

**SUBCAPA POLIMÉRICA: FORMULACIÓN A BASE DE RESINAS CON
ELEVADAS PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS (PEEK, PES, PAI, PBI, ETC.)
PARA REFORZAR LA RESISTENCIA MECÁNICA, EN PARTICULAR AL
CALOR, DE LOS REVESTIMIENTOS FLUORADOS**

5

La invención aplica en el campo de los revestimientos antiadherentes para superficies de cocción de artículos culinarios y aparatos eléctricos de cocina.

Los productos culinarios recubiertos de PTFE (politetrafluoroetileno) son populares
10 en el mercado porque permiten una cocción que requiere poca o ninguna grasa
añadida y son de fácil mantenimiento. Sin embargo, una debilidad inherente de
estos recubrimientos es su baja resistencia mecánica, particularmente cuando están
calientes.

15 Para superar esto, se han propuesto numerosas soluciones técnicas que consisten
en reforzar el revestimiento con cargas duras o mediante la interposición de
subcapas duras de tipo inorgánico u orgánico.

En el caso de imprimaciones reforzadas con cargas duras orgánicas o inorgánicas, se
20 observan mejoras significativas en la resistencia a la abrasión, pero también se
observan impactos en el metal al cocinar alimentos como, por ejemplo, costillas de
cerdo o al utilizar espátulas metálicas.

En el caso de bases inorgánicas duras, como por ejemplo de esmalte o también de
25 óxidos metálicos, se mejora aún más la resistencia a la abrasión y se limita el
problema de los impactos, pero sin eliminarlo.

También se conocen subcapas de polímeros orgánicos. Estas subcapas en realidad permiten reducir considerablemente la apariencia de rayones o incluso eliminarlos. Por lo tanto, esta estrategia es muy interesante. Los polímeros utilizados muy a menudo son termoplásticos con una alta resistencia térmica y un alto punto de fusión, como por ejemplo poliariletercetona y en particular oxi-1,4 -fenilenfenilen-oxi-1,4-fenilen-carbonil-1,4-fenileno o PEEK o otros sulfuros de fenileno.

El polímero PEEK es interesante en artículos culinarios ya que tiene un punto de fusión alto (343°C) y una excelente estabilidad térmica en condiciones de uso a 260°C.

Para obtener una subcapa a partir de este tipo de polímero se pueden realizar las siguientes técnicas de recubrimiento: recubrimiento por pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por cortina, tampografía, serigrafía, proyección térmica, pulverización electrostática, chorro de tinta.

En la solicitud WO 2000/54895, se destaca el uso de una subcapa compuesta únicamente de PEEK (con tamaños de partículas comprendidos entre 5 µm y 100 µm, y con un d50 preferiblemente de 20 µm) depositada sobre un sustrato metálico, con una cobertura comprendida entre el 60%. A continuación, se recubre hasta el 95% de la superficie del artículo con un revestimiento antiadherente mono o multicapa, a base de resinas fluoradas y copolímeros fluorados. La subcapa de PEEK se deposita mediante tampografía o serigrafía, o mediante pulverización en forma de dispersión.

El espesor de esta capa de PEEK está comprendido entre 5 µm y 100 µm.

El inconveniente del procedimiento descrito es que requiere una doble cocción del revestimiento fluorado a base de PEEK. La primera cocción requiere una temperatura superior al punto de fusión del polímero que constituye la subcapa (es decir, entre 380 y 400°C para el PEEK) para permitir su adhesión al sustrato metálico.

5 A continuación, es necesario enfriar significativamente el artículo, lo que es muy costoso en tiempo y energía, pero esencial para poder aplicar las sucesivas capas fluoradas que se sinterizarán durante una segunda cocción a alta temperatura (> 420°C).

10 En la solicitud WO 2010/130954 se describe una subcapa dura que forma una red continua, depositada de forma discontinua sobre el fondo interior del artículo culinario. El material que constituye esta capa es una cerámica (mezcla de alúmina-titanio) o un metal o un polímero (PAI, PEI, PI, PES, PPS, PEK o PEEK). La superficie del artículo culinario cubierta por este material está comprendida entre 30% y 80% y
15 la dimensión entre las gotas depositadas está comprendida entre 2 µm y 50 µm. La superficie de esta capa dura tiene una rugosidad con un Ra de 2 µm a 12 µm, preferiblemente de 4 µm a 8 µm.

Este material se pulveriza mediante un método de pulverización a la llama en forma
20 de polvo con un tamaño de partícula preferiblemente comprendido entre 20 µm y 45 µm. Es necesario precalentar fuertemente el sustrato metálico antes de la deposición de los polvos mediante llama de pulverización por encima de 180°C.

Las capas fluoradas se depositan luego mediante recubrimiento por pulverización
25 una vez que la deposición se ha enfriado a temperatura ambiente. A continuación se realiza una única sinterización a 430°C.

En la patente FR 2871038 se menciona el uso de una subcapa de PEEK, con una resina de PAI y resinas fluoradas depositadas sobre un sustrato metálico luego recubierto con un revestimiento antiadherente en una o más capas y sin presencia de PEEK en estas capas superiores.

5

La subcapa está compuesta de una mezcla de PAI, PEEK y PTFE de manera que el PTFE está comprendido entre un 9 y un 15 %/p y la resina PAI está comprendido entre un 4 y un 5%/p.

- 10 En todos los casos, el nivel de PEEK en materia seca en la película fluorada final es del orden de 0,12% a 1,1%/p, preferiblemente de 0,12% a 0,9%/p.

El polvo de PEEK tiene un tamaño de partícula D50 de 5 a 35 μm .

- 15 En todos los casos, la primera capa de recubrimiento contiene resinas fluoradas.

Este recubrimiento líquido es depositado mediante pulverización. A continuación se depositan mediante pulverización las capas superiores de revestimientos fluorados que también contienen una o más imprimaciones. La sinterización de todas estas
20 capas se realiza en una única cocción de 400 a 420°C.

La desventaja de este método de aplicación es que el nivel de resina PEEK en la primera capa es muy bajo y no consigue unas prestaciones mecánicas suficientes para tener un revestimiento antirayaduras.

25

En la solicitud WO 00/054896 se menciona el uso de una subcapa de PEEK sin resina fluorada constituida por al menos un 50% en peso de polvo de PEEK, de

manera que la superficie recubierta de PEEK esté comprendida entre un 60% y un 95% de la superficie del artículo.

Esta imprimación que contiene al menos un 50% de PEEK, también puede contener
5 una mezcla con otras resinas termoestables puras o mixtas como sulfuro de polifenileno (PPS), polieterimida (PEI), poliimida (PI), polietercetona (PEK), polietersulfona (PES), poliamidaimida (PAI).

También puede contener cargas seleccionadas entre óxidos metálicos: sílice, mica
10 o cargas laminares. No incluye ninguna resina de flúor.

La primera cocción se realiza a una temperatura alta de al menos 260°C, preferiblemente mayor o igual a 340°C para fundir el PEEK.

15 El PEEK está en forma de polvo con un tamaño de partícula comprendido entre 4 µm y 80 µm, con un d50 preferiblemente de 20 µm. El espesor de esta subcapa está comprendido entre 5 µm y 100 µm.

Este recubrimiento líquido es depositado mediante pulverización. A continuación se
20 aplican mediante pulverización las capas superiores de barnices fluorados o incluso imprimaciones con acabados fluorados. La sinterización de todas estas capas se realiza en dos cocciones, una segunda cocción para sinterizar el revestimiento fluorado, entre 400°C y 420°C.

