



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 989**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/40** (2006.01)

**C23C 16/02** (2006.01)

**C23C 16/32** (2006.01)

**C23C 28/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04101245 .1**

96 Fecha de presentación : **25.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1580299**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54

Título: **Revestimiento protector, resistente a las altas temperaturas, transparente para dispositivos domésticos y método para su deposición.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.11.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.11.2011**

73

Titular/es: **WHIRLPOOL CORPORATION**  
**2000 M-63**  
**Benton Harbor, Michigan 49022, US**

72

Inventor/es: **Buzzi, Ermanno;**  
**Doyle, John Piero y**  
**Friesen, Thomas**

74

Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 989 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Revestimiento protector, resistente a las altas temperaturas, transparente para dispositivos domésticos y método para su deposición.

5 La presente invención se refiere a un dispositivo doméstico, particularmente un utensilio para cocinar, que comprende una superficie metálica expuesta, por ejemplo una superficie de acero inoxidable o aluminio, que puede ser sometida a un deterioro mecánico (raspaduras), químico (manchado) y térmico (amarilleo) y que se puede aprovechar de una protección añadida contra el envejecimiento consecuente durante el uso ordinario.

10 Es bien conocido que las partes metálicas usadas en el campo de los utensilios domésticos (por ejemplo, componentes de acero inoxidable y aluminio como encimeras de cocina, quemadores y tapaderas de gas, rejillas, parrillas de hornos, paneles frontales de hornos, rejillas de barbacoas, etc.) son expuestas a un entorno de temperaturas elevadas. Esta temperatura elevada puede inducir una oxidación acelerada sobre algunas superficies metálicas. El acero inoxidable, por ejemplo, es sometido así a un amarilleo estéticamente desagradable. En ciertos casos (es decir, en utensilios para cocinar con gas), el entorno hace adicionalmente posible la oxidación debido a la presencia de llamas cerca de las superficies metálicas. Además de ello, estas partes están sometidas a corrosión química y posibilidad de manchas provocadas por contacto con agentes de productos alimenticios y de limpieza, y los esfuerzos que acarrear tiempo y abrasión requeridos para limpiar estas superficies (por ejemplo, una superficie de acero inoxidable) pueden provocar raspaduras en las superficies, que pueden proporcionar seguidamente un sustrato rugoso sobre el que pueden atacar adicionalmente los vertidos de alimentos chamuscados. Además de ello, la supresión del material exógeno, como los residuos de incrustaciones por el agua evaporada, requiere normalmente agentes químicos que crean preocupaciones medioambientales crecientes. Además de ello, las marcas de huellas digitales, así como los halos y residuos de detergentes, son muy visibles y no son fáciles de suprimir sobre componentes de acero inoxidable. Además de ello, los componentes de aluminio no pueden ser sometidos a lavavajillas de forma segura sin oscurecer su superficie, porque los detergentes alcalinos presentes en el jabón de lavar vajillas provocan un ataque químico al aluminio.

25 Han sido aplicados métodos basados en sol-gel para depositar películas protectoras inorgánicas en la industria, pero las temperaturas y tiempos de curado necesarios para obtener revestimientos suficientemente densos, que hagan posibles buenas propiedades de barrera al oxígeno, provocan el amarilleo del sustrato de acero inoxidable. Además de ello, el máximo grosor del revestimiento conseguido mediante estos procedimientos conocidos es de uno o dos micrómetros, salvo que se aplique un procedimiento de revestimiento en múltiples etapas. Este bajo grosor puede reducir el rendimiento de barrera al oxígeno, en comparación con los revestimientos más gruesos (por ejemplo, 5 micrómetros) pero igualmente o más densos, constituidos por el mismo material.

