



P.- 30.612

1-2310-5-427
U.S. Application Serial
Nº 363.422

320161

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 30 de Noviembre de 1.965, con el número 320.161

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de THE BOEING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 7755 East Marginal Way, Seattle, Washington, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS CON UNA SUPERFICIE ASPERIZADA"

Este invento se refiere en general a un método de recubrir un artículo con una delgada capa de un hidrocarburo fluorado y al producto que resulta de ello, y más particularmente se refiere a un método de recubrir un artículo con una capa metalocerámica seguida por la cubrición e impregnación de la capa metalocerámica con una película de hidrocarburo fluorado de manera que la superficie compuesta está caracterizada por propiedades de resistencia a la abrasión, ductilidad y buen desprendimiento, así como las otras características deseables de un hidrocarburo fluorado.



Una película de hidrocarburo fluorado cuando está unida a un artículo apropiado tiene inherentemente buenas propiedades de desprendimiento debido a su bajo coeficiente de fricción. Sin embargo, las películas de hidrocarburo fluorado cuando son depositadas solas sobre un artículo, no tienen resistencia al desgaste o abrasión, debido a la naturaleza cerosa inherentemente blanda de un hidrocarburo fluorado. La falta de resistencia a la abrasión en una película de hidrocarburo fluorado ha limitado su utilización en muchas aplicaciones comerciales o industriales. Los fabricantes tienen demanda para un artículo que posea una superficie duradera cuya superficie actúe como su propio agente de división. La utilidad de una superficie que actúa como su propio agente de división es reconocida inmediatamente cuando se comprueba que muchas operaciones de elaboración requieren un agente del tipo de aceite para evitar la adhesión a otros tipos de superficies. Además, una superficie de hidrocarburo fluorado es mucho más fácil de limpiar que un artículo que tenga una superficie que requiera un agente del tipo de aceite como lubricante.

A partir de las anteriores ventajas de un artículo recubierto superficialmente con hidrocarburo fluorado, se reconoce una utilización inmediata en la industria del menaje de cocina. Dicho artículo eliminaría o simplificaría grandemente cualquier problema de limpieza asociado usualmente con un utensilio de cocina. También este artículo permitiría una manipulación normal que la mayor parte del menaje de cocina recubierto no toleraría, siendo ésta la razón de la utilización de espátulas o cucharas de plástico o de madera con la mayor parte de los cacharros de cocina recubiertos. La limpieza de los utensilios de cocina es una operación o tarea engorrosa que requiere frecuentemente di-



versos agentes abrasivos.

Por esto es un objeto de este invento lograr un método de preparar un artículo con un recubrimiento compuesto que tenga configurabilidad, buenas propiedades de liberación o separación y resistencia a la abrasión además de retener las características innatas de una película de hidrocarburo fluorado.

Otros objetos y aplicaciones de este invento resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción, de las reivindicaciones que siguen y de los dibujos anejos, en los que la figura 1 representa un recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo fluorado sobre un artículo, tal como se practica por este invento. La figura 2 representa a la figura 1 después de que ha experimentado algo de desgaste sobre el recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo fluorado, y la figura 3 representa la superficie de un artículo con un recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo fluorado que ha sido sometido a alguna abrasión.

Las técnicas de recubrimiento para aplicar hidrocarburos fluorados a otros artículos han seguido los avances efectuados en la aplicación de recubrimientos de politetrafluoretileno, un ejemplo de un hidrocarburo fluorado. Un politetrafluoretileno en una dispersión acuosa está disponible para su aplicación utilizando técnicas de aplicación por pulverización. El procedimiento para recubrir artículos incluye asperizar la superficie del artículo a recubrir, aplicar un delgado recubrimiento de imprimador de politetrafluoretileno, sinterizar el imprimador y aplicar seguidamente un recubrimiento de esmalte de politetrafluoretileno seguido por la sinterización del recubrimiento de esmalte de politetrafluoretileno. Otras técnicas de recubrimiento con politetrafluoretileno han utilizado un procedimiento simi-



lar practicándose variaciones en las técnicas de recubrimiento previo. La patente USA nº 2.944.917 enseña un método de recubrir un artículo que tiene cavidades de anclaje superficial con el resultado de que estas cavidades de anclaje sirven para retener
5 mejor el subsiguiente recubrimiento de hidrocarburo fluorado.