25 En la patente US 6.596.380 B1, se menciona un revestimiento fluorado antirayaduras cuya primera capa contiene al menos un 50% en peso de PEEK (preferiblemente entre un 60% y un 95%), mezclado con una resina polimérica termoestable como el PPS, PEI, PI, PAI y mezclas de los mismos y cargas tales como óxidos metálicos,

sílice, micas y en ausencia de cualquier resina fluorada. Esta primera capa tiene un espesor comprendido entre 5 y 100 μm .

El PEEK es un polvo con un tamaño de partícula de 4 μm a 80 μm con un d50 de
5 alrededor de 20 μm . Sin embargo, el método para obtener dicho recubrimiento implica necesariamente una doble cocción/sinterización entre 400 y 420°C.

DEFINICIONES

La expresión "artículo culinario", debe entenderse, en el sentido de la presente
10 invención, como un objeto destinado a cocinar. Los artículos culinarios en el sentido de la presente invención comprenden objetos destinados a ser calentados para cocinar o recalentar alimentos transportados por el elemento de cocción o contenidos en el elemento de cocción y aparatos eléctricos de cocina.

15 La expresión "objeto destinado a ser calentado para cocinar o recalentar los alimentos transportados por el elemento de cocción o contenidos en el elemento de cocción", debe entenderse, en el sentido de la presente invención, como un objeto que será calentado mediante un sistema calentador externo, como por ejemplo un elemento para cocinar, y que es capaz de transmitir la energía térmica
20 proporcionada por este sistema de calentamiento externo a un material o alimento en contacto con dicho objeto. Un objeto de este tipo puede ser en particular una sartén, una olla, una cacerola o una olla para fondue o raclette, un wok, una crepera, una cazuela, un molde culinario.

25 La expresión "aparato eléctrico de cocina", debe entenderse, en el sentido de la presente invención, como un objeto destinado a cocinar, configurado para producir calor.

La expresión "objeto configurado para producir calor", en el sentido de la presente invención, debe entenderse como un objeto calefactor que tiene su propio sistema de calefacción.

- 5 Un objeto de este tipo puede ser en particular una parrilla, una plancha, un recipiente para cocinar o hacer pan, una crepera eléctrica, una raclette eléctrica, un aparato para fondue eléctrico, una parrilla eléctrica, una plancha eléctrica, una cocina eléctrica, una máquina para hacer pan.

10 **RESUMEN DE LA INVENCION**

Esta invención describe la fabricación de un artículo culinario resistente a los rayones por frío y calor y al mismo tiempo que es un artículo antiadherente.

- Para superar todos estos problemas, los inventores han identificado una subcapa
15 de unión óptima.

La formulación de esta subcapa permite además un recubrimiento con un número limitado de capas y un único método de sinterización en condiciones estándar, lo que hace que el proceso sea industrializable sin inversión adicional.

20

A continuación se aplican las capas superiores fluoradas mediante pulverización, obteniendo una excelente liberación del recubrimiento. En las capas fluoradas también es posible la presencia de cargas de refuerzo (alúmina, carburo de silicio, etc.). El recubrimiento obtenido es producido con una única condición de sinterización
25 a 420-430°C. Se obtiene un excelente rendimiento antirrayas manteniendo el costo del revestimiento a precios industrialmente aceptables.

Este tipo de recubrimiento permite aumentar significativamente la resistencia al rayado del recubrimiento tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura (180°C), minimizando al mismo tiempo los costos del método y manteniendo excelentes propiedades de liberación y adhesión.

5

Un primer objeto de la invención se refiere a una subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico, caracterizada porque comprende:

- 10 a) entre 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo formado por poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliimidaz (PI), poliamidaimidas (PAI) y polibencimidazoles. (PBI), con una relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15:1,
- 15 b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poli(sulfuros de fenileno) (PPS) y polietersulfonas (PES),
- c) menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5 y 25% en peso,
- 20 d) entre 0 y 5% en peso del peso total de la subcapa de una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas,
- e) opcionalmente uno o más pigmentos.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un artículo culinario (1) que
25 comprende un soporte metálico (2) que tiene una cara interna (21) destinada a cocinar alimentos recubierta con una subcapa de unión (3) según la invención y luego una o más capas de un revestimiento antiadherente.

Un tercer objeto de la invención se refiere a un método para fabricar un artículo culinario (1) que comprende un soporte metálico (2) que tiene una cara interna (21) destinada a cocinar alimentos cubierta con una subcapa de unión (3) y luego una o más capas de un revestimiento antiadherente, caracterizado por los siguientes

5 pasos:

- i. Un paso de proporcionar un soporte metálico (2), que comprende dos caras opuestas,
- ii. Un paso de conformar dicho soporte (2) para darle la forma de una tapa (3), que comprende un fondo (211) y una pared lateral (212) que se eleva
10 desde el fondo (211), y así definir una cara cóncava interna (21) adaptada para recibir alimentos y una cara externa convexa (22), llevándose a cabo dicho paso ii) ya sea antes del paso iv) de producir la subcapa de unión (3), o después del paso v) de producir el revestimiento antiadherente,
- iii. Opcionalmente, se realiza un paso de tratar la cara interna (21) del
15 soporte (2), para obtener una cara interna tratada favoreciendo la adhesión de una subcapa (3) sobre el soporte (2)
- iv. Depositar, sobre la cara interna (21) del soporte (2), una o más capas continuas de la subcapa de amarre (3) que comprende
 - a) entre 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o
20 más polímeros seleccionados del grupo formado por poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliimidas (PI), poliamidaimidas (PAI) y polibencimidazoles. (PBI), con una relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15:1,
 - b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, en peso del peso
25 total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poli(sulfuros de fenileno) (PPS) y polietersulfonas (PES),

- c) menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5 y 25% en peso,
- d) opcionalmente una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas,
- 5 e) opcionalmente uno o más pigmentos,
- v. Depositar una o más capas de un revestimiento antiadherente a base de resinas fluorocarbonadas, preferiblemente dos capas, sobre dicha subcapa de unión (3) depositada en el paso (iv),
- caracterizado porque comprende en general sólo un único paso de sinterización (vi)
- 10 a $T^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C}$, después de la deposición de las diversas capas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es una subcapa de unión, un revestimiento antiadherente, un artículo culinario y un método para fabricar dicho

15 artículo que supera las desventajas del arte previo.

Un primer objeto de la invención se refiere a una subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico, caracterizada porque comprende:

- 20 a) entre 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo formado por poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliimidas (PI), poliamidaimidas (PAI) y polibencimidazoles (PBI), con una relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15:1,
- 25 b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en sulfuros de polifenileno (PPS) y polietersulfonas (PES),

- c) menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5 y 25% en peso,
- d) entre 0 y 5%, preferiblemente entre 0 y 4%, de manera particularmente preferida 0 a 3%, en peso del peso total de la subcapa de una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas,
- e) posiblemente uno o más pigmentos.

Ventajosamente, cuando los polímeros a) representan de 20 a 40% de la subcapa según la invención, la relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) está comprendida entre 6:1 y 12:1.

Ventajosamente, cuando los polímeros a) representan de 40 a 80% de la subcapa según la invención, la relación en peso de PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) está comprendida entre 12:1 y 15:1.

Ventajosamente, los polímeros b) representan de 25 a 40% en peso del peso total de la subcapa, preferiblemente de 25 a 35%.

La relación en peso entre los polímeros a) y los polímeros b) se sitúa ventajosamente entre 2:5 y 2:3, preferiblemente entre 1:2 y 1:3.

