

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 282**

51 Int. Cl.:  
**C23C 24/08** (2006.01)  
**C23D 5/00** (2006.01)  
**B32B 18/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09740389 .3**  
96 Fecha de presentación: **24.07.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2307590**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **Artículo que comprende un revestimiento cerámico y procedimiento de fabricación de dicho artículo aplicando un láser**

30 Prioridad:  
**29.07.2008 FR 0855221**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.03.2012**

73 Titular/es:  
**Seb S.A.**  
**Les 4M Chemin du Petit Bois**  
**69130 Ecully, FR**

72 Inventor/es:  
**PARENT, Fabrice;**  
**VOISIN, Laurent;**  
**PERILLON, Jean-Luc;**  
**HORY, Arnaud y**  
**JOLY, Quentin**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 377 282 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

Artículo que comprende un revestimiento cerámico y procedimiento de fabricación de dicho artículo aplicando un láser.

La presente invención se refiere de manera general a un artículo que comprende un soporte metálico que comprende dos caras principales y al menos un revestimiento cerámico que recubre al menos una de estas caras, así como un procedimiento de fabricación de tal artículo en el cual el revestimiento cerámico se fritado mediante rayo láser.

De modo clásico, tales revestimientos se aplican en forma de suspensión o de barbotina acuosa que contiene un polvo resistente al calor, luego se fritan mediante un tratamiento térmico (por ejemplo, mediante cocción en un horno) durante el cual los granos del polvo resistente al calor se sueldan entre sí por la acción del calor, lo que conduce a la consolidación del revestimiento.

10 En el caso particular de un esmalte, la fritada se obtiene generalmente mediante una cocción durante la cual se produce la fusión del polvo del esmalte, seguida de un enfriamiento durante el cual se lleva a cabo la vitrificación del esmalte. Con tal procedimiento de fritado (es decir, un procedimiento que emplea una cocción en un horno), la fritada de esmalte se debe aplicar sobre un soporte que es capaz de soportar la temperatura de fusión del esmalte (o más exactamente de su temperatura de reblandecimiento).

15 Ahora bien, el fritado que se realiza por una vía térmica de tipo cocción en un horno no permite realizar un revestimiento cerámico, en particular de tipo esmalte, sobre un soporte compuesto por un material que presenta una temperatura de fusión inferior a la del punto de reblandecimiento del revestimiento cerámico, ya que esto conduciría necesariamente a la fusión del soporte.

Además, cuando se realiza el fritado en un horno, presenta el inconveniente de que consume mucha energía.

20 Para remediar estos inconvenientes, el experto en la técnica sabe utilizar un láser para realizar el fritado de un revestimiento cerámico de tipo vítreo, tal como un vidriado o un esmalte.

Así, por ejemplo, la patente de Estados Unidos US 3 663 793 describe un procedimiento para formar un indicio o un motivo en la superficie de un artículo tal como la envoltura de una lámpara de vidrio sodiocálcico. Este procedimiento comprende una etapa de recubrimiento de al menos una parte de la superficie de la envoltura de una fritada vítreo pigmentada que contiene en particular óxido de plomo y que se presenta en forma de barbotina o de una suspensión acuosa, y luego una etapa de secado al aire para formar una capa pulverulenta. A continuación, la envoltura así revestida se somete entonces simultáneamente a la acción de la llama de un mechero y a la de un haz láser. La acción de la llama de un mechero permite una cocción de la capa pulverulenta a una temperatura del orden de 700 °C, durante la cual se transforma en un revestimiento del tipo esmalte blanco o vidriado.

30 Dado que la temperatura de la llama está muy cercana al punto de reblandecimiento del revestimiento (695 °C) y por debajo de la temperatura inferior de recocido («punto de tensión») de 470 °C del vidrio sodiocálcico que constituye la envoltura, el esmalte blanco (o vidriado) así formado constituye un revestimiento duradero y persistente que no se fractura cuando se somete al rayo láser. Si se ajusta la llama del mechero para que sea reductora, el óxido de plomo del vidriado se transforma en plomo por la acción del haz láser.

35 En el procedimiento de la patente de los Estados Unidos US 3 663 793, el fritado de la capa pulverulenta en esmalte blanco o vítreo se realiza mediante la acción de la llama de un quemador, teniendo el haz láser esencialmente por papel reducir el óxido de plomo de manera que se forme el indicio (o el motivo) en la superficie del vidriado.

Además, de la solicitud de patente japonesa JP 2 279 574 se conoce un procedimiento para decorar la superficie de una pared que puede ser de ladrillo, de cemento, de acero o de aluminio. Este procedimiento comprende una etapa de proyección de la llama sobre un material vítreo sobre la superficie de una pared para formar en ella una capa del revestimiento vítreo, seguida de una etapa de irradiación de algunas zonas de la superficie así revestida mediante un haz láser, para formar una película de esmalte sobre el revestimiento vítreo.

En el procedimiento de la patente japonesa JP 2 279 574, la capa del esmalte sobre el revestimiento vítreo está de hecho constituida por el revestimiento anteriormente vitrificado durante la proyección de la llama, en cuya superficie la acción del láser se manifiesta mediante la transformación de algunos compuestos del revestimiento, creando así en el nivel de las zonas irradiadas una capa decorativa de naturaleza superficialmente diferente del revestimiento vítreo. Del mismo modo que antes para el procedimiento de la patente de los Estados Unidos US 3 663 793, la utilización del láser en el procedimiento de la patente japonesa JP 2 279 574 no sirve para fritar la composición vítreo, sino únicamente para crear el motivo de decoración.

50 De la solicitud de patente francesa FR 2 575 422 se conoce un procedimiento de decoración, de marcación y de grabado con láser de objetos que tienen superficies esmaltadas. Este procedimiento comprende una etapa previa de mezcla en un esmalte de productos generadores de problemas que se disocian localmente y mediante acción óptica (por ejemplo, óxidos de titanio, de estaño, de cerio o de antimonio), luego una etapa de acción óptica sobre el esmalte

con la ayuda de un haz láser, por ejemplo, un láser de CO<sub>2</sub> o un láser de tipo YAG. A partir de lo que se da a conocer en la solicitud de patente francesa FR 2 575 472, la acción óptica mediante láser se realiza bien sobre una capa de esmalte previamente cocida por vía térmica y la decoración que entonces forma un enlace con la disociación del o de los productos generadores de problemas sobre las partes irradiadas, bien sobre una capa de esmalte no cocida, pero que recubre una capa de esmalte realizada siguiendo los procedimientos habituales (es decir, por lo general mediante cocción en un horno). Esta solicitud de patente francesa FR 2 575 422 no da a conocer, por lo tanto, ningún objeto que presente superficies esmaltadas mediante láser.

