

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE P.26045 - SPAIN.



425345

FC. 15-12-75

008G, B29F, A44j

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN EL REVESTIMIENTO DE UTENSILIOS
DE COCINA.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con perfeccionamientos
en el revestimiento de utensilios de cocina.

De acuerdo con la presente invención se proporci-
nan utensilios de cocina que poseen una superficie, que no
ha de ser sometida al fuego, revestida con una polisulfona

5



aromática. El revestimiento aplicado sobre el utensilio de cocina de la presente invención, comprende preferiblemente una polisulfona aromática pigmentada.

5 Los utensilios de cocina decorativos comprenden frecuentemente un plato metálico, particularmente de fundición, revestido con un esmalte. Dichos utensilios son generalmente costosos y pueden estar espuestos al desconchado del esmalte. Otros utensilios de cocina decorativos comprenden cristal resistente al calor u otro material vitreo que con frecuencia
10 está pigmentado, pero tales utensilios son también generalmente costosos. La presente invención proporciona utensilios de cocina en los cuales se han aplicado un revestimiento decorativo, termo-resistente y comparativamente barato.

15 La polisulfona aromática deberá ser, por lo menos antes de la aplicación del revestimiento, termoplástica.

Las polisulfonas aromáticas termoplásticas así como sus métodos de producción, se describen en las Patentes británicas 1.016.245; 1.060.546; 1.078.234; 1.109.842; 1.122.192; 1.124.200; 1.133.561; 1.153.035; 1.153.528; 1.163.332;
20 1.177.183; 1.234.301; 1.255.588; 1.265.144; 1.295.584; 1.296.383; 1.298.821 y 1.303.252; Patente belga 741.965; Patente Canadiense 847.963; Patente USA 3.432.468; Patente holandesa 69.03070; Patente alemana 1.938.806 y Patente Suiza 491.981, cuyas descripciones se incorporan en la presente invención con fines de referencia.

25 Las polisulfonas aromáticas termoplásticas, descritas en las patentes antes citadas, comprenden unidades recurrentes de fórmula:



30 en la que Ar es un radical aromático bivalente que puede va-

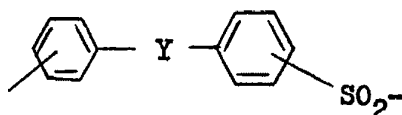
425345

- 3 -



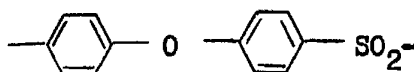
riar de una unidad a otra en la cadena polimérica (para formar copolímeros de distintos tipos). Las polisulfonas aromáticas termoplásticas tienen generalmente por lo menos algunas unidades de estructura:

5

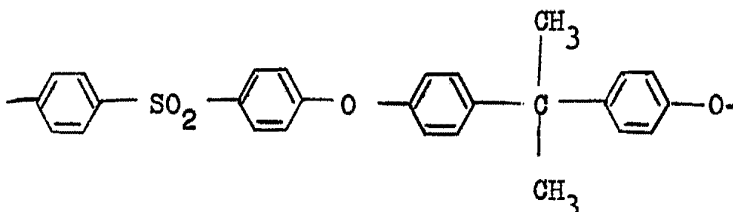


en donde Y es oxígeno o azufre o el residuo de un diol aromático, tal como 4,4'-bisfenol. Un ejemplo comercialmente disponible (Imperial Chemical Industries Limited) de tales polímeros, posee unidades recurrentes de fórmula:

10

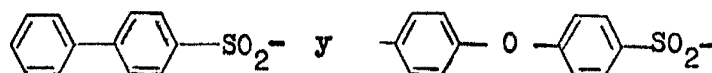


y se mencionan otros que tienen unidades recurrentes de fórmula:

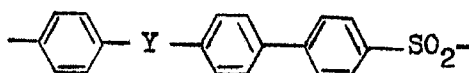


15

(Union Carbide Corporation) o unidades copolimerizadas en varias proporciones, de fórmulas:



(Minnesota Mining and Manufacturing Company). Otro grupo de tales polímeros tiene unidades recurrentes de fórmula:





5 en donde Y es oxígeno o azufre, que pueden ser copolimeriza-
das con unidades de otras fórmulas como las anteriormente da-
das. Tales polímeros preferidos tienen una viscosidad reduci-
da de por lo menos 0,3 (medida a 25°C en una solución del
polímero en dimetilformamida conteniendo 1 g de polímero en
100 cm³ de solución).

10 La polisulfona aromática puede contener un grupo
terminal reactivo, tal como un grupo hidroxilo, para mejorar
la adhesión a la superficie del utensilio de cocina. Dichas
polisulfonas se describen en la Solicitud de Patente Holande-
sa 71 08260.