En una modalidad particular, la subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la invención no comprende resinas fluorocarbonadas o acrílicas, en particular ni resina(s) fluorocarbonada(s), ventajosamente ni PTFE.

Ventajosamente, el pigmento o pigmentos e) representan menos de 30%, preferiblemente menos de 20%, en peso del peso total de la subcapa.

Ventajosamente, la(s) poliariletercetona(s) (PAEK) se selecciona(n) del grupo que consiste en: polietercetonas (PEK), polieteretercetona (PEEK),

polietercetoncetonas (PEKK), polieteretercetoncetonas (PEEKK) y polietercetonetercetonacetonas (PEKEKK), de manera particularmente preferida es(son) PEEK.

Ventajosamente, el o los polímeros (a) se seleccionan del grupo formado por poliarilétercetonas (PAEK) y poliamidaimidas (PAI) y mezclas de las mismas. De manera especialmente preferida, la parte (a) es una mezcla de polímeros PAEK y PAI.

Ventajosamente, el o los polímeros (a) se seleccionan del grupo formado por polieteretercetonas. (PEEK) y poliamidaimidas (PAI) y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferida, la parte (a) es una mezcla de polímeros PEEK y PAI.

Ventajosamente, el(los) polímero(s) (b) es(n) polietersulfona (s) (PES).

En una modalidad preferida de la invención, las partes (a) y (b) son una mezcla que consta de polímeros PEEK, PAI y PES.

La(s) carga(s) inorgánica(s) de refuerzo se selecciona(n) preferiblemente del grupo que consiste en óxidos, carburos, nitruros metálicos, preferiblemente alúmina, carburos de silicio y sílice pirógena.

La(s) resina(s) de fluorocarbono se selecciona(n) ventajosamente del grupo que consiste en: politetrafluoroetileno (PTFE), el copolímero de tetrafluoroetileno y éter perfluoropropilvinílico (PFA), el copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP) y mezclas de los mismos, de manera particularmente preferida comprenden PTFE.

La(s) resina(s) acrílica(s) se selecciona(n) ventajosamente del grupo formado por: polímeros resultantes de una polimerización en emulsión de diferentes monómeros con otros monómeros de base acrílica.

- 5 El pigmento orgánico o inorgánico se selecciona del grupo que consiste en polvos de pigmento conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, dióxido de titanio, negro de carbón, grafito, ciertos pigmentos termocrómicos tales como pigmentos de óxido de bismuto, óxido de vanadio o perileno orgánico.
- 10 La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la invención puede comprender además uno o más solventes, que son preferiblemente apróticos polares, preferiblemente no marcados, por ejemplo, N-formilmorfolina (NFM), N-metilimidazol (NMI), N-butilpirrolidona (NBP), dimetilsulfóxido (DMSO) o solventes alcohólicos, por ejemplo, propilenglicol (PPG),
- 15 dietilenglicol.

La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la invención puede comprender además uno o más tensioactivos.

- 20 La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la invención puede comprender además uno o más agentes antiespumantes.

- En una modalidad preferida de la invención, la capa base de unión según la invención es una mezcla de PEEK, PAI, PES, PTFE y, en caso dado, cargas, resinas
- 25 acrílicas y pigmentos.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un revestimiento del soporte metálico de un artículo culinario que comprende, a partir del soporte metálico, la subcapa de

unión según la invención recubierta con una o más capas de un revestimiento antiadherente.

Ventajosamente, dicho revestimiento antiadherente está basado en resinas fluorocarbonadas. Dicho revestimiento antiadherente comprende preferiblemente dos capas.

Un tercer objeto de la invención se refiere a un artículo culinario (1) que comprende un soporte metálico (2) que tiene una cara interna (21) destinada a cocinar alimentos recubierta con una subcapa de unión (3) según la invención y luego una o más capas de un revestimiento antiadherente.

Ventajosamente, dicho soporte metálico (2) es un soporte monocapa de aluminio o aleación de aluminio, aluminio fundido, acero inoxidable, acero fundido o cobre, o un soporte multicapa que comprende desde el exterior hacia el interior las siguientes capas de acero inoxidable ferrítico, acero/aluminio/acero inoxidable austenítico o acero inoxidable/aluminio/cobre/aluminio/acero inoxidable austenítico, o una tapa de aluminio de fundición, aluminio o aleaciones de aluminio revestidas con una base exterior de acero inoxidable.

20

Dicho soporte metálico (2) (disco o artículo moldeado) sobre el que se aplica la subcapa de unión según la invención puede tener una rugosidad obtenida mediante chorro de arena, granallado, estampación, cepillado o ataque químico.

El espesor de la subcapa de unión (3) está ventajosamente comprendido entre 10 y 100 μm , preferiblemente entre 20 μm y 80 μm , preferiblemente entre 30 y 60 μm .

25

El artículo culinario (1) según la invención es preferiblemente una sartén o una olla.

Un tercer objeto de la invención se refiere a un método para fabricar un artículo culinario (1) que comprende un soporte metálico (2) que tiene una cara interna (21) destinada a cocinar alimentos cubierta con una subcapa de unión (3) y luego una o más capas de un revestimiento antiadherente caracterizado por los siguientes

5 pasos:

i. Un paso de proporcionar un soporte metálico (2), que comprende dos caras opuestas,

ii. Un paso de conformar dicho soporte (2) para darle la forma de una tapa (3), que comprende un fondo (211) y una pared lateral (212) que se eleva

10 desde el fondo (211), y así definir una cara cóncava interna (21) adaptada para recibir alimentos y una cara externa convexa (22), llevándose a cabo dicho paso ii) ya sea antes del paso iv) de producir la subcapa de unión (3), o después del paso v) de producir el revestimiento antiadherente,

15 iii. Opcionalmente, se realiza un paso de tratar la cara interna (21) del soporte (2), para obtener una cara interna tratada favoreciendo la adhesión de una subcapa (3) sobre el soporte (2)

iv. Depositar, sobre la cara interna (21) del soporte (2), una o más capas continuas de la subcapa de amarre (3) que comprende

20 a) entre 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo formado por poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliimidaz (PI), poliamidaimidas (PAI) y polibencimidazoles. (PBI), con una relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15:1,

25 b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poli(sulfuros de fenileno) (PPS) y polietersulfonas (PES),

- c) menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5 y 25% en peso,
- d) opcionalmente una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas,
- 5 e) opcionalmente uno o más pigmentos,
- v. Depositar una o más capas de un revestimiento antiadherente a base de resinas fluorocarbonadas, preferiblemente dos capas, sobre dicha subcapa de unión (3) depositada en el paso (iv),
- caracterizado porque comprende en general sólo un único paso de sinterización (vi)
- 10 a $T^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C}$, después de la deposición de las distintas capas.

El método para fabricar un artículo culinario (1) que comprende un soporte metálico (2) que tiene una cara interna (21) destinada a cocinar alimentos recubierta con una subcapa de unión (3) y luego con una o múltiples capas de un revestimiento

15 antiadherente no comprende dos pasos de sinterización o dos pasos de cocción. El método de fabricación según la invención no comprende tres pasos de sinterización ni tres pasos de cocción. El método de fabricación según la invención comprende un único paso de cocción por sinterización.

20 En una modalidad preferida, la subcapa de unión (3) depositada en el paso iv comprende de 0 a 5%, preferiblemente de 0 a 4%, particularmente preferiblemente de 0 a 3%, de una o más resinas de fluorocarbono o acrílicas.