La solicitud de patente internacional WO 99/16625 describe un método de marcación por activación térmica de un soporte, en particular de acero inoxidable o de aluminio. Este método se basa en la irradiación, mediante un láser, de una capa uniforme y continua de un material de marcación adaptado al sustrato (en particular de tipo fritado de vidrio o de esmalte), conteniendo dicho material de marcación un concentrado que absorbe la energía de una radiación láser para crear un enlace sobre el sustrato. En la patente internacional WO 99/16625, la fritada de vidrio o de esmalte no se presenta en forma de barbotina acuosa, sino aceitosa, que tiene por lo tanto tendencia a extenderse. Así pues, no es posible formar un revestimiento discontinuo antes del fritado. Además, el fritado de una tal barbotina tiene tendencia a producir hollín, cuya presencia en la superficie del sustrato podría complicar la adhesión del revestimiento a formar. Finalmente, la porción del material de marcación que se irradia por rayo láser es igualmente continuo, lo que tiene por consecuencia que el sustrato no pueda experimentar una deformación después de la irradiación. Además, dado que la fritada de esmalte o de vidrio se formula en forma de una barbotina aceitosa, esto tiene por consecuencia una carbonización del aceite durante el fritado. Ahora bien, esta carbonización del aceite consume una parte importante de la energía aportada por el láser, que es superior a la necesaria para la evaporación del agua. Por lo tanto, disminuye el rendimiento energético del láser.

El objeto de la presente invención pretende paliar todos o parte de estos inconvenientes, mediante la formación de un revestimiento cerámico o metálico discontinuo fritado mediante láser, que se presenta en forma de una dispersión superficial de gotas solidificadas de material cerámico o metálico sobre un sustrato, con una densidad menor, incluso casi nula, a nivel de las partes del sustrato destinadas a experimentar una deformación, en particular de tipo embutición. El fritado mediante láser de un tal revestimiento permite por una parte liberarse de la restricción del soporte, que puede estar constituida, por lo tanto, por un material con un punto de fusión bajo mientras que el revestimiento podrá ser un material con un punto de fusión o de reblandecimiento elevado y, por otra parte, depositar tal revestimiento sin que suponga un aporte excesivo de energía.

Para tender a esto, la presente invención da a conocer un artículo que comprende un soporte metálico que comprende dos caras opuestas, y un revestimiento cerámico o metálico que recubre al menos una de las caras de dicho soporte, presentando dicho revestimiento cerámico o metálico un punto de reblandecimiento que es superior a la temperatura de fusión del soporte, y que comprende al menos un elemento que absorbe la radiación láser con una longitud de onda del orden de 1 µm, que representa al menos el 1% del peso de dicho revestimiento,

caracterizado por que dicho revestimiento cerámico o metálico es una capa discontinua que presenta una rugosidad de superficie Ra comprendida entre 2 µm y 10 µm, y un grosor comprendido entre 5 y 30 µm.

Por capa discontinua se entiende, en el sentido de la presente invención, una dispersión superficial de gotas solidificadas de material cerámico o metálico, presentando estas gotas un tamaño medio entre 1 y 40 µm y estando repartidas de manera homogénea en la superficie de la cara revestida, cuya tasa de revestimiento está comprendida entre el 30 y el 80%.

Por dispersión superficial de gotas solidificadas de material cerámico o metálico se entiende, en el sentido de la presente invención, una capa de material cerámico o metálico que se presenta en el estado dividido sobre un soporte (en el caso, el de un artículo culinario), de modo que la rugosidad de esta capa se crea por las gotas solidificadas de material cerámico o metálico.

Por tasa de revestimiento del soporte se entiende, en el sentido de la presente invención, la relación, expresada en porcentaje, de la superficie del soporte efectivamente revestido por la dispersión superficial de gotas solidificadas sobre la superficie total que se puede recubrir del soporte.

Por material cerámico, se entiende, en el sentido de la presente invención, todo material inorgánico, esencialmente no metálico.

Por esencialmente no metálico se entiende, en el sentido de la presente invención, que el material presenta una red inorgánica en la cual pueden encontrarse en muy poca cantidad elementos metálicos tales como aluminio, hierro, titanio, litio, sodio, potasio, calcio.

Se consideran materiales cerámicos en el sentido de la presente invención:

- materiales inorgánicos no metálicos de tipo no óxidos, tales como nitruros, boruros y carburos (en particular el carburo

de silicio),

- materiales inorgánicos no metálicos de tipo óxidos, tales como los óxidos de aluminio ( $Al_2O_3$ ), de titanio ( $TiO_2$ ), de zirconio, de silicio,

5 - materiales inorgánicos no metálicos compuestos, que están formados por materiales inorgánicos precipitados de tipo óxidos y de tipo no óxidos, y

- materiales naturales tales como el grafito, los aluminosilicatos, los zirconatos, etc.

Los materiales cerámicos son materiales resistentes al calor que tienen composiciones y estructuras heterogéneas, que no presentan un punto de fusión uniforme. Para tales materiales, la resistencia al calor se define generalmente por el punto de reblandecimiento.

10 Por punto o temperatura de reblandecimiento de un material resistente al calor, se entiende en el sentido de la presente invención, la temperatura a la que el material se reblandece o comienza a reblandecerse y alcanza una determinada consistencia en las condiciones normales.

Por material metálico se entiende, en el sentido de la presente invención, cualquier metal o aleación metálica apta para absorber la radiación láser de una longitud de onda del orden de  $1\ \mu m$ .

15 A título de materiales metálicos útiles para la presente invención para formar la capa discontinua se pueden citar en particular los aceros inoxidable (de grado alimentario y, preferentemente, los aceros inoxidable 304 y 309), el titanio y el níquel.