Se puede sacar la conclusión a partir de la técnica anterior que los recubrimientos corrientes de politetrafluoretileno, cuando se utilizan sobre recipientes de cocina, muestran algunas pero no todas las propiedades deseadas de configurabilidad, buenas propiedades de desprendimiento y resistencia a la abrasión.
10 Los recubrimientos a base de 100% de politetrafluoretileno tienen excelentes propiedades de desprendimiento y configurabilidad, pero tienen pobre resistencia a la abrasión. Los recubrimientos compuestos de óxido y politetrafluoretileno tienen buenas propiedades de liberación, excelente resistencia a la abrasión pero una pobre configurabilidad debido a la naturaleza quebradiza de la capa continua de óxido.
15

Este invento consiste en un procedimiento que tiene una operación de recubrimiento con una capa metalocerámica y una
20 operación de recubrimiento con hidrocarburo fluorado aplicados respectivamente a un artículo configurado o no configurado de manera que el artículo compuesto tiene buena configurabilidad, excelente resistencia a la abrasión y buenas propiedades de liberación. En el sentido más amplio, este invento consiste en un método de preparar un recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo
25 fluorado que comprende las operaciones de hacer irregular la superficie del artículo, depositar una capa de substrato poroso de una formulación metalocerámica sobre dicho artículo que puede ser descrito también como la aplicación simultánea a la superficie
30 de un polvo cerámico y metálico, depositar una capa de hidrocarburo

fluorado sobre la formulación metalocerámica de forma que penetre en los poros de dicha formulación metalocerámica y cubra la formulación metalocerámica, y sinterizar el material de hidrocarburo fluorado. Con más detalle, el método de practicar este recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo fluorado consiste en la siguiente sucesión de operaciones: asperizar la superficie del artículo con un chorro de granalla que es un proceso característico, pulverizar a la llama sobre el artículo una capa de formulación metalocerámica compuesta de un polvo metálico y un polvo cerámico, aplicar una dispersión de hidrocarburo fluorado sobre la capa metalocerámica pulverizada a la llama de la operación anterior de manera tal que penetre en la formulación metalocerámica porosa, y sinterizar la película de hidrocarburo fluorado.

15 Antes de la primera operación de asperizar la superficie del artículo, es convencional limpiar el artículo para separar los aceites y la suciedad que reducirían la adhesión del recubrimiento metalocerámico subsiguientemente aplicado.

La primera operación de asperizar la superficie del substrato cumple la función de proporcionar penetraciones superficiales en el substrato para anclar o fijar la subsiguiente capa metalocerámica. Esta operación es un proceso característico en la técnica anterior tal como se practica en la pulverización a la llama.

25 La operación de asperizar el artículo se puede lograr por medio de chorro de granalla. El artículo deberá ser sometido al chorro de granalla hasta que la superficie está bien picada. La duración de este tratamiento variará con el equipo, el abrasivo y la composición del artículo. Se utiliza granalla angular para preparar picaduras, resaltos y colas de milano en la superficie

30



del artículo. Un uso de la práctica es someter a chorro de granalla a la superficie de un artículo hasta que ya no se obtiene ningún nuevo cambio en el aspecto superficial.