30 El documento US-A-5192410 describe una capa cerámica coloreada que incluye óxido de silicio para partes decorativas de edificios y automóviles. El documento JP 62087114 A describe un utensilio para cocinar de aluminio con un material de radiación en rayos IR lejanos. el documento JP 6110769 A describe una herramienta con bordes de acero inoxidable revestida con óxido de Si.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar partes metálicas usadas en el campo de utensilios domésticos con una protección mejorada contra la oxidación, corrosión, abrasión y mantenimiento de uso y agrietamientos a temperaturas elevadas. Un objetivo secundario es proporcionar partes de acero inoxidable usadas en utensilios domésticos, particularmente utensilios para cocinar, con una visibilidad inferior de manchas/huellas digitales y una supresión más fácil, en menos tiempo y más aceptable para el medio ambiente de halos residuales de detergente, incrustaciones inducidas por agua y huellas digitales en comparación con superficies de acero inoxidable limpias. Un objetivo adicional es hacer posible el lavado de vajillas (es decir, resistente a la corrosión alcalina) para componentes de aluminio.

40 Según la invención, los solicitantes han encontrado que proporcionando a la superficie metálica de un utensilio doméstico, particularmente un utensilio para cocinar o un componente del mismo, una película de revestimiento basada en óxido de silicio, particularmente depositada sobre la superficie metálica por medio de depósito de vapor químico mejorado con plasma (PECVD), se obtiene un resultado muy bueno en términos de protección de la oxidación a temperaturas elevadas y el consecuente amarilleo del acero inoxidable y la estabilidad química, resistencia mejorada a las raspaduras superficiales y visibilidad reducida de manchas/suciedad, mientras se mejora la supresión de manchas de incrustaciones acuosas y marcas de huellas digitales. Mediante la expresión "basada en óxido de silicio" se quiere indicar cualquier tipo de capa cuya composición sea principalmente óxido de silicio, preferentemente con una composición química próxima a  $\text{SiO}_x$ , en la que x puede variar en un intervalo predeterminado.

45 La invención proporciona también un método para formar un revestimiento multi-capas protector y transparente depositado mediante técnicas de recubrimiento iónico usando un procedimiento de depósito de múltiples fases sobre acero inoxidable, acero, aluminio, hierro u otras superficies metálicas usadas en utensilios domésticos. El revestimiento resultante asegura una excelente barrera a la difusión de oxígeno y resistente a temperaturas elevadas, inhibiendo así la oxidación superficial a temperaturas elevadas y la consecuente decoloración/amarilleo de los sustratos metálicos expuestos al calor producido por calentadores que se instalan en utensilios domésticos. La superficie revestida proporciona adicionalmente una mejor resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, facilidad de mantenimiento, menor visibilidad de halos inducidos por jabones domésticos, visibilidad recudida de

huellas digitales y más fácil supresión de huellas digitales, halos y residuos de incrustaciones acuosas, en comparación con las superficies de acero inoxidable limpias. Además de ello, los componentes de aluminio revestidos pueden ser colocados de forma segura en un lavavajillas sin ocasionar oxidación.

5 Esta invención es particularmente útil para revestir metales usados en encimeras de cocinas a temperaturas elevadas, quemadores, tapaderas, cuencos, rejillas, estanterías, paneles externos de hornos y parrillas interiores, utensilios de cocina, piezas para barbacoas y otras partes que puedan aprovecharse de esta composición de revestimiento. El método y la composición proporcionan adicionalmente una buena adhesión del revestimiento al sustrato.

10 Esta invención proporciona también un procedimiento de depósito para revestir una superficie con un revestimiento transparente de tipo vítreo que incorpora el depósito de al menos una capa de  $\text{SiO}_x$  y, posiblemente, una capa de SiC.

Las principales ventajas de la presente invención (composición de revestimiento y método de depósito) son las siguientes:

- Mantenimiento del color original del material del sustrato, acabado superficial y textura.
- 15 • Protección contra efectos no deseados provocados por una oxidación a temperaturas elevadas (es decir, decoloración o "amarilleo") de componentes estándar de acero inoxidable.
- Mejora de la resistencia a la abrasión.
- Mejora de la resistencia a las manchas químicas.
- Reducción de la visibilidad de huellas digitales.
- 20 • Mejora de la resistencia al ataque y la supresión de huellas digitales e incrustaciones.
- Mejora de la durabilidad del producto.
- Mejora del rendimiento de limpieza.