20 Para que el fritado del revestimiento cerámico o metálico del artículo según la invención se pueda realizar mediante un rayo láser, es necesario que el revestimiento comprenda un elemento que absorba la radiación emitida por el láser que trabaja a una longitud de onda determinada.

Por elemento absorbente se entiende de manera general una sustancia que se emplea para absorber la energía de un tipo determinado de radiación .

25 Por elemento absorbente de la radiación láser con una longitud de onda determinada se entiende, en el sentido de la presente invención, una sustancia empleada para absorber la energía del rayo láser emitido por un láser que emita con esta longitud de onda.

Dentro del ámbito de la presente invención, se utiliza ventajosamente un láser que trabaja a una longitud de onda del orden de  $1\ \mu m$ , como, por ejemplo, un láser en línea que emite a una longitud de onda de 980 nm, o un láser de fibra y que emite a una longitud de onda de 1064 nm.

30 A título de elementos que absorben el rayo láser de una longitud de onda del orden de  $1\ \mu m$  y que se podrían utilizar en la capa de la presente invención, se aconseja un elemento absorbente elegido entre los aceros inoxidable (preferentemente, los que están autorizados en el ámbito de uso alimentario), óxidos metálicos, en particular entre los óxidos de aluminio ( $AlO_3$ ), titanio ( $TiO_2$ ), los óxidos de hierro, los óxidos mixtos de cobre, hierro y manganeso, el carburo de silicio, carburo de wolframio y el grafito.

35 Así, en el caso de un revestimiento metálico en el sentido de la presente invención, éste está por naturaleza formado por un material que absorbe la radiación láser de una longitud de onda del orden de  $1\ \mu m$  y, por lo tanto, no es necesario añadir un elemento adicional que absorba la radiación láser en la suspensión acuosa de polvo metálico que se aplica sobre el soporte para formar el revestimiento.

Así mismo, se trata del caso de un revestimiento cerámico formado, por ejemplo, por aluminio o por titanio, que son igualmente materiales que absorben la radiación láser con una longitud de onda de  $1\ \mu m$ .

40 Por el contrario, si el revestimiento está realizado en un material inorgánico obtenido por la fusión de una frita de esmalte, por ejemplo, es necesario añadir al menos el 1% en peso, en relación al peso de la frita, de al menos un elemento que absorba la radiación láser con una longitud de onda del orden de  $1\ \mu m$  en la suspensión acuosa de la frita del esmalte (o barbotina) que se aplica sobre el soporte. En efecto, aunque una frita de esmalte comporte, en su composición (que es la obtenida después de un pase por el estado fundido) aluminio, ya no absorbe el rayo láser. En

45 efecto, el aluminio que entra en la composición de la frita de esmalte ya no está en la forma  $Al_2O_3$ : está incluido en una red inorgánica, es decir, unido a otros elementos diferentes a los elementos aluminio (Al) y oxígeno (O).

50 A título de elementos que absorben radiación láser con una longitud de onda del orden de  $1\ \mu m$ , es igualmente posible utilizar en el ámbito de la presente invención sustancias colorantes orgánicas (absorbentes orgánicos como, por ejemplo, los boratos orgánicos colorantes desarrollados por la sociedad Exciton) o pigmentos minerales tales como los óxidos de cobalto, de cromo y, en particular, los pigmentos minerales de pigmentos a base de  $CoCrFeNi$ ,  $ZrSiCoNi$ ,

CoAl.

Según un modo de realización particularmente ventajoso de la presente invención, el revestimiento cerámico es un revestimiento que comprende el esmalte, cuya composición está adaptada a la naturaleza del soporte, en particular un «esmalte para aluminio», un «esmalte para vidrio», un «esmalte para plancha de acero» (preferentemente de acero inoxidable) o un «esmalte para cerámica».

Por «esmalte para aluminio» se entiende, en el sentido de la presente invención, un esmalte con un punto bajo de reblandecimiento (inferior a 600 °C).

Por «esmalte para vidrio» se entiende, en el sentido de la presente invención, un esmalte con un punto de reblandecimiento comprendido entre 600 y 650 °C.

10 Por «esmalte para plancha de acero» (preferentemente, acero inoxidable) se entiende, en el sentido de la presente invención, un esmalte con un punto de reblandecimiento cercano a los 800 °C.

Por «esmalte para cerámica», se entiende, en el sentido de la presente invención, un esmalte con un punto de reblandecimiento muy elevado (en particular superior a los 900 °C).

15 Cualquiera que sea la naturaleza del esmalte que recubre el soporte, se debe adaptar al soporte en términos de coeficiente térmico.

Por supuesto, los parámetros del láser (en particular, la longitud de onda y la potencia) se deben adaptar a la naturaleza del esmalte utilizado. Por ejemplo, la fuerza del haz láser, la velocidad de barrido del haz láser, el tiempo de impulso y el periodo de retícula son parámetros a adaptar en función del esmalte y de la cantidad de elementos que absorben el rayo presentes en la composición del esmalte: hace falta menos energía para los esmaltes de bajo punto de fusión que para los esmaltes de alto punto de fusión.

A título de ejemplo de parejas (potencia láser/velocidad de barrido) que permiten realizar el fritado se aconseja (4 a 5 KW, 10 a 15 m/s), (200 W, 2 m/s) y (50 W, 400 a 500 mm/s).

25 Según una primera variante de este modo de realización, el soporte es de aluminio o de aleación de aluminio. Para una tal variante de realización, es posible utilizar un «esmalte para plancha de acero» cuya composición contiene típicamente:

SiO<sub>2</sub>: > 55%,

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% aproximadamente,

Na<sub>2</sub>O: 10% aproximadamente,

Li<sub>2</sub>O: < 5%,

30 Óxidos de bario, cobalto, níquel, cobre, titanio, manganeso: < 3% para cada uno de los compuestos,

los porcentajes indicados son porcentajes de masas.

El fritado mediante láser de un tal revestimiento que comprende el esmalte conduce a un esmalte vitrificado que contiene menos del 20% de elemento(s) fundente(s), mientras que el fritado mediante una vía más clásica tal como la cocción en un horno conduce a una tasa de fundente(s) bastante superior, del orden del 35%.