En un sentido general, la segunda operación de depositar una formulación metalocerámica porosa sobre un artículo, consiste en utilizar cualquier técnica capaz de aplicar el espesor deseado de la formulación metalocerámica sobre un artículo. Se puede utilizar cualquier método que deposite simultáneamente el metal con la cerámica en propiedades controladas siempre que el recubrimiento tenga una estructura porosa. Una técnica preferida para la segunda operación es pulverizar a la llama una capa de formulación metalocerámica porosa por técnicas convencionales de pulverización a la llama que da como resultado la deposición de una nueva capa de transición intermedia para la subsiguiente película de hidrocarburo fluorado. La porosidad y un acabado de superficie irregular son propiedades necesarias de la capa metalocerámica a causa de que la porosidad de la capa metalocerámica permite la impregnación del hidrocarburo fluorado y el acabado de superficie irregular permite que los picos de la capa metalocerámica haga mínimo el desgaste superficial cuando la capa inicial de hidrocarburo fluorado ha sido desgastada. El componente metalocerámico es pulverizado a la llama sobre el artículo hasta un espesor de aproximadamente 0,05 mm. La capa metalocerámica es depositada alimentando una mezcla de un polvo metálico y un polvo cerámico a través de una pistola de pulverización a la llama utilizando oxígeno y un gas para calentar los polvos hasta un estado semifundido, en cuyo estado los polvos son lanzados sobre el artículo. La pulverización a la llama se efectúa de manera tal que la capa metalocerámica es porosa proporcionando así medios para la penetración y sujeción de la película de



hidrocarburo fluorado con la capa metalocerámica. Esta disposición física proporciona resistencia a la abrasión de la siguiente manera. Cuando la película de hidrocarburo fluorado es separada por abrasión se alcanzan las zonas de pico de la capa metalocerámica tal como se muestra en la figura 2. En esta etapa la resistencia a la abrasión resulta grandemente aumentada a causa de que la capa metalocerámica forma parte de la superficie. En esta etapa la superficie total está compuesta por un alto porcentaje de material de hidrocarburo fluorado siendo el resto picos de metalocerámica dentro de la superficie del hidrocarburo fluorado. Además de aumentar la resistencia a la abrasión, la capa metalocerámica proporciona una capa de transición dúctil entre el artículo y la película de hidrocarburo fluorado permitiendo así las operaciones de configuración de la estructura compuesta. El componente metálico de la capa metalocerámica proporciona una buena adhesión al artículo a recubrir ya que este artículo es usualmente metálico.

La tercera operación de este procedimiento consiste en depositar un recubrimiento de una dispersión acuosa de un hidrocarburo fluorado sobre el substrato metalocerámico poroso. Esta operación se efectúa de una manera convencional utilizando medios apropiados de depositar material sobre el substrato con los controles apropiados del tratamiento. Medios característicos de depositar un recubrimiento son el de recubrimiento por derrame, por inmersión y por pulverización. Tal como se ha indicado anteriormente, una naturaleza porosa y un acabado de superficie irregular del substrato de la segunda operación de pulverización a la llama del recubrimiento metalocerámico posibilita que la dispersión del hidrocarburo fluorado resulte fijada de manera similar a la fijación o anclaje de la capa metalocerámica



sobre el artículo asperizado. Así, la dispersión de hidrocarburo fluorado rellenará las zonas no uniformes de la metalocerámica dejando una superficie lisa. A esta fijación o anclaje que resulta de la porosidad y acabado irregular de la superficie se debe la adhesión mejorada de la capa de hidrocarburo fluorado, en comparación con los intentos de recubrimiento anteriores.

La técnica preferida para depositar el recubrimiento de hidrocarburo fluorado sobre la capa metalocerámica es una técnica de aplicación por pulverización que utiliza una dispersión acuosa de partículas de resina de hidrocarburo fluorado. Una tobera de aire, una tobera de fluido y una válvula de aguja suficientemente grande para aplicar un hidrocarburo fluorado sin obstrucción, son componentes necesarios de un aparato para la operación de aplicación por pulverización. Antes de la utilización, la dispersión de hidrocarburo fluorado es redispersada agitando suavemente el recipiente. También antes de la utilización, la dispersión de hidrocarburo fluorado es tamizada para separar las partículas coaguladas grandes vertiéndola a través de una estopa de algodón sin apresto exenta de hilaza y limpia o de un tamiz de acero inoxidable de 105 micras. Se puede añadir un agente humectante adicional y agua a la dispersión de hidrocarburo fluorado para aumentar la impregnación de la resina de hidrocarburo fluorado dentro de la capa metalocerámica. El hidrocarburo fluorado es aplicado hasta que la superficie metalocerámica tenga un aspecto lustroso o satinado. La aplicación del hidrocarburo fluorado producirá un aumento de 0,005 mm hasta 0,0125 mm en el espesor medido después de sinterizar.