25 Debido a la composición de revestimiento y al método de depósito, este revestimiento, aunque exhiba las características anteriores, es también transparente, está exento de defectos estéticos, es duro, con buena adherencia, flexible y resistente a la humedad, a la luz UV, a las grasas, al vapor de agua, al impacto y a temperaturas hasta 600°C.

30 El método preferido par aplicar el revestimiento según la invención es mediante depósito de vapor químico mejorado con plasma (PECVD) de monómeros adecuados, que derivan de la vaporización de precursores adecuados y que interaccionan seguidamente para formar polímeros con otros monómeros en una cámara de depósito a vacío tras una iluminación con plasma obtenido a través de generadores de radio-frecuencia o microondas de aproximadamente unos pocos kW de potencia, mientras que el voltaje aplicado sobre el área de depósito es de aproximadamente unos pocos de cientos de voltios. Los precursores preferidos son siloxanos y/o silanos (por ejemplo, hexametildisiloxano (HMDSO) y tetrametilsilano (TMS)). El procedimiento de PECVD es bien conocido, por ejemplo, a partir del documento US2002/0100420, y no necesita ser descrito aquí en detalle.

35 La composición de revestimiento puede ser definida generalmente como  $\text{SiO}_x$ , en la que x está comprendido preferentemente entre 1,8 y 2. Pueden estar presentes otros elementos en el revestimiento, como carbono e hidrógeno, pero su concentración en peso normalmente será menor que 1%.

40 El grosor del revestimiento de  $\text{SiO}_x$  es preferentemente entre 2 y 8 micrómetros. Con el fin de mejorar la adhesión del revestimiento de  $\text{SiO}_x$  y de mejorar las propiedades de barrera al oxígeno del revestimiento global, se aplica de forma preliminar una capa de "cebador" basada en SiC a la superficie metálica, con un grosor preferido inferior a 0,2 micrómetros. La capa de SiC ofrece la ventaja de acomodar la tensión de tracción a compresiva, dependiendo de las condiciones del crecimiento. La capa de base de SiC es aplicada también por medio de una técnica de PECVD, usando, por ejemplo, tetrametilsilano (TMS) como precursor.

45 El solicitante ha descubierto también que la composición según la presente invención es la mejor para reducir la visibilidad de huellas digitales sobre superficies metálicas de los utensilios domésticos. El sebo humano está compuesto por diferentes grasas que tienen un índice de refracción de aproximadamente 1,4-1,5. El índice de refracción de  $\text{SiO}_x$  es también de aproximadamente 1,4-1,5. Esto permite que las huellas digitales sean menos visibles cuando son depositadas sobre  $\text{SiO}_x$ . Por el contrario, las huellas digitales depositadas sobre una superficie metálica, que tiene un índice de refracción esencialmente imaginario y es básicamente reflexiva, interfiere más con los rayos luminosos que impactan sobre la superficie de forma visible.

50 Cuando una superficie de acero inoxidable tiene que ser revestida, el método comprende preferentemente una etapa preliminar para la pasivación del sustrato de acero inoxidable en baños de solución de ácido cítrico. Esto mejora la resistencia a la oxidación del revestimiento. Además de ello, es preferido desengrasar el sustrato metálico y aplicar

un ataque químico superficial para suprimir todas las impurezas superficiales.

La superficie metálica, después de su revestimiento por medio de PECVD, es tratada preferentemente en una atmósfera de oxígeno y nitrógeno, llevado a cabo así un tratamiento de estabilización formando óxido de silicio a partir del silicio libre que permanece en la superficie de la película de óxido de silicio.

- 5 La solución técnica según la presente invención es particularmente útil para encimeras de acero inoxidable de cocinas domésticas eléctricas o de gas, estructuras de quemadores de aluminio, tapaderas que quemadores, parrillas de quemadores, paneles externos (por ejemplo, panel de control, marco de puertas, panel para salpicaduras, cajón frontal de calentamiento, etc.), paneles exteriores de acero inoxidable de campanas extractoras de cocina (por ejemplo, panel frontal, superior y lateral), superficies de acero inoxidable de placas de cocción  
10 eléctricas y cuencos de acero inoxidable para placas de resistencias eléctricas.