35 Por elemento fundente se entiende, en el sentido de la presente invención, cualquier sustancia presente en la composición del esmalte y que, incluso en cantidad mínima, baja la temperatura de reblandecimiento del material cerámico.

40 A título de elemento fundente utilizable en un revestimiento de esmalte según la invención, se aconseja los alcalinos y los alcalinos-térreos o más particularmente, el óxido de sodio, el óxido de potasio, el óxido de boro, el óxido de bismuto y el óxido de vanadio.

A título de aleaciones de aluminio que se podrían utilizar para realizar el soporte del artículo según la invención se aconsejan las aleaciones de aluminio esmaltables débilmente aleadas y las aleaciones de aleaciones de aluminio para colada.

En particular, a título de aleaciones de aluminio esmaltables poco aleadas y susceptibles, se aconseja:

45 - los aluminios «puros» al 99% de aluminio de la serie 1000 y, por ejemplo, las aleaciones 1050, 1100, 1200 y 1350,

- las aleaciones de aluminio y de manganeso de la serie 3000 y, por ejemplo, las aleaciones 3003, 3004, 3105 y 3005,
- las aleaciones de aluminio y de silicio de la serie 4000 y, por ejemplo, las aleaciones 4006 y 4007,
- las aleaciones de aluminio y de magnesio de la serie 5000 y, por ejemplo, las aleaciones 5005, 5050 y 5052, y 5754,
- las aleaciones de aluminio, silicio y magnesio de la serie 6000 y, por ejemplo, las aleaciones 6053, 6060, 6063, 6101 y 6951, y
- las aleaciones de aluminio, hierro, silicio de la serie 8000 y, por ejemplo, la aleación 8128.

A título de aleaciones de aluminio para colada susceptibles de ser utilizadas para realizar el soporte del artículo según la invención, es posible utilizar todo tipo de aleación de aluminio-silicio AS y, en particular, aleaciones de aluminio-silicio que se suelen producir en el ámbito de un esmaltado, ya que presentan una temperatura de fusión cercana, e incluso inferior, al punto de reblandecimiento de los esmaltes. Se aconseja más particularmente las aleaciones de aluminio-silicio AS y, preferentemente, las aleaciones de aluminio-silicio de tipo AS7 a AS12, es decir, las aleaciones AS que contienen del 7 al 12% de silicio de acuerdo con la antigua norma francesa NF AS 02-004.

Según una segunda variante de este modo de realización de la presente invención en el que el revestimiento cerámico es un revestimiento que comprende esmalte, el soporte es de acero inoxidable. Para un tal modo de realización, el revestimiento de esmalte puede ser un esmalte clásico tal como un «esmalte para plancha de acero», preferentemente acero inoxidable, de composición en peso:

SiO<sub>2</sub>: > 55%,

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% aproximadamente,

Na<sub>2</sub>O: 10% aproximadamente,

Li<sub>2</sub>O: < 5%,

Óxidos de bario, cobalto, níquel, cobre, titanio, manganeso: < 3% para cada uno de los compuestos.

Igualmente, es posible utilizar un «esmalte inox», pero es posible utilizar un «esmalte para cerámica» de composición:

SiO<sub>2</sub>: > 65%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: > 10%

Na<sub>2</sub>O: < 10%

K<sub>2</sub>O: < 10%

ZrO<sub>2</sub>: < 5%

siendo los porcentajes indicados porcentajes en masa.

Dentro del ámbito de este modo de realización ventajoso de la presente invención, donde el revestimiento cerámico es un revestimiento de esmalte, el artículo puede igualmente comprender, además del revestimiento de esmalte que recubre al menos una de las caras principales del soporte, un revestimiento antiadherente que comprende al menos una capa que comprende al menos una resina fluorocarbonada, sola o en mezcla con una resina de agarre termoestable y resistente a al menos 200 °C, formando dicha resina de agarre después del fritado una red continua fritada.

A título de resina fluorocarbonada utilizable en el revestimiento antiadherente según la invención, se aconseja el politetrafluoroetileno (PTFE), el copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoropropilviniléter (PFA), el copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP) y sus mezclas (en particular, una mezcla de PTFE y PFA).

A título de resina de agarre utilizable en el revestimiento antiadherente según la invención, se aconsejan las poliamidas imidas (PAI), los poliéteres imidas (PEI), las poliimidas (PI), las polietercetonas (PEK), las polieteretercetonas (PEEK), las polietersulfonas (PES) y los sulfuros de polifenileno (PPS) y sus combinaciones.

De manera preferente, el revestimiento antiadherente que recubre la base dura de esmalte comprende una capa de agarre primario y al menos una capa de acabado, definiendo al menos una de las capas de acabado una capa de superficie, comprendiendo la capa primaria y la o las capas de acabado cada una al menos una resina fluorocarbonada fritada, sola o en mezcla con una resina de agarre termoestable y resistente al menos a 200 °C, que forma(n) una red continua fritada de resina fluorocarbonada, y si falla, de resina de agarre.

La capa primaria puede igualmente comprender ventajosamente cargas minerales u orgánicas y/o pigmentos.

A título de cargas utilizables en la composición primaria del artículo según la invención, se pueden citar en particular el silicio coloidal, las laminillas de mica recubiertas de  $\text{TiO}_2$ , la alúmina, el corindón, el cuarzo y sus mezclas.

El revestimiento antiadherente, en particular a nivel de la capa primaria, puede comprender un elemento que absorbe la radiación láser con una longitud de onda de  $10,6 \mu\text{m}$ .

- 5 A título de ejemplo de elemento que absorbe la radiación láser con una longitud de onda de  $10,6 \mu\text{m}$ , se aconsejan los óxidos metálicos, en particular, los óxidos de hierro.

Sin embargo, como el revestimiento antiadherente se realiza sobre el revestimiento cerámico que comprende el esmalte, el fritado de un tal revestimiento se puede realizar ventajosamente mediante láser incluso si este revestimiento no comprende un elemento que absorba la radiación láser con una longitud de onda de  $10,6 \mu\text{m}$ .

