend having the necessary plasticiser or solvent action for the resin phase as the case may be.

The solvent phase may also include co-solvents which whilst having no significant solvent action on their own enhance the solvent action of the benzyl benzoate.

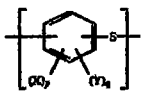
The solvent phase may also include other solvents for polyphenylene sulphide and when the resin phase includes other resins, solvents for such other resins even if these are not solvents for polyphenylene sulphide though in this case they are preferably miscible with benzyl benzoate to form a single solvent phase.

The compositions of the invention may extend from solid particulate materials containing polyphenylene sulphide plasticized by benzyl benzoate or solid workable bodies of polyphenylene sulphide plasticized by benzyl benzoate to slurries of polyphenylene sulphide plasticized or not by benzyl benzoate in liquid vehicles which contain benzyl benzoate the benzyl benzoate either being in the polyphenylene sulphide or in the liquid vehicle or in both, to pastes of polyphenylene sulphide plasticized or not with benzyl benzoate suspended or dissolved in benzyl benzoate or benzyl benzoate containing vehicles or spreadable, dippable or sprayable solutions of polyphenylene sulphide in benzyl benzoate or benzyl benzoate containing solvents.

The polyarylene sulphide resin that can be used in the present invention may be a polymer made by the method disclosed in U.S. Pat. No. 3,354,129 but in general can be represented as a polymer including a recurring unit of the formula

in which the ring a may be substituted.

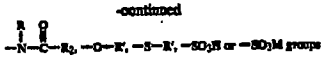
One such form of substitution may be represented by the formula



X represents a fluorine, chlorine, bromine or iodine atom, preferably chlorine or bromine, and Y represents a hydrogen atom,

$$-R,\ -N(R)_2,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OM,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(R)_2,$$

-continued

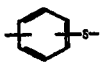


R represents a hydrogen atom, an alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, or alkaryl group containing 1 to 12 carbon atoms and in which:

M represents an alkali metal atom of a sodium or potassium atom and in which:

p is 0 to 4 and q is 2 to 4.

Polyphenylene sulphide in which the repeat unit can be represented by the formula

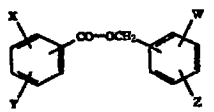


is preferred.

The polyarylene sulphides may be partially oxidized or may have a branched or cross linked structure though non-cross linked polymers or ones having a low degree of cross linking and thus relatively low M.W. are preferred e.g. those having M.W's in the range 17,500 to 5000. More generally polyarylene sulphides having melting point in the range 280° C. to 300° C. are preferred. Also materials having intrinsic viscosities in chloronaphthalene at 260° C. of at least 0.1, e.g. 0.1 to 0.3 especially 0.13 to 0.23 are preferred.

Polyphenylene sulphide has a solubility parameter of 8.5 to 9.5. Uncured PPS sold under the Trade Mark Ryton V1 has a melt flow index of 1000 g/min. by the American Society Test Method (ASTM, D1238). Using the same test, part cured PPS sold under the Trade Marks Ryton P2 and P3 have melt flow indices of 300 and 125 g/min. respectively. In those compositions including PPS in particulate form the particle size may be in the range 10-200 microns and use of powder of such particle size is convenient as a starting point for the preparation of single phase systems in accordance with the invention.

The preferred solvent compounds for use in the present invention may be represented by the formula



I

where X, Y, W and Z represent a hydrogen atom or a halogen atom e.g. a chlorine atom.

The most preferred compound is Compound I, when X, Y, W and Z are all hydrogen. A less preferred compound is Compound I when W or Z is chlorine and X, Y and Z or W are hydrogen, namely benzyl monochlorobenzoate.

Benzyl benzoate has the following properties:

melting point 18°-20° C.

boiling point 320° C.

solubility parameter 9.3

Other solvent compounds which may be used in the present invention may comprise phenyl benzoate, diphenyl phthalate, di-benzyl ether, benzoic anhydride and di-phenyl sulphone.

According to a preferred aspect of the invention there is provided a method of coating a cooking utensil comprising mixing polyarylene sulphide with an aryl ester of an aryl alcohol, applying the mixture to the utensil, and subsequently evaporating the ester, and at least partly curing the polyarylene sulphide simultaneously to leave the polyarylene sulphide in an at least partly cured state.

Preferably the polyarylene sulphide is polyphenylene sulphide and preferably the ester is benzyl benzoate.

The resin and ester may both be in the solid state and thus may be in the form of a powder mixture. Alternatively, the ester may be in the liquid state so that the mixture may be a paste or slurry of resin in the ester or may be a solution of the resin in ester.

The components are preferably heated until they form one continuous liquid phase. The liquid may be cooled at this stage for example in order to promote precipitation of the resin in the form of fine crystals in the ester.

This step is not absolutely necessary in all cases but may be advantageous for example if it is desired to store the formulation for any length of time.

Preferably the nature of the ester and the resin are such that when the mixture is heated the resin and ester form a single phase and as the ester evaporates, the resin undergoes curing. Preferably the ester does not evaporate completely until the resin is almost completely cured. Preferably a minimum of ester is employed since this may be lost in evaporation.

The method according to the invention may therefore render it possible to produce a cured polyarylene sulphide in the form of a thin film having a thickness hitherto thought to be unobtainable for example as low as 3×10^{-4}m or less, though thicker coatings may also be obtained.

Various methods may be employed in applying the mixture prior to curing. In the case of a dry powder mixture this may be applied for example by electrostatic spraying, dry powder spraying or by fluidised bed methods. In the case of a paste or wet powder this may be applied for example by wet spraying or spreading while in the case of slurries and solutions these may be applied by wet spraying or by painting or the article to which the resin is to be applied may be dipped into the mixture.

The invention may be carried into practice in various ways and will be illustrated in the following specific examples. All percentages in the following examples are by weight.

Examples 1 to 18 are examples of backings for use in the manufacture of cooking utensils coated with polyphenylene sulphide.

EXAMPLE 1

8% cured polyphenylene sulphide sold under the Trade Mark Ryton V1 was mixed with 89% benzyl benzoate and 3% polytetrafluoroethylene. The mixture was heated to a temperature in the range 250° to 290° C. by which time the polyphenylene sulphide had dissolved in the benzyl benzoate. A cold backing formed from an aluminium alloy was immersed for 0.5 seconds and withdrawn. A coating of solution had adhered to the backing. The coated backing was transferred to an air circulatory oven and maintained at a temperature between 300° and 310° C. for 5 minutes. The temperature was then increased to a temperature between 370° and 380° C. for a further 15 minutes after which time the benzyl benzoate had evaporated and the polyphenylene sulphide was fully cured. The layer of polyphenylene sulphide and polytetrafluoroethylene produced was approximately 0.002 cm in thickness.

EXAMPLE 2

30% uncured polyphenylene sulphide and 12% polytetrafluoroethylene were heated in a solution comprising 8% di-phenyl phthalate and 50% benzyl benzoate and held at a temperature between 250° and 290° C. A backing similar to that used in example 1 was immersed in the solution for 2 minutes thus allowing the backing and solution to reach a thermal equilibrium. The backing, with an adherent coating of solution, was transferred to an oven and heated to a temperature between 300° and 310° C. for 5 minutes and then to a temperature between 370° and 380° C. for a further 15 minutes. A coating similar to that obtained in Example 1 was obtained.