Ejemplos de componentes revestidos según la invención

Se recogen a continuación algunos ejemplos que muestran las propiedades mecánicas y químicas mejoradas, observadas cuando se comparan muestra de acero AISI 304 revestidas con PECVD y sin revestir que medían 150 x 150 x 1 mm (con acabado de 2B y acabado con cepillado).

- 15
- Los resultados de un ensayo de dureza al rayado con lápiz (método de ensayo estándar ASTM D3363-00 para la dureza de una película mediante ensayo con lápiz) realizado sobre cupones revestidos y sin revestir muestran que el acero inoxidable revestido puede soportar en exceso la dureza del lápiz 9H, mientras que el acero inoxidable sin revestir es raspado por un lápiz de grado H.
- 20
- El ensayo de la resistencia a las raspaduras (método de ensayo estándar ASTM G171-03 para la dureza frente a raspaduras de materiales usando un estilete de diamante) realizado sobre cupones revestidos y sin revestir muestra que el acero inoxidable revestido puede soportar una fuerza de 1 Newton sin raspaduras, mientras que el acero inoxidable sin revestir es raspado aplicando 0,25 Newton.
- 25
- El ensayo de la abrasión de Taber (método de ensayo estándar ASTM D4060-95 para la resistencia a la abrasión de revestimientos orgánicos mediante abrasímetro de Taber) indica que no se observa ningún desgaste después de 2.000 ciclos sobre el cupón de acero inoxidable revestido.
- 30
- Los ensayos de propensión a las manchas (métodos de ensayo estándar ASTM D4828-94(2003)e1 para la capacidad práctica de lavado de revestimientos orgánicos) realizados sobre cupones revestidos y sin revestir han mostrado que no se observaron manchas ni a temperatura ambiente ni a 90°C, mientras que muchas manchas (mostaza, Ketchup, agua salada, limón) atacan al acero inoxidable sin revestir.
- 35
- Se han realizado ensayos de diferencia de color (práctica estándar ASTM E805-01a para la identificación de métodos instrumentales para la medición del color o la diferencia de color de materiales) sobre cupones revestidos y sin revestir, para establecer el cambio de color antes y después de una exposición a temperaturas elevadas.
- 40
- Los ensayos de resistencia al desgaste, realizados colocando una esponja de 10 x 10 mm de área en contacto con el cupón y haciéndolo pasar sobre la superficie con cargas crecientes de peso (150 g, 200 g, 250 g, 300 g, 350 g) ha mostrado que el acero inoxidable revestido es más resistente a las raspaduras que el acero inoxidable sin revestir, para diferentes grados de esponjas domésticas.
- 45
- Unas estructuras de quemadores de aluminio revestidas y sin revestir fueron tratadas por medio de un ciclo de lavado de vajillas con un detergente lavavajillas disponible en el comercio. El quemador sin revestir estaba completamente cubierto con una incrustación gris, mientras que el quemador revestido estaba intacto, y resistió sin degradación 20 ciclos más de lavado de vajillas.
- 50
- Una parrilla de acero revestido con cromo revestido y sin revestir usada como una parrilla de horno fue tratada a través de un ciclo a temperatura elevada de auto-limpieza pirolítica (aproximadamente 500°C). El quemador sin revestir estaba completamente cubierto por incrustaciones de óxidos azul oscuro, moradas y amarillas, mientras que la parrilla revestida estaba intacta y resistió sin degradación 10 ciclos pirolíticos más.
- Un disco calentador de acero inoxidable sin revestir usado como cocedor de agua fue usado durante un período de tiempo prolongado y los residuos de incrustaciones acuosas que se constituían en la parte superior de la superficie caliente pudieron ser fácilmente suprimidos de la parte revestida, y no tan fácilmente de la superficie de acero inoxidable sin revestir.