- 10 En tal configuración, el rayo láser atraviesa el revestimiento antiadherente y es absorbido por el revestimiento cerámico subyacente, que lo calienta mediante conducción térmica.

De hecho, en tal configuración, es ventajoso que el revestimiento antiadherente comprenda cargas que permitan facilitar la conducción térmica en el interior del revestimiento antiadherente y, más particularmente, a través de la capa primaria de agarre. De una manera general, es menos deseable introducir cargas en la capa superficial, ya que conducirían a

- 15 reducir el carácter antiadherente del revestimiento.

Se pueden contemplar diferentes tipos de artículos de acuerdo con la invención. Por ejemplo, en el dominio culinario, se pueden contemplar discos planos destinados a embutición para presentar la forma final de un artículo culinario, o artículos culinarios en tanto que tales, destinados o no a la cocción de alimentos y cuya primera cara de las caras enfrentadas es una cara interior cóncava destinada a disponerse del lado de los alimentos que se podrían introducir en el artículo, y una segunda de las caras enfrentadas es una cara exterior convexa destinada a disponerse del lado de una fuente de calor.

- 20 Por disco plano, se entiende, en el sentido de la presente invención, una pieza plana y redonda metálica, comercialmente llana recortada en una plancha o una cinta.

- Igualmente, se pueden utilizar otros tipos de soportes planos, cuyo formato se adapta al artículo culinario que se desea realizar (en particular de formato elíptico, rectangular o cuadrado).

- 25 A título de ejemplos no limitantes de artículos culinarios de acuerdo con la presente invención se citarán en particular artículos culinarios tales como las cacerolas y las sartenes, los woks y las salteadoras, las planchas para hacer crêpes, las parrillas, los moldes y las bandejas para la pastelería, las bandejas y las rejillas de barbacoa.

- También se pueden contemplar otros tipos de soportes que no se limitan solamente al dominio culinario. Así, se puede igualmente contemplar a título de artículos de acuerdo con la invención los electrodomésticos, o incluso los componentes de plástico para el automóvil o la fabricación de frascos.

- 30 La presente invención tiene igualmente por objeto un artículo, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- una etapa de suministro de un soporte metálico que comprende dos caras opuestas, luego

- 35 - una etapa de aplicación de una composición cerámica o metálica sobre al menos una de dichas caras de dicho soporte para formar una capa no fritada, comprendiendo dicha composición cerámica o metálica un polvo cerámico o metálico y al menos un elemento que absorba la radiación láser a una longitud de onda del orden de  $1 \mu\text{m}$ , que representa al menos el 1% del peso de dicho polvo,

- una etapa de fritado mediante rayo láser con una longitud de onda del orden de  $1 \mu\text{m}$  y que irradia al menos parcialmente dicha capa discontinua,

- 40 caracterizándose dicho procedimiento por que:

- la composición cerámica o metálica es una dispersión acuosa, y

- al menos una de las etapas de aplicación de la composición acuosa y de fritado de la capa no fritada se realiza de manera que se forma un revestimiento cerámico o metálico discontinuo.

- 45 Preferentemente, el polvo cerámico o metálico se presenta en la composición cerámica o metálica a razón del 45% al 75% en peso del peso total de dicha composición.

Tal procedimiento presenta la ventaja de limitar netamente el consumo de energía que se suele necesitar para el fritado de un revestimiento cerámico, en particular de tipo esmalte, reduciéndolo un factor de 100 en comparación con un fritado por vía térmica.

Además, con tal procedimiento es posible realizar el fritado de un revestimiento cerámico sobre un soporte que no posee necesariamente la forma final del artículo, por ejemplo, un soporte plano, tal como un disco, que se destina a la embutición para conferirle la forma final del artículo: cada gota del material cerámico o metálico es independiente con una adherencia suficientemente fuerte sobre el soporte para que pueda experimentar ligeras deformaciones sin que la capa discontinua se despegue de éste.

Según un primer modo de realización del procedimiento de la invención, la etapa de fritado de la composición cerámica o metálica se realiza mediante un rayo láser que irradia mediante un barrido continuo (en forma de líneas con un grosor y un intervalo entre las líneas definidas) al menos una parte de la cara revestida de la composición cerámica.

Según un segundo modo de realización del procedimiento de la invención, la etapa de fritado de la composición cerámica se realiza mediante un rayo láser que irradia mediante un barrido discontinuo (en forma de manchas con diámetro e intervalo definidos) al menos una parte de la cara revestida de la composición cerámica.

Otras ventajas y particularidades de la presente invención se deducirán de la descripción que sigue, dada a título de ejemplo no limitante y hecha en referencia a las figuras adjuntas:

- en la figura 1 se representa una vista esquemática de la sección de un artículo culinario de acuerdo con la invención según una primera variante de la realización,

- en la figura 2 se representa una vista esquemática de la sección de un artículo culinario de acuerdo con la invención según una segunda variante de realización, y

- en la figura 3 se representa una vista esquemática de la sección de un artículo culinario de acuerdo con la invención según una tercera variante de la realización.

Los elementos idénticos representados sobre las figuras 1 a 3 se identifican mediante las mismas referencias numéricas.

En las figuras 1 a 3 se ha representado, a título de ejemplo de artículo culinario según la invención, una sartén 1 que comprende un soporte metálico 2 que se presenta en forma de casquete cóncavo provisto de un mango de presión 5, comprendiendo el casquete un fondo 1 y una pared lateral que se eleva a partir del fondo 1. El soporte 2 comprende una cara interior 21 que es la cara orientada del lado de los alimentos que se recibirían en la sartén 1, y una cara exterior 22 que está destinada a disponerse sobre una fuente externa de calor.

La cara interior 21 está revestida sucesivamente, a partir del soporte 2, de un revestimiento 3 cerámico o metálico y de un revestimiento antiadherente 4 que comprende sucesivamente a partir de la base dura 3 una capa de primaria 41 de agarre y dos capas de acabado 42, 43. El revestimiento 3 constituye así una base dura para el revestimiento antiadherente 4 que la recubre.