EXAMPLE 3

A suspension of uncured polyphenylene sulphide and polytetrafluoroethylene was prepared by mixing 30% polyphenylene sulphide with 12% polytetrafluoroethylene and 8% diphenyl phthalate and 50% benzyl benzoate, heating the mixture to a temperature between 250° and 290° C. in order to dissolve the polyphenylene sulphide, and subsequently cooling the solution to a room temperature while maintaining a vigorous agitation. A fine cloudy gelatinous suspension was thus formed. The suspension was sprayed on to two backings of an aluminium alloy, one of which was at room temperature and the other of which was heated to about 250° C. The sprayed backings were transferred to an oven where they were held at a temperature between 300° and 310° for 5 minutes and then held at a temperature between 370° and 380° C. for a further 15 minutes. An adherent coating of polyphenylene sulphide and polytetrafluoroethylene 0.002 cm thick was produced on each.

EXAMPLE 4

A water-based slurry was produced by ball milling together for 24 hours 20% uncured polyphenylene sulphide, 10% polytetrafluoroethylene, 49% saturated calcium hydroxide solution, 1% of a nonionic surfactant (as sold under the Trade Mark Triton×100) and 20% diphenyl sulphone. This slurry was used to spray coat two backings as described in example 3 above and similar coatings were obtained.

EXAMPLE 5

A backing of an aluminium alloy at room temperature, was sprayed with a solution comprising 10% phenyl benzoate in 90% benzyl benzoate until the surface sprayed was fully wet but not dripping. The wetted surface was sprayed electrostatically with a powder mixture of 66% polyphenylene sulphide, 33% polytetrafluoroethylene and 1% calcium hydroxide. The backing was placed in an oven and heated to a temperature of between 300° C. and 310° C. for 5 minutes followed by being heated to a temperature between 370° and 380° C. for a further 15 minutes. As in the previous examples a satisfactory coating was obtained.

EXAMPLE 6

This was carried out in the same way as Example 5 but with diphenyl phthalate replacing phenyl benzoate. Similar results were obtained as those of Example 5.

EXAMPLE 7

A water based slurry was produced by ball milling together for 24 hours 30% uncured polyphenylene sulphide, 49% of an aqueous suspension of polytetrafluoroethylene comprising between 15 and 30% polytetrafluoroethylene 1% of a non-ionic surfactant (sold under the Trade Mark Triton×100) and 20% diphenyl sulphone. This slurry was used to spray coat two backings as described in Example 3 above and similar coatings were obtained.

EXAMPLE 8

The following ingredients were mixed intimately in a high speed mixer: 55% uncured polyphenylene sulphide, 15% polytetrafluoroethylene, 20% diphenyl sulphone, 9% diphenyl phthalate and 1% calcium hydroxide. The mixture was electrostatically sprayed on to a backing of an aluminium alloy at room temperature. The backing was replaced in an oven where it was heated to a temperature between 300° and 310° C., held at that temperature for 5 minutes and subsequently raised to a temperature between 370° and 380° C. for 15 minutes. An adherent coating of polyphenylene sulphide and polytetrafluoroethylene was obtained having a thickness of 0.002 cm approximately.

EXAMPLE 9

This was carried out in the same way as example 8 except that the backing was at a temperature between 350° and 370° C. prior to its being sprayed with the mixture. Similar results were obtained to those of example 8.

EXAMPLE 10

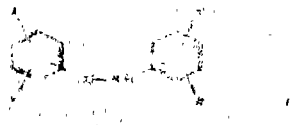
This was carried out in the same way as example 1 but with the uncured polyphenylene sulphide replaced by 99% part cured polyphenylene sulphide (sold under the Trade Mark Ryton P2) and 1% calcium hydroxide powder. Similar results were obtained to those obtained in example 1 but it was found that the curing time was shorter than in example 1.

EXAMPLE 11

This was carried out in the same way as example 2 but an uncured polyphenylene sulphide was replaced by a mixture of 99% part cured polyphenylene sulphide and 1% calcium hydroxide, and the diphenyl phthalate/benzyl benzoate mixture was replaced by benzyl benzoate alone. Similar results were obtained to those of example 2 but it was found that the curing time was shorter than in example 2.

EXAMPLE 12

This was carried out in the same way as example 3 but the uncured polyphenylene sulphide was replaced by a mixture of 99% part cured polyphenylene sulphide and 1% calcium hydroxide, and the diphenyl phthalate/benzyl benzoate mixture was replaced by benzyl benzoate alone. Similar results were obtained to those in example 3 but it was found that the curing time was shorter than in example 3.



US005478651A

United States Patent [19]

Tannenbaum

[11] Patent Number: 5,478,651

[45] Date of Patent: Dec. 26, 1995

[54] PROCESS FOR MAKING FLUOROPOLYMER FINISH COMPOSITION

[75] Inventor: Harvey P. Tannenbaum, Wynnewood, Pa.

[73] Assignee: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.

[21] Appl. No.: 331,839

[22] Filed: Oct. 31, 1994

[51] Int. Cl.[6] B32B 27/00

[52] U.S. Cl. 428/422; 427/388.4; 427/388.5; 427/409; 428/463

[58] Field of Search 427/388.2, 388.4, 427/388.5; 428/422, 463

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,087,394	5/1978	Concannon	260/29.6 F
4,118,537	10/1978	Vary et al.	427/409 X
4,139,576	2/1979	Yoshimura et al.	260/857 PA
4,910,086	3/1990	Kawakami et al.	428/419
5,168,013	12/1992	Tannenbaum	428/422

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1358428 11/1971 United Kingdom .

Primary Examiner—Michael Lusignan
Attorney, Agent, or Firm—Edwin Tucker

[57] ABSTRACT

In the formation of a fluoropolymer non-stick layer on a substrate such as of cookware and bakeware, improved adhesion of the layer is obtained by co-grinding at least the polymer binder component with the pigment component. In an aqueous system, this co-grinding is carried out in water which contains a surfactant and the polymer binder is soluble in the water or water organic solvent mixture the resultant co-ground aqueous dispersion/solution is blended with aqueous dispersion of fluoropolymer to form the coating composition. Addition of inorganic filler film hardener to the co-grinding step also improves the scratch resistance of the of the non-stick layer.

15 Claims, No Drawings

PROCESS FOR MAKING FLUOROPOLYMER FINISH COMPOSITION

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to a process for making fluoropolymer finish compositions, especially applicable to the aqueous dispersion form of such compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Fluoropolymer finish compositions are used to form non-stick surfaces on a wide variety, of substrates, such as metals, e.g. aluminum, cold-rolled steel, stainless steel, and ceramics, such as glass, enamel, and pyroceram, for a wide variety of products, e.g. cookware, bakeware, iron soleplates, waffle irons, ice-cube trays, snow shovels and plows, chutes and conveyors, saws, hoppers and other industrial containers. The finish formed on these materials for these as well as other products may be a single layer of fused composition or multiple layers of composition, in which the layer in direct contact with the substrate is called the primer layer for the overcoat fluoropolymer-containing layer(s). In all of these applications it is necessary for the layer in contact with the substrate to adhere to it, so that the non-stick finish provides this attribute in the particular service of the coated product.