Ejemplo de método de depósito

- El material del sustrato se limpia a fondo usando productos de limpieza alcalinos y/o cavitación por ultrasonidos en baños de agua desmineralizada, si fuera compatible con la química del sustrato. La parte seguidamente se aclara en agua desmineralizada y seguidamente se seca. Se efectúa una inspección visual bajo luz fluorescente de neón para  
55 asegurar la limpieza de la parte. La parte se coloca en la cámara de enfriamiento colocándola en un soporte de partes

que ha sido diseñado de forma que el flujo de plasma y el fluido eléctrico de HF se distribuyan uniformemente sobre la parte. El soporte de partes puede ser parte de un dispositivo portador, que hace posible una carga y descarga más fácil de la cámara. Las paredes de la cámara están acolchadas con paneles, preferentemente hechos de aluminio, de forma que estas partes puedan ser fácilmente retiradas y fácilmente deslustradas con chorro de arena (el dispositivo portador y el soporte de partes están hechos también preferentemente de aluminio por la misma razón). Se cierra la puerta de la cámara y comienza el procedimiento de revestimiento. Un período inicial de 3 a 4 minutos está dedicado a hacer un vacío en la cámara: este período depende de la capacidad de bombeo y las dimensiones de la cámara, así como del vacío que se necesite obtener (normalmente  $< 1,5$  Pa). Seguidamente se activa una fase de limpieza con plasma (ataque químico) de aproximadamente 1 a 5 minutos usando gas argón (Ar) en la cámara, para suprimir cualquier partícula de suciedad restante. Seguidamente se hace crecer una capa interfacial opcional de SiC en aproximadamente 10 a 30 segundos sobre la superficie de la parte, usando TMS como gas precursor. Después de esto, se hace crecer el revestimiento de  $\text{SiO}_x$  sobre la superficie expuesta, en aproximadamente 30 a 90 minutos, usando HMDSO como gas precursor. El crecimiento de polímeros de silicón ( $\text{SiC}$  y  $\text{SiO}_x$ ) se produce a un voltaje o potencia del campo eléctrico predefinido, que depende de la geometría y la estructura de los componentes o partes que estén siendo revestidos. Opcionalmente puede ser aplicado un tratamiento oxidante posterior usando oxígeno durante aproximadamente 1 a 5 minutos. Opcionalmente puede ser aplicado un tratamiento posterior anti-iridescente basado en tetrafluorometano ( $\text{CF}_4$ ) y  $\text{O}_2$  durante aproximadamente 1 a 10 minutos. Se hace funcionar un vaciado final de la cámara, que requiere aproximadamente 30 segundos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Utensilio doméstico, particularmente utensilio par cocinar, que comprende una superficie de acero inoxidable, caracterizado porque esta superficie está provista con un revestimiento basado en óxido de silicio, aplicado a la superficie metálica por medio de depósito de vapor químico mejorado por plasma (PECVD), para mejorar la protección contra la oxidación a temperaturas elevadas.
2. Utensilio doméstico según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento comprende al menos una capa de  $\text{SiO}_x$ , en que x está comprendido entre 1,8 y 2.
3. Utensilio doméstico según la reivindicación 2, caracterizado porque el grosor de la capa de  $\text{SiO}_x$  está comprendido entre 2 y 8 micrómetros.
- 10 4. Utensilio doméstico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre la superficie de acero inoxidable y el revestimiento basado en óxido de silicio se proporciona posiblemente una capa basada en carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ).
5. Utensilio doméstico según la reivindicación 4, caracterizado porque el grosor de la capa basada en  $\text{SiC}$  es menor que 0,2 micrómetros.
- 15 6. Método para proporcionar a una superficie de acero inoxidable para un utensilio doméstico, particularmente un utensilio par cocinar, un revestimiento resistente a la temperatura, caracterizado porque se deposita una película de óxido de silicio sobre dicha superficie por medio de PECVD, siendo el precursor hexametildisiloxano (HMDSO) o hexametildisilano (HMDS)
- 20 7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque, antes del depósito de la película de óxido de silicio, se aplica una película de  $\text{SiC}$  a la superficie metálica por medio de PECVD.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el precursor de la película de  $\text{SiC}$  es un silano o tetrametilsilano (TMS).