El revestimiento cerámico o metálico 3 que recubre la cara interna 21 del soporte 2 es una capa discontinua, que presenta una rugosidad de superficie Ra comprendida entre 2 µm y 10 µm, y un grosor comprendido entre 5 y 30 µm, preferentemente entre 5 µm y 15 µm. Esta capa discontinua 3 comprende de hecho una dispersión superficial de gotas de material cerámico o metálico 31 que están solidificadas y que presentan un tamaño de media entre 1 µm y 40 µm.

Sobre una primera variante de artículo culinario según la invención ilustrada en la figura 1, las gotas solidificadas se reparten de manera homogénea sobre toda la superficie de la cara interna 21, con una tasa de revestimiento de la cara interna 21 comprendida entre el 30 y el 80%.

Sobre una segunda variante de artículo culinario según la invención representada en la figura 2, la dispersión superficial de gotas 31 solidificadas, que recubre la cara interna 21 del soporte 2 para formar el revestimiento cerámico 3, no es uniforme. En esta primera variante, la densidad de gotas de esmalte es máxima a nivel de la parte central del fondo 12 de la sartén 1, y disminuye hacia la pared lateral 11.

Una tercera variante de artículo culinario según la invención presenta igualmente una dispersión superficial de gotas de material cerámico o metálico 31, que están solidificadas y recubren la cara interna 21 del soporte 2. Esta dispersión tampoco es uniforme. En esta variante, la densidad de gotas solidificadas 31 es nula a nivel de la zona 13 de unión entre el fondo 11 y la pared lateral 12 de la sartén (que corresponde a la parte del artículo que experimenta la conformación, en particular mediante embutición), y la densidad de gotas solidificadas 31 es máxima a nivel de la parte central del fondo 12 y de la pared lateral, que son las partes de la sartén que no experimentan ninguna deformación durante la conformación, en particular mediante embutición.

En las variantes de realización representadas en las figuras 1 a 3, las gotas de material cerámico o metálico 31, que están dispersas por la superficie de la cara interna 2, se encuentran incluidas en la capa de primaria 41 del revestimiento antiadherente 4, de manera que permite el agarre de la capa de primaria, de modo que se obtiene un mayor refuerzo mecánico del revestimiento antiadherente 4, en particular en términos de dureza y de adhesión a la base

5 dura 3 subyacente. Las partículas de resina fluorocarbonada fritada y las cargas de la capa de primaria 41, penetrando entre las gotas 31 solidificadas de material cerámico o metálico depositadas en la superficie de la cara interna 21, refuerzan la adherencia de la capa de primaria 41 sobre la base dura 3. Por consiguiente, el refuerzo mecánico del revestimiento antiadherente 4 aumenta a la vez gracias a las cargas en la capa de primaria 41 y gracias a la dispersión de gotas solidificadas 31 de la base dura 3 que desempeñan un papel análogo al de una carga reforzadora en la zona de interpenetración de dos capas 3, 41.

10 Además, en la figura 3 se muestra que la cara externa 22 del soporte 2 puede revestirse ventajosamente mediante un revestimiento externo de esmalte 6. El grosor de este revestimiento 6 externo (o de recubrimiento) suele estar comprendido entre 40  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , en particular entre 40  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  para un soporte de aleación de aluminio (débilmente aleado o de aluminio colado), entre 200  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$  para un soporte de hierro colado (en el sentido de una aleación de hierro y de carbono con más del 21% de carbono) y, finalmente, entre 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$  para un soporte de acero inoxidable.

15 El casquete 2 metálico que sirve de soporte es ventajosamente de aluminio o de aleación de aluminio, de colada de aluminio (o aleación de aluminio para colada), de acero inoxidable, de hierro colado (aleación en el sentido de la señal del término, a saber, un carbono con más del 21% de carbono) o de cobre.

A continuación se ofrecen dos modos de realización para el procedimiento de fabricación de un artículo culinario 1 de acuerdo con la invención según la primera variante de la realización, que comprende cada una de las etapas siguientes:

- una etapa de provisión de un soporte metálico 2 que comprende dos caras opuestas 21, 22;
- una etapa en la que se aplica sobre al menos una de las caras opuestas 21, una composición cerámica o metálica 3a en forma de una dispersión acuosa de un polvo cerámico o metálico; y
- una etapa de fritado de la composición cerámica o metálica 3a para formar la base dura continua 3.

25 En el primer modo de realización del procedimiento de la invención, el soporte 2 presenta la forma final de un artículo culinario, con una cara interna 21 cóncava destinada a quedar del lado de los alimentos que se podrían introducir en dicho artículo 1, y una cara externa 22 convexa destinada a quedar del lado de una fuente de calor. En otros términos, la conformación del artículo culinario se realiza antes de depositar cualquier revestimiento tanto interno como externo.

En el segundo modo de realización del procedimiento de la invención, la etapa de conformación del soporte 2 se realiza después de la etapa de realización del revestimiento antiadherente 4 sobre la base dura interna discontinua 3. Por lo tanto, se utiliza un soporte plano, por ejemplo, un disco, que se embutirá después de la etapa de fritado.

30 Para los dos modos de realización, la etapa de aplicación de la composición cerámica o metálica 3a sobre al menos una de las caras 21 del soporte viene precedida por una etapa de preparación de la superficie.

Ventajosamente, la aplicación de la composición cerámica o metálica 3a sobre la cara interna 21 viene precedida por una etapa de preparación de la superficie que puede variar en función de la naturaleza de los soportes:

- desengrasado ácido para un soporte de acero;
- microenarenado para un soporte de acero inoxidable
- 35 - desengrasado seguido o no de satinado, cepillado o enarenado para un soporte de aleación de aluminio, y un granallado para un soporte de hierro colado.

Para los dos modos de realización del procedimiento de la invención, la composición acuosa 3a comprende del 45% al 75% en peso de un polvo cerámico o metálico, con al menos un elemento que absorbe la radiación láser a una longitud de onda del orden de 1  $\mu\text{m}$ , que representa al menos el 1% en relación con el peso total de dicho polvo.

40 A título de composición cerámica o metálica (3a) utilizable en el procedimiento de la invención, es posible utilizar una barbotina acuosa de frita de esmalte, o una suspensión acuosa de aluminio, o de dióxido de titanio, o aún una suspensión acuosa de polvo de acero inoxidable (preferentemente adaptada a un uso alimentario) o una mezcla de estos compuestos diferentes.