Fluoropolymer finish compositions have preferably been prepared in the form of an aqueous dispersion of the fluoropolymer, and the aqueous dispersion has then been used to coat the substrate, followed by drying and baking to fuse the coating to form the layer adhered to the substrate. In addition to fluoropolymer, the dispersion has contained polymer binder in solution in the dispersion medium and pigment dispersed in the dispersion. In some cases, the dispersion also has inorganic film hardener dispersed therein, which provided durability, e.g. scratch resistance, to the non-stick coating.

It has been the practice in making these compositions to (a) obtain the fluoropolymer aqueous dispersion from the fluoropolymer manufacturer, (b) form the solution of polymer binder in water, which may also include organic solvent for the binder, which solvent is miscible with water, and (c) mill pigment in water which contains a surfactant, to form a mill base, and then blending the dispersion of (a), the solution of (b), and the mill base of (c) together to form the coating composition. This was the blending by techniques normal in the art referredto in U.S. Pat. No. 5,168,013 (Tannenbaum). When filler film hardener was used, this was simply added to the dispersion (a). U.S. Pat. No. 4,139,576 (Yoshimura et. al.) in Examples 1 and 5 discloses the separate milling of polymer binder and pigment and then blending these milled products with polytetrafluoroethylene. U.S. Pat. No. 4,087,394 (Concannon) discloses the mixing together of an aqueous dispersion of TFE/HFP copolymer, a black mill base, and an aqueous solution of binder (polyamide acid salt, also referred to as polyamic acid salt) in Example 1.

There remains file need to improve the durability of the fluoropolymer finish to its; substrate, especially with regard to adhesion of the finish to the substrate.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention involves the discovery of a process for preparing fluoropolymer aqueous dispersion finish composition which improves adhesion of the ultimate non-stick coating to its substrate. More specifically, the present invention involves the process comprising (i) intimately mixing of aqueous dispersion of pigment with aqueous solution of

polymer binder by co-grinding said dispersion and solution together and (ii) mixing the resultant co-ground dispersion/solution and aqueous dispersion of fluoropolymer with one another to form a finish coating composition.

The present invention also contemplates the process of forming a non-stick finish on a substrate, comprising applying the aforesaid finish coating composition to the substrate and baking the composition to form an adherent fluoropolymer containing layer on said substrate.

The present invention further contemplates the intimate mixing of polymer binder dissolved in organic solvent, pigment, and fluoropolymer in particulate form by co-grinding these ingredients together in said organic solvent, especially wherein the fluoropolymer is polytetrafluoroethylene micropowder, and the resultant organic solvent medium is especially useful for coil coating, i.e., coating of metal strip which is subsequently stamped into bakeware shapes. Such coating would usually by overcoated with a fluoropolymer-containing composition to form the release layer, with the first-mentioned layer serving as the primer thereafor, and of course both layers would be baked onto the substrate to form the non-stick finish.

DETAILED DESCRIPTION

Aqueous dispersions of fluoropolymer are commercially available from fluoropolymer manufacturers. The fluoropolymer is present in the dispersion in very small particle size, e.g. about 0.2 micrometer and, and the particles remain dispersed via a surfactant being present in the dispersion without causing coagulation. The stability of the dispersion is such that it can be stirred for the purpose of blending other ingredients into the dispersion. Examples of fluoropolymers include polytetrafluoroethylene (PTFE), which is not melt fabricable, and copolymers of tetrafluoroethylene (TFE) with at least on other monomer in a sufficient amount that makes the resultant copolymer melt-fabricable. Examples of PTFE include the homopolymer and modified PTFE, which contains a small amount of co monomer such as hexafluoropropylene (HFP) or perfluoro(alkyl vinyl) ether (PAVE), wherein the alkyl group contains from 1 to 5 carbon atoms. Examples of melt fabricable fluoropolymers include copolymers of TFE with one or more of perfluoroolefins, such as HFP, and PAVE, such as the copolymer of tetrafluoroethylene with perfluoro(propyl vinyl) ether (PFA). The fluoropolymer component: of the finish composition can consist of a single fluoropolymer or a mixture thereof in the aqueous dispersion. The mixture can be made by blending aqueous dispersions of individual fluoropolymers.

The PTFE described above will usually have a melt viscosity of at least 1×10^9 Pa.s. A lower melt viscosity PTFE is available, called PTFE micropowder, having a melt viscosity of 1×10^2 to 1×10^7 Pa.s, can also be used in the present invention. it can be obtained by aqueous dispersion polymerization, in which case it is in a form which is convenient for use in the aqueous dispersion embodiment of the present invention. Another method of obtaining the micropowder is irradiation of the higher melt viscosity PTFE. This micropowder is in convenient form for use in the organic solvent embodiment of the present invention. The solvent chosen may depend on the binder component used, so as preferably to be able to dissolve it.

The binder component is composed of polymer which is film-forming upon heating to fusion and is also thermally stable. This component is well known in primer applications for non-stick finishes, for adhering the fluoropolymer-containing primer layer to substrates and for film-forming within and as part of the primer layer. The fluoropolymer by

itself has little to no adhesion to a smooth substrate. The binder is generally non-fluorine containing and yet adheres to the fluoropolymer. Preferred binders are those that are soluble in water or a mixture of water and organic solvent for the binder, which solvent is miscible with water. This solubility aids in the blending of the binder with the fluorocarbon component in the aqueous dispersion form.

Examples of the binder component is polyamic acid salt which converts to polyamideimide upon baking of the composition to form the primer layer. This binder is preferred because in the fully imidized form obtained by baking the polyamic acid salt, this binder has a continuous service temperature in excess of 250° C. The polyamic acid salt is generally available as polyamic acid having an inherent viscosity of at least 0.1 as measured as a 0.5 wt% solution in N,N-dimethylacetamide at 30° C. It is dissolved in a coalescing agent such as N-methylpyrrolidone, and a viscosity-reducing agent, such as furfuryl alcohol and reacted with tertiary amine, preferably triethylamine, to form the salt, which is soluble in water, as described in greater detail in U.S. Pat. No. 4,014,834 (Concannon).

Another example of the binder component is polyethersulfone, which can have sparing water solubility but which can be dissolved in an organic solvent such as N-methylpyrrolidone which is miscible with water, with the resultant solution being uniformly blendable with the fluoropolymer aqueous dispersion. Polyethersulfones are amorphous thermoplastic polymers with a glass transition temperature of about 230° C. and a sustained service temperature of about 170° C. to 190° C.

In the embodiment of the present invention using an organic solvent, the polymer binder need not be soluble in water but is preferably soluble in the organic solvent. For polyamic acid, and polyethersulfone, the solvent N-methylpyrrolidone is among the solvents that can be used. Other polymer binders such as polyetheretherketone and polyphenylene sulfide may used as dispersed particle in the organic solvent.