En una modalidad particular, la subcapa de unión (3) depositada en el paso iv no

25 comprende ninguna resina de fluorocarbono, en particular nada de PTFE.

Ventajosamente, el soporte metálico (2) del paso i) viene en forma de disco.

Ventajosamente, la subcapa de unión (3) se deposita por pulverización, por recubrimiento, por serigrafía o por rodillo.

Ventajosamente, la temperatura de sinterización está comprendida entre 400°C y
5 440°C.

FIGURAS

Figura 1: Fotografía de la prueba HOT BLADE

3 puntas metálicas giratorias sobre el revestimiento del lado interior del artículo
10 culinario que se coloca sobre una fuente de calor.

Figura 2: Diagrama de un artículo culinario según la invención

EJEMPLOS

15 **1) Pruebas de rendimiento realizadas a los revestimientos.**

Ensayos de evaluación de durabilidad mecánica – Resistencia al rayado

Las excelentes prestaciones mecánicas de este recubrimiento son evaluadas mediante el ensayo de cuchilla caliente.

20

Este método de prueba evalúa la resistencia al rayado de un recubrimiento mediante un sistema móvil compuesto por 3 puntas duras (bolígrafos). Esta prueba, también conocida como “pata de tigre”, induce una rotación alrededor de su eje y describe un movimiento epicíclico sobre la superficie recubierta. La prueba se realiza bajo
25 calor. La degradación del recubrimiento (aparición de manchas en el metal, rayones, delaminación del recubrimiento) es evaluada visualmente después de diferentes ciclos de tiempo.

Después de cada uno de los ciclos anteriores se realizan pruebas de liberación con leche carbonizada.

En última instancia, esta prueba permite evaluar tres datos de salida:

- 5 - Delaminación del recubrimiento fluorado sobre una superficie metálica o capas intermedias fluoradas después de un tiempo de prueba (duración).
- La aparición del rayado en el metal: Rayado en el metal después de un tiempo de prueba (duración).
- Pérdida de liberación (AA=0) en un momento de prueba (duración).

10

Evaluación de la resistencia a la corrosión de una capa de semiacabado o imprimación sobre un sustrato de aluminio granallado

Respecto al punto 3, arriba, hay una prueba.

15

Se evalúa la resistencia a la corrosión de un revestimiento antiadherente sobre un sustrato de aluminio arenado, evaluando su resistencia a la difusión de sal hacia el sustrato metálico corroído.

20 Para ello procedemos de la siguiente manera:

- El sustrato recubierto con el recubrimiento fluorado se sumerge durante 20 horas en una solución salina acuosa llevada a ebullición. Esta solución salina contiene 10% en peso de cloruro de sodio. El protocolo para esta prueba es el definido en la norma AFNOR NF D21-511 § 3.3.5.
- 25 - Al final de cada inmersión se realiza una inspección visual del aspecto final del revestimiento, que consiste en constatar la presencia o ausencia de restos de corrosión (mediante observación visual a simple vista o con lupa binocular). En la práctica, se trata de detectar la posible presencia de rastros

como, por ejemplo, ampollas con áreas extendidas, rastros blancos debajo del recubrimiento.

- A esta observación le sigue una prueba de rejilla según la norma ISO 2409.

5 **Evaluación de la adherencia de una capa de semiacabado o imprimación sobre un sustrato de aluminio liso.**

Se realiza una prueba de rejilla estandarizada según la norma ISO 2409, seguida de la inmersión del artículo recubierto durante 18 horas (que consta de 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 algún desprendimiento.

La calificación es la siguiente: no es necesario desprender ningún cuadrado para obtener una calificación de 100 (excelente adherencia); en caso de desprendimiento, el valor registrado es igual a la calificación de 100 menos el número de casillas desprendidas.

2) Modalidades ejemplares:

20

Soportes

- Los soportes de aluminio arenados o granallados pasan luego por un tratamiento superficial adecuado para eliminar los contaminantes orgánicos.

25 Materias primas

- Resinas poliméricas heterocíclicas:
 - o PoliAmida -Imida (PAI) con 29% de extracto seco en N- butilpirrolidona (NBP),

- Resina en polvo: Políácido ámico al 90% extracto seco en N-metilpirrolidona (NMP/Agua), referencia de SOLVAY, grado TORLON AI10LS,
 - Resina en solvente: 9% polibencimidazol (PBI) en dimetilacetamida (DMAc).
- 5 - Otras resinas poliméricas aromáticas:
 - poliéterétercetona (PEEK), Vicote 704 de VICTREX, polvo de polímero con un d50 de 10 µm,
 - Resina en polvo PEKK, KEPSTAN 7002 PT de Arkema con un d50 de 10 20 µm,
 - Resina en polvo PEKK, KEPSTAN 6002 PT de Arkema con un d50 de 50 µm,
 - de poliétersulfona (PES), grado micronizado de SOLVAY, polímero en polvo con un d50 de 40 µm.
- 15 - Resinas poliméricas fluoradas (para predispersar al 20% en PPG con UltraTurrax, 20 000 rpm):
 - Polvo de PTFE de 3M/DYNEON: TF 9207 Z,
 - Polvo FEP de 3M/DYNEON: 6233PZ.
- 20 - Solventes apróticos polares no etiquetados (es decir, no tóxicos en el sentido de la presente invención):
 - N- formilmorfolina (NFM),
 - N-Metil Imidazol (NMI),
 - N- butilpirrolidona (NBP).
- 25 - Solvente alcohólico
 - Propilenglicol: PPG,
 - Dietilenglicol: butildiglicol.
- Agente tensioactivo y antiespumante.
 - Tego foamex K7 de Evonik,

- Genapol X089 de Clariant.
- Rellenos de refuerzo:
 - Alúmina, calidad CAHP-F240 (tamaño de partícula en d50: 50 µm),
 - Carburo de silicio, grados SIKA 400, SIKA 320,
 - 5 ○ sílice pirogénica,
 - MICA MOLINO200/325.
- Pigmento:
 - negro 100,
 - azul CM13,
 - 10 ○ Rojo ladrillo de perileno (indicador de desgaste),
 - Titanio,
 - Talco,
 - Grafito.
- Resina acrílica:
 - 15 ○ Modarez PW336: Solución de polímero acrílico al 30% en fase acuosa,
 - Rohagit SD 15: Solución de polímero acrílico al 30% en fase acuosa.

Ejemplo 1:

- 20 Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 µm (Ra), se aplicó una capa continua SCD1 (SCD = subcapa de unión) del ejemplo 1 como se describe a continuación.
- 25 Preparación de una composición acuosa semiacabada SF1 a base de un polímero heterocíclico con una amina y un solvente aprótico polar no marcado.

Se produce una composición acuosa semiacabada SF1 que incluye los siguientes compuestos, cuyas cantidades respectivas se indican a continuación:

Resina PAI con 29% de extracto seco en NBP	327,9 g
PNB	117,7 g
Trietilamina	32,8 g
Agua desmineralizada	521,6 g
TOTAL	1000,0 g

La implementación del PAI incluye un paso de transición a la fase acuosa mediante la obtención de una sal de ácido poliamidaámico. Este paso se realiza en un molino de bolas de la marca Discontinill®, a temperatura ambiente en presencia de amina.