Se pueden practicar una extensa variedad de recubrimientos con hidrocarburos fluorados dentro del alcance de este invento. Resinas características que se pueden emplear en la práctica de



este invento son: politetrafluoretileno, policlorotrifluoretileno, fluoruro de vinilideno y etileno-propileno fluorados. Se puede utilizar una práctica similar para todas estas resinas.

La última operación de este procedimiento, la sinterización de la película de hidrocarburo fluorado produce una unión de las partículas de resina de hidrocarburo fluorado. Esta sinterización desarrolla la resistencia de la capa de hidrocarburo fluorado haciéndola esencialmente unirse en una película homogénea. Por ejemplo la temperatura de sinterización del politetrafluoretileno es de 399°C. Se practica el enfriamiento con aire o el enfriamiento con agua al completarse la operación de sinterización.

El resultado de este procedimiento es un producto aglomerado tal como se muestra en la figura 1 en la que un artículo 11, tal como una cacerola de hierro, cuya superficie es irregular, tiene depositada sobre él una capa metalocerámica 12 de manera que llena la superficie del artículo que es de naturaleza irregular. Se observará también que el material metalocerámico 12 tiene una superficie irregular y porosa que permite que la dispersión de hidrocarburo fluorado 13 penetre en el material metalocerámico 12 poroso e irregular. La matriz de partículas cerámicas 14 quebradizas, separadas por las partículas de metal 15 dúctiles en la capa metalocerámica 12 proporciona a la vez resistencia a la abrasión y ductilidad. La función de las partículas metálicas 15 en la capa metalocerámica 12 es proporcionar una adhesión mejorada al artículo 11 y ductilidad para la capa metalocerámica 12. La contribución de ductilidad del componente metálico 15 posibilita operaciones de configuración después de que ha sido completado el proceso de recubrimiento con metalocerámica e hidrocarburo fluorado.



La figura 3 representa el aspecto superficial, de la que la figura 2 es un corte en sección, estando todos los dibujos muy agrandados.

La figura 2 describe la situación normal de artículos compuestos de este invento después que han sido sometidos a un servicio abrasivo. La película de hidrocarburo fluorado 13 se separa por abrasión hasta que los picos de la capa metalocerámica 12 sobresalen desde la película de hidrocarburo fluorado 13. En este momento la superficie compuesta parcialmente por la capa metalocerámica 12 siendo todavía la superficie restante la película de hidrocarburo fluorado 13. Los picos metalocerámicos 12 proporcionan una resistencia aumentada a la abrasión que es marcadamente superior que la resistencia a la abrasión de una superficie de hidrocarburo fluorado puro. La estructura tal como se muestra en la figura 2 es capaz de resistir la acción abrasiva de una espátula o cuchara de metal mientras que los artículos de cocina convencionales recubiertos con hidrocarburo fluorado son vendidos con una espátula de madera o plástico. La estructura tal como se muestra en la figura 2 proporciona un factor de seguridad para el ama de casa en el caso de la manipulación ruda de un artículo con una tal superficie. Se puede sacar la conclusión a partir de este dibujo de que la presente configuración de un recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo fluorado alcanza una más larga retención de la película de hidrocarburo fluorado, una mayor resistencia a la abrasión y una mayor vida de servicio del conjunto compuesto.