For simplicity, only one binder need be used to form the binder component of the composition of the present invention.

The proportion of fluoropolymer and binder in compositions of the present invention is preferably in the weight ratio of 0.8 to 1.5:1. The weight ratios of fluoropolymer to binder disclosed herein are based on the weight of these components in the primer layer formed by baking the composition after application to its substrate. The baking drives off the volatile materials present in the coating composition, including the salt moiety of the polyamic acid salt as the imide bond are formed during baking. For convenience, the weight of binder, when it is polyamic acid salt which is converted to polyamideimide by the baking step, can be taken as the weight of polyamic acid in the starting composition, whereby the weight ratio of fluoropolymer to binder can be determined from the amount of fluoropolymer and binder in the starting composition. When the composition of the invention is in the preferred aqueous dispersion form, these components will will constitute about 5 to 50 wt% of the total dispersion.

In accordance with the aqueous dispersion embodiment of the present invention, the solution of binder and the water medium containing the pigment and surfactant are added one to the other, either prior to the milling of the pigment or during the pigment milling operation. In any event, the co-grinding of the binder solution with the pigment reduces the particle size of the pigment, whether by deagglomeration

of pigment particles or size reduction of deagglomerated particles, while achieving an intimate mixture with the binder in solution by virtue of the grinding action in the presence of the dissolved polymer binder. The milling (co-grinding) after addition of the binder solution is effective with respect to the particular milling equipment used and the time of co-grinding, to obtain an appreciable improvement at least in adhesion to the substrate of the baked layer ultimately obtained from the co-ground dispersion. In the case of PES binder, wherein this material is only sparingly soluble, whereby a portion of the binder may be present as particles, the binder is also co-ground with the pigment. Thus, the expression "co-grinding" as used herein is used to mean milling of the pigment in the presence of binder, which may be entirely or partially dissolved and wherein the particle size of the pigment is reduced.

If inorganic filler film hardener is desired for particular compositions to make the layer harder, i.e. more durable by virtue of improved scratch resistance, then the film hardener is also added to the pigment milling operation. Since the film hardener is water insoluble, it will be co-ground, i.e. particles reduced in size along with the pigment. The filler nature of the film hardener means that it has a particle size usually within the range of one to 100 micrometers, but in the course of co-grinding the particle size will generally be reduced to less than 20 micrometers and usually within the range of 2 to 10 micrometers. As in the case of the pigment, the main purpose of co-grinding of the film hardener with the binder is to achieve an intimate mixture with the binder as in the case of the pigment. Examples of film hardener include the silicate compounds, such as metal silicate, e.g. aluminum silicate, and metal oxides, such as titanium dioxide and aluminum oxide. When titanium dioxide is used as the film hardener, the amount used is generally several time greater than would be used for coloring the layer formed from the composition.

Co-grinding of the film hardener with the polymer binder solution unexpectedly improves the durability of the layer or non-stick coating containing it, as compared with the same layer composition prepared by separate grinding of these components.

The co-ground aqueous dispersion of pigment, binder, and film hardener, if any, is then blended with the aqueous dispersion of fluoropolymer in the proportions desired to produce the aqueous dispersion finish composition desired. The apparatus used for the milling operation and subsequent blending with the aqueous dispersion of fluoropolymer can be conventional. The mixing action used to blend the dispersions together is short of causing the fluoropolymer dispersion to coagulate. Under this condition, the finish composition is obtained in aqueous dispersion form.

The solids concentration of the finish dispersion can vary widely but will generally be from 10 to 75 wt%. The proportion of fluoropolymer to binder can also vary widely, e.g., from 0.5 to 6:1, although a preferred weight ratio is 0.5 to 2.0:1. The proportion of pigment will depend on the particular pigment and intensity of color desired. If film hardener is present, its proportion will be that which is effective to increase the durability of the layer formed from the composition. Generally, more than 5 wt% will be required, based on the weight of the composition after baking (all volatiles such as water, solvent, surfactant, viscosity control and leveling agent, are driven off), and more than 10 wt% is preferred. Generally no more than 30 wt% can be accommodated by the layer formed from the finish composition, before other properties deteriorate.

The aqueous finish dispersion of the present invention can be applied to the substrates to make products such as have been made with non-stick finishes prior to the present invention, such as mentioned hereinbefore. The application can be by conventional technique and equipment, such as spraying or roller coating depending on the particular product (substrate) involved and its shape. The application can produce a one-coat non-stick finish or the primer layer of a multiple layer finish, in which the primer layer is overcoated with one or more additional fluoropolymer-containing layers, which in the latter case are commonly called midcoat and topcoat, each having a particular composition designed to produce particular performance and/or appearance effects.

In any event, the effect of the co-grinding to produce the more intimate mixture of binder at least with the pigment improves the adhesion of the layer to the substrate resulting from baking the composition applied to the substrate to fuse the layer to itself and the substrate. This improvement is obtained in comparison with applying the same composition to the same substrate by the composition having been made by milling the pigment and film hardener, if present, separate from the binder solution and merely blending the resultant dispersion and binder solution together.

The composition can also contain adhesion promoter such as colloidal silica and/or phosphate compound, such as metal phosphate, examples of which are Zn, Mn, or Fe phosphate.

The temperature of baking will depend on the particular fluoropolymer present and the time of baking. For PTFE as the fluoropolymer component, a baking temperature of 800° F. (427° C.) which rises to 825° F. (440° C.) in five minutes is preferred. For melt fabricable fluoropolymer, a baking temperature of 780° F. (415° C.) which rises to 800° F. (427° C.) in three minutes is preferred. The thickness of the layer from the composition made using co-grinding will generally be from 5 to 20 micrometers, and overcoat layer(s) will generally be from 10 to 20 micrometers.

The improvement described above with respect to aqueous dispersion compositions, in which the co-ground aqueous dispersion is added to the fluoropolymer aqueous dispersion can be obtained when an organic liquid is used as the coating medium in place of water. Coil coating of metal strip with fluoropolymer primer is presently done using an organic solvent carrier for the fluoropolymer, which is present in the carrier as particles, notably PTFE micropowder. In accordance with this embodiment of the present invention, the fluoropolymer, pigment, polymer binder, and film hardener are all co-ground together with surfactant to form a dispersion of the solid ingredients in the organic solvent medium and to obtain the improved adhesion described above. Adhesion promoter can also be included in this co-grinding step. In this embodiment, when an fluoropolymer containing overcoat is used in aqueous dispersion form, the organic-solvent composition formed layer is dried so that all water-incompatible solvent is removed prior to applying the overcoat, otherwise successive coats can be applied when the preceding layer is preferably dried to the touch.