Las propiedades de la composición acuosa SF1 así obtenida son las siguientes:

- Extracto seco teórico: 9,5%
- Extracto seco medido en la composición: 9,3%

Principio de funcionamiento del molino de jarras (fresado mecánico)

PRINCIPIO

La molienda de bolas consiste en cargar un tarro con la muestra a moler y las llamadas bolas de molienda y hacer girar el tarro alrededor de su eje a una velocidad determinada. La rotación del tarro se realiza generalmente mediante una máquina de rodillos. La muestra se puede moler en forma seca o dispersar en un solvente adecuado (por ejemplo, en agua, en alcohol o en un solvente). La dispersión también puede contener ciertos adyuvantes (tales como un dispersante o un agente antiespumante).

La preparación de una composición semiacabada de SF2 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF2.

- 5 El alcohol (PPG) y el polvo de PTFE se predispersan a muy alta velocidad con un sistema ultraturax antes de incorporarlos a una mezcla como:

Propilenglicol	22,50g
Polvo de PTFE	20,70g
NFM	22,50g
Genapol X089	4,50g
Tego foamex K7	0,80g
PEEK Vicote 704	13,10g
PES	15,90g
TOTAL	100g

Composición de la subcapa SCD1 del Ejemplo 1

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente

- 10 subcapa de unión:

SF1	13,0g
SF2	58,9g
agua	17,9g
Rellenos SIKA400	10,2g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD1 del ejemplo 1 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:
PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE: 19/3/23/25/30:
- 15 - Extracto seco teórico: 40,7%

- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 50 seg

El espesor de esta capa SCD1 del Ejemplo 1 está comprendido entre 50 µm y 100 µm, preferiblemente entre 40 µm y 60 µm.

- 5 El sustrato y la subcapa continua como se describen anteriormente son recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 µm) que se seca durante 4 minutos a 100 °C y un acabado (14 – 18 µm). Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el proceso comprende sólo un único paso de sinterización a T°C > 400°C, después de
- 10 la deposición de las diferentes capas. Las composiciones son las siguientes:

Composición de la capa intermedia (MD)

Dispersión de PTFE (60% seco)	375,2g
Dispersión de PFA (50% seco)	103,7g
Negro de humo (25% seco)	47,7g
Sílice coloidal (30% seca)	33,4g
SF1	189,8g
Agentes esparcidores	97,3g
(tensioactivos)	134,3g
Agua	18,6g
Propilenglicol	
Total	1000.0g

Composición de acabado (F)

Dispersión de PTFE (60% seco)	80,42g
Dispersión de PFA (50% seco)	0,50g
Negro de humo (25% seco)	0,2g
Agentes esparcidores	2,23g
(tensioactivos)	8,02g
Agua	6,50g
xileno	
Resina Acrílica Modarez PW336	0,60g
Trietanolamina	2,22g
Lentejuelas decorativas metálicas	0,20g
Propilenglicol	1,11g
Total	100.00g

Ejemplo 2:

Sobre un disco de aluminio conformado (30 cm de diámetro), previamente
5 desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD2 del ejemplo 2 como se describe a continuación.

Principio de funcionamiento del molino de jarra (fresado mecánico)

PRINCIPIO

10 La molienda de bolas consiste en cargar un tarro con la muestra a moler y las llamadas bolas de molienda y hacer girar el tarro alrededor de su eje a una velocidad determinada. La rotación del tarro se realiza generalmente mediante una máquina de rodillos. La muestra se puede moler en forma seca o dispersar en un solvente adecuado (por ejemplo, en agua, en alcohol o en un solvente). La dispersión
15 también puede contener ciertos adyuvantes (tales como un dispersante o un agente antiespumante).

La preparación de una composición semiacabada SF3 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF3.

Propilenglicol	23,6g
NFM	23,6g
Genapol X089	4,7g
Tego foamex K7	1,9g
Pigmento negro 100	14,9g
PEEK Vicote 704	14,2g
PES	17,1g
TOTAL	100g

5

Composición de la subcapa SCD2 del Ejemplo 2

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa de unión:

SF1	10,8g
SF3	55,4g
agua	19,3g
Rellenos SIKA400	12,4g
Resina acrílica Rohagit SD 15	2,1g
TOTAL	100g

- 10
- Las propiedades de la subcapa SCD2 del Ejemplo 2 así obtenida son las siguientes:
- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:
PEEK /PAI/PES/Relleno/resina acrílica/Pigmento: 19/3/23/30/5/20
- Extracto seco teórico: 41,1%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 45 seg

El espesor de esta capa SCD2 del Ejemplo 2 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100 °C y un acabado (14 – 18 μm). Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el método sólo incluye un único paso de sinterización a $T^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C}$, después de la deposición de las diferentes capas.

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se proporcionan arriba.

Ejemplo 3:

Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD3 del Ejemplo 3 como se describe a continuación.

Principio de funcionamiento del molino de jarra (fresado mecánico)

PRINCIPIO

La molienda de bolas consiste en cargar un tarro con la muestra a moler y las llamadas bolas de molienda y hacer girar el tarro alrededor de su eje a una velocidad determinada. La rotación del tarro se realiza generalmente mediante una máquina de rodillos. La muestra se puede moler en forma seca o dispersar en un solvente adecuado (por ejemplo, en agua, en alcohol o en un solvente). La dispersión también puede contener ciertos adyuvantes (tales como un dispersante o un agente antiespumante).

La preparación de una composición semiacabada de SF4 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF4.

- 5 El alcohol (PPG) y el polvo de PTFE se predispersan a muy alta velocidad con un sistema ultraturax antes de incorporarlos a una mezcla como:

Propilenglicol	26,0 g
NFM	17,3 g
Genapol X089	5,2 g
Tego foamex K7	1,4g
Pigmento negro 100	6,1g
PTFE	18,3g
PEEK Vicote 704	10,4g
PES	15,3g
TOTAL	100g

Composición de la subcapa SCD3 del Ejemplo 3

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente

- 10 subcapa de unión:

SF1	11,7g
SF4	67,4g
agua	14,7g
Rellenos SIKA400	6,2g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD3 del ejemplo 3 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:
PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE/Pigmento: 17/3/25/15/30/10

- Extracto seco teórico: 41,1%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 2,10 min

El espesor de esta capa SCD3 del Ejemplo 3 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100°C y un acabado (14 – 18 μm). Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el método sólo comprende una única etapa de sinterización a T°C > 400°C, después de la deposición de las diferentes capas.

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Ejemplo 4:

Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD4 del Ejemplo 4 como se describe a continuación.

Principio de funcionamiento del molino de jarras (fresado mecánico)

PRINCIPIO

La molienda de bolas consiste en cargar un tarro con la muestra a moler y las llamadas bolas de molienda y hacer girar el tarro alrededor de su eje a una velocidad determinada. La rotación del tarro se realiza generalmente mediante una máquina de rodillos. La muestra se puede moler en forma seca o dispersar en un solvente adecuado (por ejemplo, en agua, en alcohol o en un solvente). La dispersión

también puede contener ciertos adyuvantes (tales como un dispersante o un agente antiespumante).

La preparación de una composición semiacabada SF5 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF5.

Propilenglicol	21,4g
NFM	21,4g
Genapol X089	8,0g
Tego foamex K7	1,5g
Pigmento negro 100	15,9g
PEEK Vicote 704	12,9g
PES	18,9g
TOTAL	100g

Composición de la subcapa SCD4 del Ejemplo 4

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa de unión:

SF1	11,7g
SF5	56,3g
agua	17,1g
Rellenos SIKA400	12,8g
Resina acrílica Rohagit SD 15	2,1g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD4 del ejemplo 4 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:
PEEK /PAI/PES/Relleno/resina acrílica/Pigmento: 17/3/25/30/5/20

- Extracto seco teórico: 42,4%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 55 seg

El espesor de esta capa SCD4 del Ejemplo 4 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100°C y un acabado (14 – 18 μm).).

Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el método sólo comprende una única etapa de sinterización a $T^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C}$, después de la deposición de las diferentes capas.

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Ejemplo 5:

Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD5 del Ejemplo 5 como se describe a continuación.

Principio de funcionamiento del molino de jarras (fresado mecánico)

PRINCIPIO

La molienda de bolas consiste en cargar un tarro con la muestra a moler y las llamadas bolas de molienda y hacer girar el tarro alrededor de su eje a una velocidad determinada. La rotación del tarro se realiza generalmente mediante una máquina de rodillos. La muestra se puede moler en forma seca o dispersar en un solvente adecuado (por ejemplo, en agua, en alcohol o en un solvente). La dispersión

también puede contener ciertos adyuvantes (tales como un dispersante o un agente antiespumante).

La preparación de una composición semiacabada de SF6 se llevó a cabo en un
5 molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF6.

El alcohol (PPG) y los polvos de PTFE y FEP se predispersan a muy alta velocidad con un sistema ultraturax antes de incorporarlos a una mezcla como:

Propilenglicol	23,6g
polvo de PTFE	15,6g
polvo de FEP	3,1g
NFM	19,9g
Genapol X089	9,9g
Tego foamex K7	1,6g
PEEK Vicote 704	11,9g
PES	14,4g
TOTAL	100g

10

Composición de la subcapa SCD5 del Ejemplo 5

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa de unión:

SF1	10,9g
SF6	65,9g
agua	12,9g
Rellenos SIKA400	10,3g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD5 del Ejemplo 5 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:

PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE/FEP: 19/3/23/25/25/5

- Extracto seco teórico: 41,0%

5 - Viscosidad medida en copa AFNOR CA6: 1 min 50

El espesor de esta capa SCD5 del Ejemplo 5 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

10 El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100°C y un acabado (14 – 18 μm). Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el método sólo comprende una única etapa de sinterización a T°C > 400°C, después
15 de la deposición de las diferentes capas.

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Ejemplo 6:

20

Sobre un disco de aluminio conformado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD6 del ejemplo 6 como se describe a continuación.

25 La preparación de una composición semiacabada SF7 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF7.

Propilenglicol	20,1g
NFM	20,1g
Genapol X089	6,7g
Tego foamex K7	2,0g
PEEK Vicote 704	40,3g
PES	10,8g
TOTAL	100g

Composición de la subcapa SCD6 del Ejemplo 6

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa dura:

SF1	18,5g
SF7	72,1g
Agua	9,4g
TOTAL	100g

5

Las propiedades de la subcapa SCD6 del Ejemplo 6 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:

PEEK/PAI/PES/: 75/5/20

- Extracto seco teórico: 38,5%

- 10 - Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 1min40seg

El espesor de esta capa SCD6 del Ejemplo 6 está comprendido entre 50 µm y 100 µm, preferiblemente entre 40 µm y 60 µm.

- 15 El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 µm) que se seca durante 4 minutos a 100°C y un acabado (14 – 18 µm).

Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el método sólo comprende una única etapa de sinterización a T°C > 400°C, después de la deposición de las diferentes capas.

5 Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Ejemplo 7:

10 Sobre un disco de aluminio conformado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 µm (Ra), se deposita una capa continua SCD7 del ejemplo 7 como se describe a continuación.

La preparación de una composición semiacabada SF8 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación,
15 denominada SF8.

Los polvos de alcohol (PPG) y PTFE se predispersan a muy alta velocidad con un sistema ultraturax antes de incorporarlos a una mezcla como:

Propilenglicol	20,3g
NFM	20,3g
Genapol X089	8,8g
Tego foamex K7	1,5g
PEEK Vicote 704	23,7g
PES	11,3g
Pigmento Negro 100 PTFE	2,8g
	11,3g
TOTAL	100g

Composición de la subcapa SCD7 del Ejemplo 7

El paso final se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa dura:

SF1	11,8g
SF8	71,7g
Agua	12,5g
Relleno SIKA 400	4,0g
TOTAL	100g

- 5
- Las propiedades de la subcapa SCD7 del ejemplo 7 así obtenida son las siguientes:
- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:

PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE/Pigmento: 42/3/20/10/20/5

-

Extracto seco teórico: 40,3%

-

Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 2min40seg

10

El espesor de esta capa SCD7 del Ejemplo 7 está comprendido entre 50 µm y 100 µm, preferiblemente entre 40 µm y 60 µm.

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos

15

con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 µm) que se seca durante 4 minutos a 100 °C y un acabado (14 – 18 µm). Finalmente se calienta el conjunto a 430°C durante 11 minutos, es decir que el método sólo comprende una única etapa de sinterización a T°C > 400°C, después de la deposición de las diferentes capas.

20

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Contraejemplo 1:

Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 µm (Ra), se deposita una capa continua SCD8 del contraejemplo 1 como se describe a continuación.

5

La preparación de una composición semiacabada SF9 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF9.

- 10 El alcohol (PPG) y el polvo de PTFE se predispersan a muy alta velocidad con un sistema ultraturax antes de incorporarlos a una mezcla como:

Propilenglicol	21,7g
polvo de PTFE	21,1g
NFM	21,7g
Genapol X089	8,7g
Tego foamex K7	1,6g
PEEK Vicote 704	25,3g
TOTAL	100g

La composición de la subcapa SCD8 del contraejemplo 1 se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa dura:

SF1	11,1g
SF9	68,7g
Agua	11,9g
Rellenos SIKA400	8,3g
TOTAL	100g

15

Las propiedades de la subcapa SCD8 del contraejemplo 1 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:

PEEK/PAI/Relleno/PTFE: 42/3/20/35

- 5 - Extracto seco teórico: 41,2%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 1 min 0

El espesor de esta capa SCD8 del contraejemplo 1 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

10

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100 °C y un acabado (14 – 18 μm). Finalmente se calentó el conjunto a 430°C durante 11 minutos.

15

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Contraejemplo 2:

- 20 Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD8 del contraejemplo 1 tal como se describe anteriormente.

- El espesor de esta capa SCD8 del contraejemplo 1 está comprendido entre 50 μm
25 y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

Esta subcapa se calienta a 430°C durante 11 minutos y luego se enfría a 25-30°C para recubrir las siguientes capas fluoradas:

Revestimiento antiadherente compuesto por una capa intermedia (6 – 8 µm) que se seca durante 4 minutos a 100°C y un acabado (14 – 18 µm). Finalmente se calentó el conjunto a 430°C durante 11 minutos.

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

- 5 Este recubrimiento completo se somete a dos ciclos de sinterización a 430°C.

Contraejemplo 3:

10 Sobre un disco de aluminio conformado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 µm (Ra), se deposita una capa continua SCD9 del contraejemplo 3 como se describe a continuación.

La preparación de una composición semiacabada SF10 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación,
15 denominada SF10.

Propilenglicol	24,2g
NFM	24,2g
Genapol X089	8,1g
Tego foamex K7	1,7g
PEEK Vicote 704	28,3g
Pigmento negro 100	13,5g
TOTAL	100g

La composición de la subcapa SCD9 del contraejemplo 3 se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa dura:

SF1	11,2g
SF10	61,1g

AGUA	13,3g
Rellenos SIKA400	12,3g
Resina acrílica Rohagit SD 15	2,1g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD9 del contraejemplo 3 así obtenida son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:

5 PEEK/PAI/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 42/3/30/5/20

- Extracto seco teórico: 41,0%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 55 seg

El espesor de esta capa de SCD9 del contraejemplo 3 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

10

El sustrato y la subcapa continua como se describen arriba se recubren con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100°C y un acabado (14 – 18 μm). Finalmente se calentó el conjunto a 430°C durante 11 minutos.