15 El pigmento que con preferencia está presente en el
utensilio de cocina revestido de la invención, puede ser cual-
quier pigmento que sea estable a las temperaturas de cocinado
y a las temperaturas en las cuales se trate la polisulfona
aromática antes del revestimiento, en el caso de que se trate.
Pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, dióxido de tita-
nio, negro de humo y pigmento de cadmio.

20 La polisulfona aromática puede mezclarse también
con 5 a 0,01 % en peso (basado en la mezcla) de un agente que
pueda incrementar el peso molecular del polímero tras el ca-
lentamiento, tal como, por ejemplo, azufre y compuestos de
azufre tales como disulfuros y bistioles alifáticos y aro-
máticos. Después del revestimiento con dicha mezcla, el re-
25 vestimiento se calienta a una temperatura de 300 a 400°C, pa-
ra incrementar el peso molecular y para mejorar la resisten-
cia del polímero a las temperaturas.

30 Puede conseguirse un incremento similar del peso
molecular por irradiación del polímero revestido con radia-
ción ionizante, tal como, por ejemplo, rayos β , rayos elec-

425345

- 5 -



trónicos o ultra-violetas, seguido preferiblemente por otro calentamiento a una temperatura de 300 a 450°C, tal y como se describe en la Solicitud de Patente holandesa 71 17565. Puede conseguirse un incremento similar tras el calentamiento de polímero que tiene grupos terminales reactivos, tales como grupos hidroxilo, en presencia de oxígeno, convenientemente aire.

El incremento del peso molecular conduce generalmente a una resistencia mejorada a los procesos de lavado o de lavavajillas y evita el reblandecimiento y flujo del revestimiento en el caso de que éste llegara a supercalentarse.

La polisulfona aromática, si se desea premezclada con pigmento puede aplicarse según distintos métodos. La polisulfona aromática puede aplicarse a partir de una solución, conteniendo opcionalmente pigmento dispersado, y revestirse el utensilio de cocina mediante, por ejemplo, pulverización o inmersión, seguido por evaporación del disolvente. El disolvente es con preferencia uno que proporciona una solución polimérica con una larga vida útil: por ejemplo, mezclas de ciclohexanona (15-20 partes en volumen), metiletacetona (4-7 partes) y dimetilsulfóxido (1-3 partes) conteniendo 5 a 25 granos de polímero en 100 cm³ de solución. El polímero puede ser revestido mediante técnicas de lecho fluidificado o pulverizando partículas poliméricas preferiblemente en un gas contra la superficie que se ha de revestir, mientras que la superficie se encuentra por encima de la temperatura de reblandecimiento del polímero. Alternativamente, puede estamparse una pasta del polímero sobre la superficie o parte de la misma, mediante técnicas de impresión, tales como impresión con estarcido. Pueden producirse también diseños median-



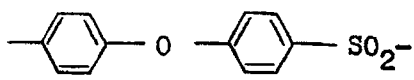
te tales técnicas de impresión o mediante ataque químico selectivo o disolución de porciones seleccionadas del revestimiento. Sin embargo, en el caso de que no esté presente ningún pigmento en el revestimiento inicial, es esencial añadir el pigmento en alguna etapa ulterior al objeto de obtener una superficie diseñada y pigmentada.

El utensilio de cocina puede ser de metal, por ejemplo, hierro, aluminio, acero, o de cerámica, por ejemplo, cristal, alfarería, porcelana. Ejemplos de utensilios de cocina son cacerolas y platos, ollas a presión, y similares.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se preparó mediante un método similar al descrito en el ejemplo 1 de la Solicitud de Patente holandesa 71 08260, una polisulfona aromática con unidades recurrentes de fórmula:



con una viscosidad reducida de 0,52 (medida a 25°C en una solución en dimetilformamida conteniendo 1 g de polímero en 100 cm³ de solución) y conteniendo un grupo terminal hidroxilo por cada 100 unidades recurrentes de polímero.

Se disolvió una muestra (100 g) del polímero en dimetilformamida (300 cm³). La superficie exterior no cocinante de una cacerola de aluminio, de 10 cm de profundidad y 20 cm de diámetro, fue revestida sumergiendo la cacerola en la solución de polímero. El revestimiento resultante fue secado calentándolo en un horno de circulación de aire a 150°C durante 1 hora y en un horno bajo presión reducida (aproximadamente 10 torr) a 150°C durante 30 minutos. El revestimiento



fue finalmente estufado en un horno a 350°C durante 30 minutos. El revestimiento tenía un espesor de alrededor de 150 μm.

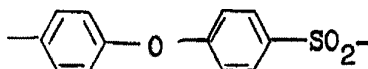
La cacerola recibió un empleo normal de cocina doméstica durante 2 meses, incluyendo un calentamiento en vacío, es decir sin contenido alguno, con una llama media de gas natural, durante 6 minutos. El revestimiento permaneció aún, tras este tratamiento, en buen estado.