La figura 3 representa una superficie desgastada de un artículo que tiene los recubrimientos de la capa metalocerámica y de la película de hidrocarburo fluorado tal como se practica en este invento. Después del servicio, la superficie del artículo

tiene zonas muy pequeñas en las que el material metalocerámico
12 es una parte de la superficie de la que la porción que sobresale
es la película de hidrocarburo fluorado, 13. En este punto
se debe mencionar que estos dibujos son representaciones des-
5 criptivas o gráficas de la superficie y por ello están grandemente
aumentados para fines de representación. Por esto la porosidad
natural de la capa metalocerámica es grandemente aumentada.

La proporción de metal a cerámica puede ser variada para
10 acomodarse a las aplicaciones finales individuales. Una mezcla
pulverizada a la llama que tiene una excelente resistencia a la
abrasión y ductilidad consiste en $60 \pm 2\%$ de cerámica en peso
y $40 \pm 2\%$ de metal en peso. La resistencia a la abrasión puede
ser aumentada o mejorada aumentando el contenido en óxido con
15 sacrificio de la ductilidad, y la ductilidad puede ser aumentada
con sacrificio de la resistencia a la abrasión aumentando el
contenido en metal.

Una comparación de las propiedades del procedimiento de
recubrimiento con metalocerámica e hidrocarburo fluorado ilus-
20 trará más aún las ventajas de este procedimiento. Se dan abajo
la resistencia a la abrasión comparativa de un recubrimiento de
100% de politetrafluoretileno y del recubrimiento de metalocerámica
y politetrafluoretileno. Se determinó la resistencia a la abrasión
moviendo alternativamente una espátula de acero
25 inoxidable de 56,25 x 181,25 mm con una carga de 2,25 kg a lo
largo de la superficie recubierta durante un número predeterminado
de ciclos a una velocidad de paso de 9 metros por minuto. Antes
y después de los ensayos de abrasión, se ensayó cualitativamente
la propiedad de liberación o desprendimiento del recubrimiento
30 cociendo una mezcla de torta y observando la tenden-



cia al pegado o adhesión.

Tabla de resultados del ensayo de abrasión

	Material	Resultado
5	100% de politetrafluoretileno	El recubrimiento fué separado del material de base del artículo después de 200 ciclos. La propiedad original de no adherencia resultó destruída.
10	Metalocerámica y politetrafluoretileno	No hubo reducción en las propiedades de no adherencia de la superficie después de 1000 ciclos. Los picos de metalocerámica que fueron expuestos después de aproximadamente 10 ciclos evitaron nueva abrasión de la superficie. Estos picos de la capa metalocerámica desgastaron la espátula en lugar de desgastar la espátula a la capa metalocerámica.

15 A partir de esta tabla se reconoce inmediatamente que el presente invento da como resultado una vida grandemente aumentada para el recubrimiento de metalocerámica e hidrocarburo fluorado.

Aunque la anterior descripción e ilustraciones describen algunas formas preferidas del invento, se deberá sobreentender que se pueden efectuar muchas modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance del invento y por esto se deberá sobreentender que este invento está limitado solamente por el alcance de las siguientes reivindicaciones.

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por

30



DIEZ años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con una superficie asperizada que tiene sobre ella un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, caracterizadas porque
5 el primer recubrimiento es una capa metalocerámica con una superficie porosa irregular con el componente metálico seleccionado del grupo consistente en aluminio, aleaciones de aluminio
10 acero inoxidable, aleaciones de níquel y cromo y mezclas de éstos, y el componente cerámico es seleccionado del grupo consistente en óxido de aluminio, dióxido de circonio, mulita y
mezclas de éstos y el segundo recubrimiento es una película de hidrocarburo fluorado seleccionado del grupo consistente en
15 politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, etileno-propileno fluorados y mezclas de éstos, penetrando y cubriendo la película de hidrocarburo fluorado toda
la superficie porosa de la capa metalocerámica.