15

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Contraejemplo 4:

20 Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 μm (Ra), se deposita una capa continua SCD10 del contraejemplo 4 como se describe a continuación.

La preparación de una composición semiacabada SF11 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF11.

Propilenglicol	24,4g
NFM	24,4g
Genapol X089	8,2g
Tego foamex K7	1,8g
PEEK Vicote 704	28,5g
Pigmento negro 100	12,7g
TOTAL	100g

- 5 La composición de la subcapa SCD10 del contraejemplo 4 se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa dura:

SF11	81,8g
Rellenos SIKA400	15,6g
Resina acrílica Rohagit SD 15	2,6g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD10 del contraejemplo 4 así obtenida son las siguientes:

- 10 - La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:
PEEK/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 45/30/5/20
- Extracto seco teórico: 51,9%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 3 min 30 seg
- 15 El espesor de esta capa SCD8 del contraejemplo 4 está comprendido entre 50 µm y 100 µm, preferiblemente entre 40 µm y 60 µm.

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 µm) que se seca durante 4 minutos a 100 °C y un acabado (14 – 18 µm). Finalmente se calentó el conjunto a 430°C durante 11 minutos.

5

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

Contraejemplo 6:

- 10 Sobre un disco de aluminio perfilado (30 cm de diámetro), previamente desengrasado y lijado para obtener una rugosidad de 4 a 7 µm (Ra), se deposita una capa continua SCD11 del contraejemplo 6 como se describe a continuación.

- La preparación de una composición semiacabada SF12 se llevó a cabo en un molino de bolas durante 20 minutos para obtener la pasta molida a continuación, denominada SF12.
- 15

Propilenglicol	21,7g
NFM	21,7g
Genapol X089	6,7g
Tego foamex K7	0,3g
PEEK Vicote 704	4,0g
Pigmento negro 100	16,0g
PES	29,6g
TOTAL	100g

La composición de la subcapa SCD11 del contraejemplo 6 se realiza en un dispersor tipo Rayneri para obtener la siguiente subcapa dura:

SF12	51,9g
SF1	11,1g
AGUA	22,6g
Rellenos SIKA400	12,4g
Resina acrilica Rohagit SD 15	2,1g
TOTAL	100g

Las propiedades de la subcapa SCD11 del contraejemplo 6 así obtenidas son las siguientes:

- La relación de masa final de la mezcla de resina polimérica es la siguiente:

5 PEEK/PAI/PES/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 5/3/37/30/5/20

- Extracto seco teórico: 41,3%
- Viscosidad medida en Copa AFNOR CA6: 45 segundos

10 El espesor de esta capa SCD11 del contraejemplo 6 está comprendido entre 50 μm y 100 μm , preferiblemente entre 40 μm y 60 μm .

El sustrato y la subcapa continua como se describe anteriormente están recubiertos con un revestimiento antiadherente multicapa compuesto por una capa intermedia (6 – 8 μm) que se seca durante 4 minutos a 100 °C y un acabado (14 – 18 μm).
15 Finalmente se calentó el conjunto a 430°C durante 11 minutos.

Las fórmulas para la capa intermedia y el acabado se dan arriba.

3) Ventajas proporcionadas

20

La siguiente tabla muestra claramente la ventaja que proporciona el uso de una subcapa a base de una mezcla de resinas poliméricas termoestables a base de PEEK/PES/PAI con o sin presencia de:

- Resinas de fluoruro
- Rellenos
- Resina acrílica
- Pigmento

La antiadhesividad del recubrimiento completo con las capas superiores a base de resinas fluoradas es buena.

La aparición del rayado resaltado por las pruebas utilizadas (cuchilla caliente a 180°C) se pospone en gran medida o incluso es inexistente para una configuración donde el espesor de la subcapa está comprendido entre 50 µm y 100 µm, preferiblemente entre 40 µm y 60 µm.

Este recubrimiento se obtiene en una única condición de sinterización a 400-430°C durante 11 minutos mientras se mantiene un excelente rendimiento de adhesión al sustrato metálico y la adhesión entre capas.

Revestimiento	Composición SCD	Número de ciclos de sinterización	espesor de la SCD subcapa [µm]	Rendimiento antiadherente	Prueba de adhesión	Prueba de cuchilla caliente a 180 °C para rayar el metal	Indicador de desgaste	resistencia a la corrosión
Ejemplo 1 SCD1 del ejemplo 1 (SF2 +SF 1)+ MD+F	PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE: 19/3/23/25/30 extracto seco teórico: 40,7%	1	SCD1 40 µm a 60 µm	OK	OK	Cumple con OK > 2h sin rayones en el metal 5h30	No	OK
ejemplo 2 SCD2 del ejemplo 2 (SF3+SF 1)+ MD+F	PEEK/PA/PES/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 19/3/23/30/5/20 extracto seco teórico: 41,1%	1	SCD2 40 µm a 60 µm	OK	OK	Cumple con OK > 2h sin rayones en el metal 4h	Sí	OK
ejemplo 3 SCD3 del ejemplo 3 (SF4+SF 1)+ MD+F	PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE/Pigmento: 17/3/25/15/30/10 extracto seco teórico: 41,1%	1	SCD3 40 µm a 60 µm	OK	OK	Cumple con OK > 2h sin rayones en el metal 5h	Sí	OK
ejemplo 4 SCD4 del ejemplo 4 (SF5+SF 1)+ MD+F	PEEK/PA/PES/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 17/3/25/30/5/20 extracto seco teórico: 42,4%	1	SCD4 40 µm a 60 µm	OK	OK	Cumple con OK > 2h sin rayones en el metal 3h30	Sí	OK
ejemplo 5 SCD5 del ejemplo 5 (SF6+SF 1)+ MD+F	PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE/FPE: 19/3/23/25/25/5 extracto seco teórico: 41,0%	1	SCD5 40 µm a 60 µm	OK	OK	Cumple con OK > 2h sin rayones en el metal 4h	No	OK
ejemplo 6	PEEK/PAI/PES	1	SCD6	OK		Cumple con		

SCD6 del ejemplo 6 (SF7+SF 1)+ MD+F	PEEK/PAI/PES: 75/5/20 extracto seco teórico: 38,5%		40 µm a 60 µm		OK	OK > 2h sin rayones en el metal 4h	No	OK
ejemplo 7 SCD7 del ejemplo 7 (SF8+SF 1)+ M+F	PEEK/PAI/PES/Relleno/PTFE/Pigmento: 37/3/25/10/20/5 extracto seco teórico: 40,3%	1	SCD7 40 µm a 60 µm	OK	OK	Cumple con OK > 2h sin rayones en el metal 4h	Sí	OK
Ejemplo de contador 1 SCD8+MD+F+(SF9 +SF 1)+ MD+F	PEEK/PAI/Relleno/PTFE: 42/3/20/35 extracto seco teórico: 41, 2 %	1	SCD8 40 µm a 60 µm	OK	OK	Desobediente Arañazos en el metal 1h	No	OK
Ejemplo de contador 2 SCD8+MD+F+(SF9 +SF 1)+ MD+F	PEEK/PAI/Relleno/PTFE: 42/3/20/35 extracto seco teórico: 41,2%	2	SCD8 40 µm a 60 µm	NO OK	NO OK	Desobediente Arañazos en el metal 15min	No	NO OK
Ejemplo de contador 3 SCD9+MD+F (SF10+SF 1)+ MD+F	PEEK/PA/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 42/3/30/5/20 extracto seco teórico: 41,0%	1	SCD9 40 µm a 60 µm	NO OK	OK	Desobediente Arañazos en el metal 15min	Sí	OK
Ejemplo de contador 4 SCD10+MD+F (SF11+SF 1)+ MD+F	PEEK/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 45/30/5/20 extracto seco teórico: 51,9%	1	SCD10 40 µm a 60 µm	NO OK	NO OK	Desobediente Arañazos en el metal 15min	Sí	NO OK
Ejemplo de contador 6 SCD11+MD+F (SF12+SF 1)+ MD+F	PEEK/PA/PES/Relleno/Resina acrílica/Pigmento: 5/3/37/30/5/20 extracto seco teórico: 53,8%	1	SCD11 40 µm a 60 µm	OK	OK	Desobediente Arañazos en el metal 5min	Sí	OK