By way of example, the following composition was prepared as an aqueous dispersion in accordance with the present invention:

	Weight Percent
black pigment	2.025
ultramarine blue pigment	1.408
Ludox ® colloidal silica	0.909
PTFE (solids in aqueous disp.)	4.170
polyamic acid	4.195
aluminum silicate	3.323
ferric phosphate	0.820
Tamol ® SN surfactant	0.284
distilled water	72.344
triethanolamine	0.069
Triton ® X-100 surfactant	0.715
diethylethyl alcohol amine	0.592
triethyl amine	1.184
furfuryl alcohol	3.537
N-methylpyrrolidone	4.330

The aqueous dispersion was made by preparing a solution of the polyamic acid salt in n-methyl pyrrolidone/furfuryl alcohol by reacting polyamic acid salt with triethyl amine in this medium in accordance with U.S. Pat. No. 4,014,834, co-grinding this binder-containing medium with the pigment, aluminum silicate, and the Tamol® SN surfactant contained in water, using a Netzch® mill under the following conditions: 80% load of glass balls, pump rate of 90 rpm, agitator shaft speed 840 rpm, and dispersion throughput of 30 gal/hr (0.0038 m^3/hr). The resultant aqueous dispersion was then blended with the aqueous dispersion of PTFE and the remaining ingredients and the colloidal silica until uniformly dispersed in a mixing tank having an agitator blade operating at 70 rpm.

The resultant finish composition was sprayed onto a smooth, clean glass surface (fry pan) to form a wet primer layer. A midcoat and topcoat were also sprayed onto the primer layer after such layer had been dried to touch. The midcoat had the composition which was essentially the same as set forth in Table 2 of U.S. Pat. No. 5,240,775, except that the 40.704 wt% of PTFE was a blend of 85 wt% PTFE with 15 wt% PFA. The topcoat composition was essentially the same as the topcoat composition set forth in the Table bridging cols. 2 and 3 of U.S. Pat. No. 5250,356, except that the 71.5 wt% PTFE was a blend of 95 wt% PTFE and 5 wt% PFA.

The coated substrate was baked at a temperature of 800° F. (427° C.) rising to 825° F. (440° C.) for 3 minutes.

The durability (adhesion and scratch resistance) resulting from the practice of the present invention is shown by the "tiger paw" abuse test wherein the coated substrate (fry pan) is continuously scratched with multiple ball point pen tips (3) which are held by a weighted holder (400g) which rotates the pen tips against and around the coated fry pan surface. To accelerate the failure of the entire thickness of the coating, i.e. the rotation of the pen tips produces a continuous annular path penetrating the entire thickness of the coating to reach the substrate, the fry pan is heated at 205° C. during this scratch test, and the time to failure is recorded. The longer the time to failure, the better the durability of the non-stick coating. The time to failure using co-grinding to make the primer layer ranged from 90 to 135 minutes for a wide variety of substrates (aluminum, cold rolled steel, cast iron, enamel, glass, and lightly etched pyroceram), while when separate milling was used, the time to failure was 45 to 60 minutes and less. Separate milling means that the

94

94

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

2020

Abogada
LUZ HELENA ADARVE GOMEZ
Apoderada

ASUNTO

Radicación 05-127712
Trámite 002
Evento 001
Actuación 430
Oficio
Folios 012

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Vía Nacional ☐

Vía PCT (Fase nacional) ☒ Cap I ☐ Cap II ☐

No. Sol. Internacional PCT/US2004/017123
Fecha de Presentación Internal 4 de junio de 2004

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. **Documentos estudiados**

1.1. Descripción: Folios 1 a 28
1.2. Reivindicaciones: Folios 29 a 31
1.3. Fecha de prioridad: 6 de junio de 2003, US No. 60/476,427

2. **Objeto de la Invención**

- El Título de la solicitud es "REVESTIMIENTO EN POLVO NO-ADHERENTE" (Folio 1).
- El presente invento se relaciona con un proceso para revestir un substrato con un revestimiento no-adherente.

En la Reivindicación independiente 1 se plantea un proceso para revestir un substrato con un revestimiento que comprende un fluoropolímero, dicho proceso comprende los pasos secuenciales de

i. Preparar una mezcla sólida con uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos térmicamente estables a temperaturas de más de 400°C;
ii. Mezclar la función y extraer dicha mezcla sólida a temperaturas de entre 250°C a 400°C para lograr la homogeneización;
iii. Someter la extracción a medios mecánicos para obtener un polvo de hasta 100 micrones de tamaño promedio;
iv. Aplicar dicho polvo en un substrato; y
v. Calentar dicho substrato a temperaturas suficientes para hacer que dicho polvo se vuelva lo suficientemente fluido para revestir dicho substrato.

- El proceso del presente invento busca obtener un substrato revestido con características mejoradas de emisión a largo plazo debido a la presencia de altos niveles de fluoropolímeros en la superficie del revestimiento.

  En la descripción de la solicitud se afirma que las composiciones que incluyen resinas acrílicas para estabilizar el revestimiento o como agente de promoción de fluidez no son adecuadas para revestimientos no-adherentes para utensilios de cocina. De otra parte, se afirma que las formulaciones que incluyen resinas de silicona aunque tienen buena resistencia al calor, sus propiedades de emisión son limitadas a largo plazo. Finalmente, se menciona un problema con el contenido de solventes orgánicos de los revestimientos.

- El objeto de la invención definido se catalogó como **C09D 127/012**, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente

3.1. Descripción (artículo 28 D 486)

- La descripción contiene cantidades expresadas en el sistema inglés, como por ejemplo grados Fahrenheit. Se recomienda realizar la conversión al Sistema Internacional de Unidades.

- En conclusión, el capítulo descriptivo no cumpliría con el requisito de claridad requerido de acuerdo con el artículo 28 de la Decisión 486.

3.2. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- En la reivindicación independiente **1** se encuentran expresiones indefinidas tales como "...una mezcla sólida con **uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos**...", "calentar dicho substrato a **temperaturas suficientes**..." (Negrita Personal).

  Dado que las expresiones resaltadas en negrilla son tan amplias que no permiten definir exactamente la invención, se recomienda reemplazarlas por la información técnica que corresponde a qué tipo de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos se refiere y a qué temperaturas se calienta el substrato.

- En la descripción de la solicitud en estudio el señor solicitante reconoce lo siguiente: *"Existe un número de publicaciones sobre el arte previo que dan a conocer una aleación fundida de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos, extrayendo una mezcla, formando un polvo de la extracción y aplicando el polvo a un sustrato como revestimiento"* (Folio 17, párrafo 3). No obstante, en

i. Preparar una mezcla sólida con uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos térmicamente estables a temperaturas de más de 250° C;

ii. Mezclar la mezcla y extraer dicha mezcla sólida a temperaturas de entre 250°C a 400°C, a fin de formar la micropartícula;

iii. Someter la extracción a presión reducida para obtener un polvo de masa 100 micrones de tamaño promedio;

iv. Aplicar dicho polvo en un substrato; y

v. Calentar dicho substrato a temperaturas elevadas para hacer que dicho polvo se vuelva lo suficientemente fluido para revestir dicho substrato.

- El proceso del presente invento, que se obtener un substrato revestido con características mejoradas de adhesión a largo plazo debido a la presencia de altos niveles de fluoropolímeros en la superficie del revestimiento.

En la descripción de la solicitud se afirma que las composiciones que incluyen resinas sólidas para estabilizar el revestimiento o como aglomerante, que fluidez no son adecuadas para revestimientos pulverizados para utensilios de cocina. De otra parte, se afirma que las formulaciones que incluyen resinas de silicona ayudan a lograr buena resistencia al calor, sus propiedades de adhesión son limitadas a largo plazo. Finalmente, se menciona un problema con el contenido de solventes orgánicos de los revestimientos.