45 Para los dos modos de realización del procedimiento de la invención, la etapa de fritado se realiza mediante irradiación con rayo láser de, al menos parcialmente, la o las caras 21, 22 revestidas con la composición resistente al calor 3a a una longitud de onda del orden de 1  $\mu\text{m}$ . El rayo láser aporta la energía necesaria para fritar las partes irradiadas revestidas por dicha composición resistente al calor 3a y realizar dicho revestimiento cerámico 3.

Para el fritado mediante láser, se puede utilizar bien un láser de fibra de tipo YAG que trabaja a una potencia de 50 W y que emite en una longitud de onda de 1064 nm, bien un láser de línea que trabaja a una potencia del orden de 350 W y

que emite en una longitud de onda de 980 nm. La potencia del láser (de fibra o de línea) se debe adaptar a la cadencia de producción y puede finalmente superar los 50 W o 350 W.

Según una primera alternativa del procedimiento de la invención, la composición cerámica o metálica 3a se aplica de manera que forma una capa no fritada 3 continua y la etapa de fritado se realiza por irradiación con rayo láser con un barrido discontinuo de esta capa no fritada 3.

Según una segunda alternativa del procedimiento de la invención, la composición cerámica o metálica 3a se aplica de manera que forma una capa no fritada 3 discontinua y la etapa de fritado se realiza por irradiación con rayo láser con un barrido discontinuo y/o continuo de dicha capa no fritada 3.

El barrido discontinuo se puede realizar, por ejemplo, mediante un láser de fibra de 4000 W con un punto de 800  $\mu\text{m}$ , que describe de forma automática una trama definida con anterioridad y que representa un número de píxeles (en dpi, o número de puntos de impactos láser) sobre la superficie de los discos. Esto permite no fritar las partes que se deformarán durante la conformación del soporte (en particular mediante embutición).

En el caso de un barrido discontinuo del rayo láser, por lo general éste va seguido inmediatamente por una etapa de eliminación de las partículas no fritadas (que no se adhirieron al soporte), que se puede realizar mediante soplado, cepillado, chorros de agua, chorros de aire, un baño de inmersión, por barrido, por vibraciones o ultrasonidos.

Para los dos modos de realización del procedimiento de la invención, la dispersión de la suspensión acuosa de polvo cerámico o metálico se puede aplicar sobre la cara interna 21 del soporte 2 mediante pulverización neumática con una presión de pulverización igual o superior a 4 bar y la cantidad de esmalte depositado sobre dicha cara interna 21 está comprendida entre 0,1  $\text{g}/\text{dm}^2$  y 3  $\text{g}/\text{dm}^2$ .

Para los dos modos de realización del procedimiento de la invención, el revestimiento antiadherente 4 sobre la capa de esmalte 3 se realiza mediante deposición de al menos una capa de la composición 4a a base de resina fluorocarbonada, luego una etapa de fritado para formar un revestimiento antiadherente 4 que se presenta en forma de una red continua fritada de resina fluorocarbonada, y esto, cualquiera que sea la naturaleza de la composición cerámica (en particular una suspensión acuosa de aluminio o de dióxido de titanio o incluso una barbotina acuosa de frita de esmalte) o metálica (en particular suspensión acuosa de polvo de acero inoxidable).

El fritado de revestimiento antiadherente 4 se puede realizar bien térmicamente en un horno, con una temperatura comprendida entre 370 °C y 430 °C, bien con un láser de  $\text{CO}_2$  cuya longitud de onda es de 10,6  $\mu\text{m}$ . Esta longitud de onda permite tener un tratamiento térmico más homogéneo.

## Ejemplos

### 30 Productos

#### Láseres

- Láser de fibra que funciona a una potencia de 4 kW y que emite a una longitud de onda de 1064 nm (ejemplos 1, 6).
- Fuente: YAG-Nd
- Velocidad de barrido: entre 10 y 15 m/s
- 35 - Diámetro del punto: entre 800 y 1200  $\mu\text{m}$
- Láser de fibra que funciona a una potencia de 5 kW y que emite a una longitud de onda de 1064 nm (ejemplos 2, 7)
- Fuente: YAG-Nd
- Velocidad de barrido: entre 10 y 15 m/s
- Diámetro del punto: entre 800 y 1200  $\mu\text{m}$
- 40 - Láser de fibra que funciona a una potencia de 50 W y que emite a una longitud de onda de 1064 nm (ejemplos 3, 4, 5)
- Fuente: Iterbio
- Velocidad de barrido: entre 200 y 800 mm/s
- Vectorización: entre 10 y 100  $\mu\text{m}$
- Diámetro del punto: 100  $\mu\text{m}$

Soportes

- Discos de aluminio 8128 de 300 mm de diámetro (ejemplos 1, 2, 6 y 7), destinados a embutición para formar el casquete de un artículo culinario,

- Plaquitas cuadradas de aluminio 4917 de 100 mm de lado (ejemplos 3 a 5)

5 Composiciones del revestimiento: se trata de suspensiones acuosas de frita de esmalte o de polvos de aluminio, de dióxido de titanio o de acero, cuyas características se presentan a continuación:

- Frita F1 de «esmalte para aluminio» de composición en peso:

$Al_2O_3$ : menos del 1%;

$B_2O_3$ : menos del 1%;

10  $BaO$ : menos del 1%;

$K_2O$ : del 5 al 20%;

$Li_2O$ : menos del 4%;

$Na_2O$ : 10 al 25%;

$P_2O_5$ : menos del 4%;

15  $SiO_2$ : del 30 al 40%;

$TiO_2$ : del 15 al 30%;

$V_2O_5$ : menos del 10%.

- Frita FC1 de «esmalte para aluminio» de composición en peso:

$Al_2O_3$ : menos del 1%;

20  $B_2O_3$ : menos del 1%;

$BaO$ : menos del 1%;

$K_2O$ : 12%;

$Li_2O$ : menos del 4%;

$Na_2O$ : 18%;

25  $P_2O_5$ : menos del 4%;

$SiO_2$ : 35%;

$TiO_2$ : 22%;

$V_2O_5$ : menos del 10%.