REIVINDICACIONES

1. Una subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico, caracterizada porque comprende:

a) entre 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo formado por poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliiimidas (PI), poliamidaimidas (PAI) y polibencimidazoles. (PBI), con una relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15:1,

b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poli(sulfuros de fenileno) (PPS) y polietersulfonas (PES),

c) menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5 y 25% en peso,

d) entre 0 y 5% en peso del peso total de la subcapa de una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas,

e) opcionalmente uno o más pigmentos.

2. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la reivindicación 1, caracterizada porque la(s) poliariletercetona(s) (PAEK) se selecciona(n) del grupo formado por: polietercetonas (PEK), polieteretercetona (PEEK), polietercetonacetonas (PEKK), polieteretercetonacetonas (PEEKK) y polietercetonaetercetonacetonas (PEKEKK).

3. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el o los polímeros (a) se seleccionan del grupo formado por polieteretercetonas. (PEEK) y poliamidas (PAI).

4. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el(los) polímero(s) (b) es(son) polietersulfona (s) (PES).

5

5. Subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las partes (a) y (b) son una mezcla formada por polímeros PEEK, PAI y PES.

10 6. Subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la(s) carga(s) inorgánica(s) de refuerzo se selecciona(n) del grupo formado por óxidos, carburos, nitruros metálicos, preferiblemente alúmina, carburos de silicio o sílice pirógena.

15

7. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la(s) resina(s) de fluorocarbono se selecciona(n) del grupo formado por: politetrafluoroetileno (PTFE), el copolímero de tetrafluoroetileno y éter
20 perfluoropropilvinílico (PFA), el copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP) y mezclas de los mismos.

8. Subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el o los
25 pigmentos se seleccionan del grupo formado por: dióxido de titanio, negro de humo, grafito, determinados pigmentos termocrómicos tales como óxido de bismuto, óxido de vanadio o también pigmentos orgánicos de perileno.

9. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además uno o más solventes, que son preferiblemente apróticos polares, preferiblemente no marcados.

5

10. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además uno o más tensioactivos.

10 11. La subcapa de unión de un revestimiento antiadherente sobre un soporte metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además uno o más agentes antiespumantes.

12. Un artículo culinario (1) que comprende un soporte metálico (2) que tiene una
15 cara interna (21) destinada a cocinar alimentos cubierta con una subcapa de unión (3) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, luego una o más capas de un recubrimiento antiadherente.

13. El artículo culinario (1) según la reivindicación 12, caracterizado porque el
20 soporte metálico (2) es un soporte monocapa de aluminio o aleación de aluminio, aluminio fundido, acero inoxidable, acero fundido o cobre, o un multi- soporte de capa que comprende desde el exterior hacia el interior las siguientes capas de acero inoxidable ferrítico/aluminio/acero inoxidable austenítico o acero
inoxidable/aluminio/cobre/aluminio/acero inoxidable austenítico, o una tapa de
25 aluminio de fundición, aluminio o aleaciones de aluminio revestidas con una base exterior de acero inoxidable.

14. El artículo culinario (1) según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque el espesor de la subcapa de unión (3) está comprendido entre 10 y 100 μm , preferiblemente entre 20 μm y 80 μm , preferiblemente entre 30 y 60 μm .

5 15. Artículo culinario (1) según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque es una sartén o una olla.

16. Un método para fabricar un artículo culinario (1) que comprende un soporte metálico (2) que tiene una cara interna (21) destinada a cocinar alimentos cubierta
10 con una subcapa de unión (3) y luego una o más capas de un recubrimiento antiadherente caracterizado mediante los siguientes pasos:

i. un paso de proporcionar un soporte metálico (2), que comprende dos caras opuestas;

15 ii. un paso de conformar dicho soporte (2) para darle la forma de una tapa que comprende un fondo (211) y una pared lateral (212) que se eleva desde el fondo (211), y definir así una cara cóncava interna (21) adaptada para recibir alimentos y una cara externa convexa (22), realizándose dicho paso ii) ya sea antes del paso iv) de producir la subcapa de unión (3), o después del paso v) de producir el recubrimiento antiadherente;

20 iii. opcionalmente, un paso de tratar la cara interna (21) del soporte (2), para obtener una cara interna tratada que favorezca la adhesión de una subcapa (3) sobre el soporte (2);

iv. depositar, sobre la cara interna (21) o sobre el fondo (211) del soporte (2), una o más capas continuas de la subcapa de amarre (3) que comprende

25 a) entre 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo formado por poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliimididas (PI), poliamidaimidas (PAI) y

- polibencimidazoles. (PBI), con una relación en peso PAEK:(PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15:1,
- b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25%, en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo que
- 5 consiste en poli(sulfuros de fenileno) (PPS) y polietersulfonas (PES),
- c) menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5 y 25% en peso,
- d) opcionalmente una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas,
- 10 e) opcionalmente uno o más pigmentos,
- v. depositar una o más capas de un revestimiento antiadherente a base de resinas fluorocarbonadas, preferiblemente dos capas, sobre dicha subcapa de unión (3) depositada en el paso (iv),
- caracterizado porque comprende en general sólo un único paso de sinterización (vi)
- 15 a $T^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C}$, después de la deposición de las diversas capas.
17. El método según la reivindicación 16, caracterizado porque la subcapa adhesiva (3) se deposita mediante pulverización, recubrimiento, serigrafía o rodillo.
- 20 18. El método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17, caracterizado porque la temperatura de sinterización está comprendida entre 400°C y 440°C .

RESUMEN

La presente invención se refiere a una subcapa de unión de un recubrimiento desprendible sobre un soporte metálico, caracterizada porque comprende: a) entre
5 20% y 80% en peso del peso total de la subcapa de uno o más polímeros seleccionados del grupo formado por de poliariletercetonas (PAEK), polietileniminas (PEI), poliimidas (PI), poliamidaimidas (PAI) y polibencimidazoles (PBI), con una relación en peso PAEK: (PEI+PI+PAI+PBI) comprendida entre 1:1 y 15: 1, b) al menos 20%, preferiblemente al menos 25% en peso del peso total de la subcapa de uno o
10 más polímeros seleccionados del grupo que consiste en polisulfuros de fenileno (PPS) y polietersulfonas (PES), c) menos de 40 %, preferiblemente menos de 30% en peso del peso total de la subcapa de cargas inorgánicas de refuerzo, preferiblemente entre 5% y 25% en peso, d) entre 0% y 5% en peso del peso total de la subcapa de una o más resinas fluorocarbonadas o acrílicas, e) opcionalmente uno
15 o más pigmentos.