- El objeto de la invención definido se catalogó como C09D 127/12, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente

3.1. Descripción (artículo 28 D 486)

- La descripción contiene cantidad de expresadas en el sistema inglés, como por ejemplo pulgadas. Se recomienda realizar la conversión al Sistema Internacional de Unidades.

- En conclusión, el artículo descriptivo no concuerda con el requisito de claridad requerido de acuerdo con el artículo 28 de la Decisión 486.

3.2. Reivindicaciones (artículo 30 D486)

- En la reivindicación independiente 1 se encuentran expresiones indefinidas tales como "... una mezcla sólida con uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos ...", "calentar dicho substrato a temperaturas suficientes ..." (Reivindicación 5).

Dado que las expresiones resaltadas en negrilla son tan amplias que no permiten delimitar exactamente la invención, se recomienda reemplazar por lo menos con técnica que corresponde a qué tipo de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos se refiere y a qué temperaturas se calienta el substrato.

- En la descripción de la solicitud en estudio el señor solicitante reconoce lo siguiente: "Existe un número de publicaciones sobre el arte previo que dan a conocer una disposición mezcla de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos, revistiendo una superficie formando un polvo de la extrusión y aplicando el polvo a un sustrato en una manera convencional" (Folio 17, párrafo 3). No obstante, en

la reivindicación independiente **1** de la solicitud en estudio también se plantea que el proceso implica preparar una mezcla de fluoropolímeros y polímeros termoplásticos, mezclar la fundición, extraer la mezcla, formar un polvo, aplicar el polvo en el substrato y calentar el substrato para fundir el polvo y producir el revestimiento.

Lo anterior muestra que la reivindicación independiente **1**, la cual encierra el objeto de la patentabilidad de la invención, está planteada de una forma demasiado general de forma que es muy cercana a lo conocido en el arte previo, teniendo en cuenta lo expresado en la descripción. Por lo tanto, se recomienda que la reivindicación independiente **1** incluya el aporte técnico que realiza el inventor.

Para lograr lo anterior, el señor solicitante debe analizar si el aporte técnico está en el proceso o en la formulación para el revestimiento del substrato. Si aún está en el proceso, se recomienda que el capítulo reivindicatorio tenga la formalidad de preámbulo y parte caracterizante diferenciados por la expresión "caracterizado por" de modo que el preámbulo defina el campo de la invención y los elementos que ya son conocidos en el arte, de otro lado, la parte caracterizante debería contener los elementos técnicos y características que corresponden al aporte que realiza el señor solicitante con su invención.

Si el aporte técnico está en la formulación para el revestimiento del substrato y no en el proceso, el señor solicitante debería plantear el preámbulo en la categoría de producto, es decir, como una composición para revestir un substrato... y también emplear la formalidad de preámbulo y parte caracterizante como se mencionó en el párrafo anterior.

- En la reivindicación dependiente **10** se menciona que "dichos fluoropolímeros se seleccionan de un grupo que consisten de **perfluouoalkoxy**, etil propileno fluorinado..." (Negrita Personal). Sin embargo, dicha expresión resaltada en negrilla no es comprensible y se recomienda rectificar.

- En la reivindicación **12** incluye un intervalo precedido por la expresión "aproximadamente" que se recomienda eliminar para mejorar la especificación de la invención.

- En conclusión, las reivindicaciones 1 y 10 no cumplirían con el requisito de claridad y definición de la invención de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es:

  Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: **6 de junio de 2003**

- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes:

la reivindicación independiente 1 de la solicitud en estudio también es válida que el proceso implica preparar una mezcla de fluoropolímeros y polímeros fluorosilícicos, mezclar la fluoración, extraer la mezcla, formar un polvo, aplicar el polvo en el substrato, calentar el substrato para fundir el polvo y producir el revestimiento.

Lo anterior muestra que la reivindicación independiente 1, la cual enciera el objeto de la patentabilidad de la invención, está plasmada de una forma demasiado general, de forma que es muy cercana a lo conocido en el arte previo, teniendo en cuenta lo expresado en la descripción. Por lo tanto, se recomienda que la reivindicación independiente 1 incluya el aporte técnico que realiza el invento.

Para lograr lo anterior, el señor solicitante debe analizar si el aporte técnico está en el proceso o en la formulación para el revestimiento del substrato. Si aun está en el proceso, se recomienda que el capítulo reivindicatorio tenga la forma adecuada de presentarlo y parte de nuevamente diferenciadas por la expresión "caracterizado por" de modo que el preambulo defina el campo de la invención y los elementos que ya son conocidos en el arte, de otro lado, la parte característica debería contener los elementos técnicos y características que corresponden al aporte que realiza el señor solicitante con su invención.

Si el aporte técnico está en la formulación para el revestimiento del substrato y no en el proceso, el señor solicitante debería plantear el preambulo en la categoría de producto, es decir como una composición para revestir un substrato, y también emplear la formalidad de preambulo y parte característica como se mencionó en el párrafo anterior.

- En la reivindicación dependiente 2 se menciona que "dichos fluoropolímeros se seleccionan de un grupo que consiste en de perfluoroetileno y propileno fluorado..." (Negrita Fernanda). Sin embargo, dicha expresión resaltada en negrita no es comprensible y se recomienda redactar.

- En la reivindicación "12 incluye un intervalo precedido por la expresión "aproximadamente" que se recomienda eliminar para mejorar la especificación de la invención.

- En conclusión, las reivindicaciones 1 y 10 no cumplirían con el requisito de claridad y definición de la invención de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la Técnica es:

Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: 6 de junio de 2003

- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US4421795	METHOD OF APPLYING A COATING OF POLYARYLENE SULPHIDE TO A COOKING UTENSIL	20 de diciembre de 1983
D2	US5478651	"PROCESS FOR MAKING FLUOROPOLYMER FINISH COMPOSITION"	26 de diciembre de 1995

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D 486)

5.1 Nivel Inventivo (artículo 18 D 486)

- El Técnico

  El técnico de nivel medio versado en la materia encargado de resolver el problema técnico puede ser un ingeniero químico que labore con recubrimientos poliméricos y que atiende a planes de mejoramiento continuo normalmente formulados por las empresas.

- El Problema Técnico

  El problema técnico que se espera solucionar va más encaminado a la formulación química del recubrimiento no-adherente. Un técnico de nivel medio versado en la materia conoce la importancia de mejorar la formulación para obtener propiedades mejoradas de no-adhesión del recubrimiento, por lo tanto, dicho problema conocido motivaría a un técnico a continuar mejoramientos en este campo.

- Respecto al Estado de la Técnica:

  En el documento **US4421795** (D1) se divulga la existencia de un método para aplicar un recubrimiento a utensilios de cocina en la cual una mezcla íntima de un poliarilen sulfuro con un aril éster de un aril alcohol es aplicado a la superficie del utensilio y subsecuentemente calentado para evaporar el éster y curar el recubrimiento. La mezcla puede ser una mezcla de polvo seco, una mezcla húmeda de polvo, una pasta, una suspensión, una solución líquida o una solución sólida.