EJEMPLO 2

Se disolvió una muestra (100 g) del polímero descrito en el ejemplo 1 en una mezcla disolvente que comprendía ciclohexanona (18 partes en volumen), metiletilcetona (5 partes en volumen) y dimetilsulfóxido (2 partes en volumen) para dar una solución que contenía 25 g de polímero en 100 cc de solución. En esta solución se agitó de forma completa un pigmento de rojo cadmio (2 g; rojo claro P684 Blythe Colours Ltd., Gresswell, Stoke-on-Trent, Staffordshire). Se revistió una cacerola de aluminio y el revestimiento fue secado por el método descrito en el ejemplo 1. Antes del estufado, el revestimiento fue impreso con estarcido empleando una pasta que comprendía una muestra del mismo polímero (25 g), dióxido de titanio (25 g) y dimetilformamida (50 g). La capa impresa fue secada por calentamiento en un horno con circulación de aire a 150°C durante 1 hora. La cacerola revestida e impresa fue entonces estufada a 350°C durante 30 minutos. El comportamiento de la cacerola fue similar al descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3

De forma similar a la descrita en el ejemplo 3 de la Patente británica No. 1.153.035, se preparó una polisulfona aromática termoplástica con unidades recurrentes de fórmula:





el polímero tenía una viscosidad reducida de 0,40 a 25°C en dimetilformamida (1 % p/v). A 100°C, se disolvió una muestra (49,5 g) del polímero y 0,5 g de azufre elemental en 200 cc de dimetilformamida. La solución se utilizó para recubrir la superficie exterior no cocinante de una cacerola de aluminio de 10 cm de profundidad y 20 cm de diámetro. El revestimiento fue secado por calentamiento a 150°C durante 1 hora, seguido por calentamiento a 350°C durante 15 minutos. El revestimiento era insoluble en dimetilformamida. El revestimiento tenía excelente comportamiento y apariencia, incluso después de un calentamiento repetido.

EJEMPLO 4

Una solución de la polisulfona aromática (25 g) del ejemplo 1, en dimetilformamida (100 cc), se aplicó a brocha sobre una cacerola de aluminio similar a la descrita en el ejemplo 1. La polisulfona aromática fue irradiada a temperatura ambiente con un haz electrónico procedente de un acelerador que tenía una tensión de arco de 500 kev, para dar una dosis de 100 Mrads. Tras calentarse a 250°C, el revestimiento no experimentó flujo alguno mientras que el revestimiento de una cacerola revestida similarmente pero sin la ulterior irradiación, mostró flujos de polímero tras calentarse a 250°C. El comportamiento del revestimiento podría ser mejorado por calentamiento durante o después de la irradiación.

NOTA
=====

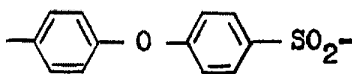
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el in-

30



5 vento corresponde a una solicitud de patente presentada en
 Inglaterra con el nº 18.183/73 de 16 de abril de 1.973, aco-
 giéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Conve-
 nios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
 esencia del referido invento por lo que se solicita Patente
 de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS
 EN EL REVESTIMIENTO DE UTENSILIOS DE COCINA; caracterizándose
 por lo siguiente:

10 1.- Perfeccionamientos en el revestimiento de uten-
 silios de cocina, caracterizados porque comprende aplicar a
 la superficie de no trabajo del utensilio una polisulfona
 aromática termoplástica que posee unidades recurrentes de fór-
 mula:



15 e incrementar el peso molecular de dicha polisulfona aromáti-
 ca.

 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1,
 caracterizados porque la polisulfona aromática termoplástica
 se aplica a partir de una solución.

20 3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones
 anteriores, caracterizados porque la polisulfona aromática
 contiene un pigmento.

 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó
 2, caracterizados porque se aplica un diseño al revestimiento
25 antes de incrementar el peso molecular de la polisulfona aro-
 mática.

 5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las rei-
 vindicaciones anteriores, caracterizados porque el peso mole-



cular de la polisulfona aromática se incrementa por irradiación empleando una radiación ionizante seleccionada entre rayos electrónicos, rayos β y ultra-violetas, a temperaturas de hasta 400°C.

6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el polímero irradiado se calienta a continuación de la irradiación a una temperatura de 300 a 400°C.

7.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la polisulfona aromática se mezcla, antes de su aplicación, con 5 a 0,01 % en peso de azufre o de un compuesto de azufre (basado en la mezcla) y el peso molecular de la polisulfona aromática se incrementa por calentamiento a una temperatura de 300 a 400°C.

8.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la polisulfona aromática contiene grupos hidroxilo terminales y el peso molecular se incrementa por calentamiento del polímero en presencia de oxígeno.

9.- Perfeccionamientos en el revestimiento de utensilios de cocina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 21 Mayo 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GONZÁLEZ ACEDO Y RUDEZ
p. Firmado: L. Gole Frazzudoz