2.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con la superficie asperizada y que tiene sobre ella un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, caracterizadas porque
20 el primer revestimiento o recubrimiento es una capa metalocerámica con una superficie porosa irregular con el componente metálico seleccionado del grupo consistente en aluminio, aleaciones
de aluminio, acero inoxidable, aleaciones de níquel y cromo y mezclas de éstos y el componente cerámico es seleccionado del
25 grupo consistente en óxido de aluminio, dióxido de circonio, mulita y mezclas de éstos y el segundo revestimiento es una película de hidrocarburo fluorado seleccionado del grupo consistente
en politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, etileno-propileno fluorados y mezclas de éstos,
30 penetrando y cubriendo la película de hidrocarburo fluorado una




parte sustancial de la superficie porosa de la capa metalocerámica.

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con una superficie asperizada que tiene sobre ella un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, caracterizadas porque el primer revestimiento es una capa metalocerámica pulverizada a la llama con una superficie porosa irregular con el componente metálico seleccionado del grupo consistente en aluminio, aleaciones de aluminio, acero inoxidable y aleaciones de níquel y cromo y mezclas de éstos y el componente cerámico es seleccionado del grupo consistente en óxido de aluminio, dióxido de circonio, mulita y mezclas de éstos y el segundo revestimiento es una película de hidrocarburo fluorado seleccionado del grupo consistente en politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, etileno-propileno fluorados y mezclas de éstos, penetrando y cubriendo la película de hidrocarburo fluorado toda la superficie porosa de la capa metalocerámica.

4.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con una superficie asperizada que tiene sobre ella un primer recubrimiento y un segundo recubrimiento, caracterizadas porque el primer revestimiento es una capa metalocerámica pulverizada a la llama con una superficie porosa irregular con el componente metálico seleccionado del grupo consistente en aluminio, aleaciones de aluminio, acero inoxidable, aleaciones de níquel y cromo y mezclas de éstos y el componente cerámico es seleccionado del grupo consistente en óxido de aluminio, dióxido de circonio, mulita y mezclas de éstos y el segundo revestimiento es una película de hidrocarburo fluorado seleccionado del grupo consistente en politetrafluoroetileno,

114 10



policlorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, etileno-propileno fluorados y mezclas de éstos, penetrando y cubriendo la película de hidrocarburo fluorado una parte sustancial de la superficie porosa de la capa metalocerámica.

- 5 5.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con una superficie asperizada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, (representado en el dibujo que se acompaña) y con los fines que se han especificado.

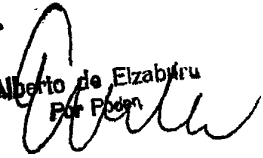
- 10 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 JUN 1965

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



320161

A.F.A.



320161

Fig. 1.

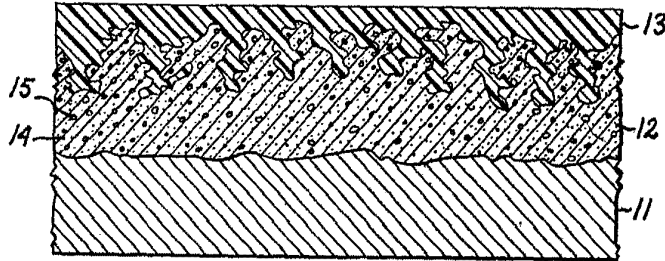


Fig. 2.

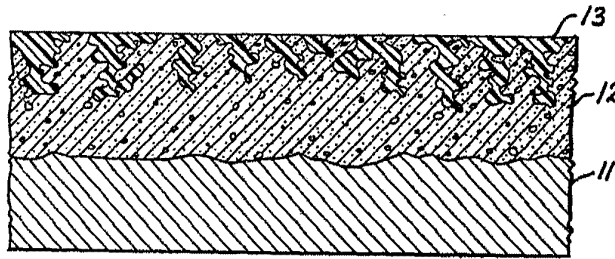


Fig. 3.



Alberto de Luis
Por Poder