  En D1 se explica que la fase resina puede incluir politetrafluoroetileno, poliimidas y polisulfonas además de pigmentos, rellenadores, estabilizantes, ayudas de recubrimiento y bases para mejorar la unión (Columna 1, línea 64 – Columna 2, línea 4).

  Los poliarilen sulfuros tienen puntos de fusión en el rango de 280ºC a 300ºC (Columna 3, líneas 26 y 27). (Columna 6, líneas 18 – 32).

  En la composición que incluye PPS en forma particulada, el tamaño de partícula puede estar en el rango de 10 – 200 micrones (Columna 3, líneas 37 – 39).

  Varios métodos pueden ser empleados en aplicar la mezcla antes del curado. En el caso de una mezcla de polvo seco, ésta se puede aplicar por dispersión electrostática (Columna 4, líneas 37 – 40).

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US4421795	METHOD OF APPLYING A COATING OF POLYARYLENE SULFIDE TO A COOKING UTENSIL	20 de diciembre de 1983
D2	US5475561	"PROCESS FOR MAKING FLUOROPOLYMER FINISH COMPOSITION"	28 de diciembre de 1995

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D 486)

5.1 Nivel inventivo (artículo 18 D 486)

- El Técnico

El técnico de nivel medio versado en la materia encargado de resolver el problema técnico puede ser un ingeniero químico que labore con recubrimientos poliméricos y que atienda a planes de mejoramiento continuo normalmente formulados por las empresas.

- El Problema Técnico

El problema técnico que es resuelto actualmente ya más encaminado a la formulación química del recubrimiento no-adherente. Un técnico de nivel medio versado en la materia conoce la importancia de mejorar la formulación para obtener propiedades mejoradas de no-adhesión del recubrimiento, por lo tanto, dicho problema conocido motivará a un técnico a continuar mejorando en este campo.

- Respecto al Estado de la Técnica.

En el documento US4421795 (D1) se divulga la existencia de un método para aplicar un recubrimiento a utensilios de cocina en la cual una mezcla íntima de un polímero sulfuro con un anti-adherente de un alcohol es aplicado a la superficie del utensilio y subsecuentemente calentado para evaporar el agua y curar el recubrimiento. La mezcla puede ser una mezcla de polvo seco, una mezcla humedecida de polvo, una pasta, una suspensión, una solución líquida o una solución sólida.

En D1 se evidencia que la fase sólida puede incluir pigmentos, rellenadores, polímeros y modificadores además de pigmentos, rellenadores, estabilizantes, ayudas de recubrimiento y bases para mejorar la unión (Columna 1, líneas 64 – Columna 2-líneas 4).

Los polímeros sólidos tienen puntos de fusión en el rango de 280°C a 300°C (Columna 3, líneas 20 y 27), (Columna 6, líneas 18 – 32).

En la composición que incluye PPS en forma partículada, el tamaño de partícula puede estar en el rango de 10 – 200 micrones (Columna 3, líneas 37 – 39).

Varios métodos pueden ser empleados en aplicar la mezcla antes del curado. En el caso de una mezcla de polvo seco, esta se puede aplicar por dispersión electrostática (Columna 4, líneas 3 – 40).

En el ejemplo 8 de D1 se mezcla íntimamente en una mezcladora de alta velocidad: 55% de polifenilen sulfuro, 15% de politetrafluoroetileno, 20% de difenilsulfona, 9% de difenil ftalato y 1% de hidróxido de calcio. La mezcla fue dispersada de forma electrostática sobre un sustrato y fue calentado entre 300°C y 310°C por cinco minutos y luego elevada la temperatura hasta 370°C y 380°C por quince minutos obteniéndose un recubrimiento de polifenilen sulfuro y politetrafluoroetileno (Columna 6, líneas 18 – 32).

En el documento **US5478651** (D2) se divulga la existencia de un proceso para elaborar un recubrimiento no-adherente de fluoropolímero sobre un substrato tal como una herramienta de cocina o de horneado. Se mejora la adhesión por comolienda de por lo menos un componente de unión con un componente pigmento.

En D2 enseña que las capas de fluoropolímero comprende PTFE con otros copolímeros o comonómeros (TFE, HFP, PFA, etc.) y en las cuales se incluyen rellenadores inorgánicos como alúmina, titania, etc., y tienen tamaños de partícula entre 1 y 100 micrones, preferiblemente 2 y 10 micrones como resultado de procesos de molienda (Columna 4, líneas 17 – 37) para mejorar las propiedades mecánicas de la capa polimérica no-adherente.

- La Solución Técnica

<u>Un proceso para revestir un substrato con un revestimiento que contiene un fluoropolímero</u> (Reivindicaciones 1 a 16)

De acuerdo con las reivindicaciones de la solicitud, particularmente con la reivindicación independiente **1** se entiende que el principio técnico sobre el cual se fundamenta la propuesta es que el proceso consista en los pasos de i) preparar una mezcla sólida con uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos térmicamente estables a temperaturas de más de 400°C; ii) mezclar la fundición y extraer dicha mezcla sólida a temperaturas de entre 250°C y 400°C para lograr la homogeneización; iii) someter la extracción a medios mecánicos para obtener un polvo de hasta 100 micrones de tamaño promedio; iv) aplicar dicho polvo en un substrato y v) calentar dicho substrato a temperaturas suficientes para hacer que dicho polvo se vuelva lo suficientemente fluido para revestir dicho substrato.

No obstante, al realizar el análisis del estado de la técnica se encontró que D1 es un documento próximo que enseña un proceso para revestir un substrato con una formulación de proporciones en peso equivalentes a las de la solicitud, que contiene un fluoropolímero (PTFE) y un polímero termoplástico como el Poliaril sulfuro (PPS), donde dicha formulación puede ser una mezcla sólida que puede ser fundida para homogenización, que puede convertirse en polvos con tamaños de partícula entre 10 y 200 micrones, que pueden aplicarse sobre un substrato por medio de dispersión electrostática y que puede curarse sobre el substrato por medio de calentamiento (Resumen; Columna 1, línea 64 – Columna 2, línea 4; Columna 3, líneas 26 y 27; Columna 3, líneas 37 – 39; Columna 4, líneas 37 – 40).

Una diferencia encontrada entre la solicitud en estudio y D1 es que éste último documento no explicita que la fundición se haga entre 250°C y 400°C. No obstante, en D1 sí se menciona que los poliarilen sulfuros preferidos tienen un punto de fusión entre 280 y 300°C, lo cual hace implícita la fusión y extracción en el rango de temperaturas de la solicitud en estudio.

En el ejemplo 8 de D1, se mezcla íntimamente en una amasadora de alta velocidad, 55% de polietilen sulfuro, 15% de politetrafluoretileno, 20% de difenilsulfona, 5% de difenil fenolato y 1% de hidróxido de calcio. La mezcla fue dispersada de forma electrostática sobre un sustrato y fue sinterizado entre 300°C y 310°C por cinco minutos y luego elevada a temperaturas hasta 370°C y 380°C por quince minutos adicionales para un recubrimiento de polietilen sulfuro y politetrafluoretileno (Columna 8, líneas 16 – 32).

En el documento US5427858 (D2) se devela la existencia de un proceso para elaborar un recubrimiento no adherente de fluoropolímero sobre un substrato tal como una herramienta de cocina o de horneado. Se prepara la dispersión por combinación de por lo menos un componente de unión con un componente pigmento.

En D2 se indica que las capas de fluoropolímero comprende PTFE con otros copolímeros fluoroméricos (TFE, HFP, PFA, etc.) y en las cuales se incluyen rellenadores inorgánicos como alúmina, titania, etc., y tienen tamaños de partícula entre 1 y 100 micrones, preferiblemente 2 y 10 micrones, como resultado de promedios de molde (Columna 4, líneas 17 – 27) para mejorar las propiedades mecánicas de la capa, pulimentos no adherentes.

- La Solución Técnica

Un proceso para revestir un substrato con un revestimiento que contiene un fluoropolímero (Reivindicación 1 – 16)

De acuerdo con las reivindicaciones de la solicitud, particularmente con la reivindicación independiente 1 se establece que el principio técnico sobre el cual se fundamenta la presente es que el proceso consiste en los pasos de: i) proporcionar una mezcla sólida con uno o más fluoropolímeros y uno o más polímeros termoplásticos termoestables a temperaturas de más de 400°C, ii) mezclar la mezcla y extraer dicha mezcla sólida a temperaturas de entre 20°C y 400°C para lograr la homogeneización, iii) someter la extrusión a mezcla mecánica para obtener un polvo de hasta 100 micrones de tamaño promedio, iv) aplicar dicho polvo en un substrato y v) calentar dicho substrato a temperaturas suficientes para hacer que dicho polvo se vuelva lo suficientemente fluido para mojar dicho substrato.

No obstante, al realizar el análisis del estado de la técnica se concluye que D1 es un documento próximo que enseña un proceso para revestir un substrato con una formulación de propósitos en base equivalentes a las de la solicitud que contiene un fluoropolímero (PTFE) y un polímero termoplástico como el Polímero sulfúrico (PPS), donde dicha formulación puede ser una mezcla sólida que puede ser fundida para homogeneización, que puede ser aplicada en polvos con tamaños de partícula entre 10 y 200 micrones, que pueden aplicarse sobre un substrato por medio de dispersión electrostática y que puede curarse sobre el substrato por medio de calentamiento (ver Columna 1, líneas 64 – Columna 2, líneas 4, Columna 3, líneas 20 y 27, Columna 3, líneas 27 – 33, Columna 4, líneas 37 – 40).

La diferencia encontrada entre la solicitud en estudio y D1 es que este último documento no establece que la fusión se lleve entre 250°C y 400°C. No obstante, en D1 se menciona que los polímeros sulfúricos preferidos tienen un punto de fusión entre 280 y 300°C, lo cual hace implícita la fusión y extrusión en el rango de temperaturas de la solicitud en estudio.

Por otro lado, en D1 se sugiere un intervalo de tamaño de partículas sólidas entre 10 y 200 micrones mientras que en la solicitud es de hasta 100 micrones. Al comparar se observa que los intervalos se encuentran traslapados en el intervalo de 10 a 100 micrones, por ello, si un técnico de nivel medio versado en la materia tuviera acceso a D1 podría desarrollar un diseño de experimentos rutinario ensayando diferentes tamaños de partículas de la mezcla para encontrar la formulación que tenga mejor desempeño.

Dado lo anterior, se puede concluir que un técnico de nivel medio versado en la materia con acceso a D1 podría derivar un proceso equivalente al de la solicitud en estudio. Por lo tanto, el proceso propuesto no poseería nivel inventivo y no cumpliría con el requisito del artículo 18 de la Decisión 486.

La Oficina desea añadir algunos comentarios sobre la formulación que contiene fluoropolímeros, pues D2 sugiere que las capas de fluoropolímero pueden comprender PTFE con otros copolímeros o comonómeros (TFE, HFP, PFA, etc.) y en las cuales se incluyen rellenadores inorgánicos como alúmina, titania, etc., y tienen tamaños de partícula entre 1 y 100 micrones, preferiblemente 2 y 10 micrones como resultado de procesos de molienda (Columna 4, líneas 17 – 37) para mejorar las propiedades mecánicas de la capa polimérica no-adherente. Por lo tanto, si un técnico de nivel medio versado en la materia tuviera acceso a D1 y D2 podría verse motivado a desarrollar ensayos de rutina para obtener formulaciones que contengan PTFE con otros copolímeros o comonómeros (TFE, HFP, PFA, etc.) y rellenadores orgánicos como alúmina de 2 a 10 micrones de tamaño de partícula para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento polimérico.

6. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US4421795	1 – 5; 9, 10, 12 – 16	Nivel Inventivo
D2	US5478651		

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de **60 días** contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. **En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.**

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 27 SEP 2013

CONCEPTO TÉCNICO	EXAMINADOR TÉCNICO
No. 2811	Código No. 202042

Por otro lado, en D1 se advierte un intervalo de tamaño de partículas sólidas entre 10 y 200 micrones mientras que en la solicitud es de hasta 100 micrones. Al comparar se observa que los intervalos se superponen, aparecen en el intervalo de 10 a 100 micrones, pero sin tecnico de nivel inventivo variado en la materia invoca acceso a D1 pudiendo desarrollar un experimentos rutinario encontrando diferentes tamaños de partículas de manera para encontrar la formulación que tenga mejor desempeño.

Dado lo anterior, se puede concluir que un técnico de nivel medio versado en la materia con acceso a D1 podría definir un proceso equivalente al de la solicitud en estudio. Por lo tanto, el proceso reivindicado no posee nivel inventivo y no cumplida con el requisito del artículo 16 de la Decisión 486.

La Oficina desea añadir algunos comentarios sobre la formulación que contiene fluoropolímeros, pues D2 sugiere que las cargas de fluoropolímeros pueden comprender PTFE con otros copolímeros o compromomeros (TFE, HFP, PFA, etc.) y las cuales se incluyen rellenadores inorgánicos como alumina, titania, etc., y tienen tamaños de partícula entre 1 y 100 micrones, preferiblemente 2 y 10 micrones como resultado de procesos de molienda (Columna A, líneas 17 – 37) para mejorar las propiedades mecánicas de la cera polimérica no-adherente. Por lo tanto, al un técnico de nivel medio versado en la materia tuviera acceso a D1 y D2 podría verse motivado a desarrollar ensayos de rutina para obtener formulaciones que contengan PTFE con otros copolímeros o compromomeros (TFE, HFP, PFA, etc.) y rellenadores orgánicos como alumina de 2 a 10 micrones de tamaño de partícula para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento polimérico.

6. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US4427796	1 – 5; 9 y 10; 12 – 15	Nivel Inventivo
D2	US5427857		

En cumplimiento del artículo 42 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que deberá dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.

-ALIX CARMENZA CISNEROS DE VEYDEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha _____

CONCEPTO TÉCNICO No. 2811	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 222042