- Frita F2 de «esmalte para plancha de acero» de composición en peso:

30  $SiO_2$ : > 55%;

$B_2O_3$ : 10% aproximadamente,

$Na_2O$ : 10% aproximadamente,

$Li_2O$ : < 5%,

Óxidos de bario, cobalto, níquel, cobre, titanio, manganeso: < 3% para cada uno de los compuestos.

35 - Polvo de aluminio de granulometría  $d_{50} < 10 \mu m$ ,

- Polvo de dióxido de titanio de granulometría  $d_{50} < 5 \mu m$ ,

- Polvo de acero inoxidable 304 de granulometría  $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ .

Los porcentajes indicados son todos porcentajes de masas.

#### Absorbentes

- Óxido de hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) u óxido de hierro II ( $\text{FeO}$ ).

### 5 **Pruebas**

#### Evaluación de la resistencia a la abrasión

Se evalúa la resistencia a la abrasión que tiene el revestimiento antiadherente formado al someterlo a la acción de un tampón abrasivo de tipo SCOTH BRITE (marcada registrada) verde.

15 La resistencia a la abrasión que tiene el revestimiento se estima cuantitativamente por el número de pases del tampón que se necesitan para crear la primera rayadura (que corresponde a la aparición del metal que forma parte del soporte).

#### Evaluación de la antiadherencia

La antiadherencia se mide en función de la limpieza más o menos fácil de la leche quemada. La valoración es la siguiente:

- 15 ● 100: significa que la película de leche quemada se ha eliminado completamente mediante la aplicación simple de un chorro de agua del grifo de la cocina;
- 50: significa que hace falta añadir movimientos circulares del objeto bajo el chorro de agua para despegar completamente la película quemada;
- 25: significa que hace falta dejar en remojo durante 10 minutos y finalmente forzar el despegado pasando una esponja húmeda para eliminar completamente la película;
- 20 ● 0: significa que al final del proceso anterior, toda o parte de la película quemada sigue pegada.

#### Evaluación de la adherencia del revestimiento fritado sobre el soporte

25 La adherencia del revestimiento cerámico o metálico fritado sobre el soporte se evalúa igualmente. Para esto, se efectúa una prueba de cuadrícula según la norma ISO 2409, seguida de una inmersión del artículo durante 9 horas (mediante 3 ciclos de tres horas en agua hirviendo). A continuación se observa si el revestimiento antiadherente se ha despegado o no en algún punto.

La valoración es la siguiente:

- no se debe despegar ningún cuadrado para obtener una valoración de 100 (adherencia excelente);
- en caso de despegues, el valor obtenido es igual a 100 menos el número de cuadrados despegados.

#### Evaluación del aguante del revestimiento fritado frente a impactos

30 Para evaluar el aguante del revestimiento fritado a los impactos se procede del modo siguiente: la plaquita se somete a la acción de un punzón semiesférico de 20 mm de diámetro, de un peso de 2 kg, que cae desde 50 cm sobre el reverso. Se observa la cara recubierta.

Luego, sobre la parte impactada, se aplica firmemente una cinta adhesiva que se arranca violentamente y se examina la cinta en el microscopio óptico. La ausencia de polvo indica una adhesión excelente de la base dura sobre el soporte.

35 De una manera general para las aplicaciones culinarias, es la cara interior en el contacto con los alimentos la que se debe tratar según el procedimiento de la invención.

40 En los ejemplos se aplica una composición de revestimiento según el procedimiento de la invención en una de las caras de los sustratos. Después de voltear el soporte, la segunda cara bien se puede tratar de la misma manera (es decir, mediante fritado mediante láser) o bien se puede tratar de manera tradicional (es decir, mediante cocción en un horno a una temperatura del orden de  $560 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### **EJEMPLO 1:**

**a partir de una barbotina acuosa con base de frita de esmalte «aluminio» con absorbente y fritado mediante láser**

Modo de operar

1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad Ra de 1,5 µm.
2. Se prepara una barbotina acuosa de frita de esmalte a partir de la frita F1 de esmalte «aluminio» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:
  - 100 partes en peso de frita,
  - 60 partes en peso de agua y
  - 1 parte en peso de absorbente.
3. A continuación se aplica esta barbotina sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 5 bar: la capa obtenida es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 1,2 g.
4. Para el fritado láser de la capa esmaltada se utiliza el láser de fibra que funciona a 4 kW y que emite a una longitud de onda de 1064 nm: la radiación láser barre toda la superficie y consigue fritar las gotículas de esmalte para formar una capa de esmalte discontinuo.
5. El exceso de esmalte sin fritar se elimina mediante cepillado y soplado. El disco no se calienta de manera sensible porque se puede manipular con la mano sin protección.
6. A continuación se aplica sucesivamente sobre cada una de las caras una capa de primaria y una capa de acabado a base de PTFE. La aplicación de estas capas antiadherentes a base de PTFE puede realizarse por serigrafía o por pulverización neumática (o con rodillo).
7. El fritado de estas capas antiadherentes se realiza mediante estufado a 415 °C durante 7 minutos.
8. Finalmente, el disco preparado así se embute para formar el casquete de una sartén de acuerdo con la presente invención, de modo que la cara interna sea la que contenga una base dura debajo del revestimiento antiadherente.

Se constata que el revestimiento interno (sobre la cara interna) no presenta grietas visibles.

Evaluación de la resistencia a la abrasión

- Los resultados de la prueba de abrasión muestran que después de 20 000 pases de «ida/vuelta» de un tampón abrasivo, el revestimiento no presenta arañazos del metal.

Evaluación de la adherencia del revestimiento fritado sobre el soporte

La adherencia medida por la prueba de cuadrícula después de la inmersión es excelente: no se ha desprendido ningún cuadrado.

Evaluación de la antiadherencia (prueba denominada «de leche quemada»)

- La antiadherencia evaluada mediante la prueba de leche quemada da 50.

**EJEMPLO COMPARATIVO C1.1:**

**a partir de una barbotina acuosa a base de frita de esmalte «aluminio» sin absorbente y fritado mediante láser**

Modo de operar

1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad Ra de 1,5 µm.
2. Se prepara una barbotina acuosa de fritado de esmalte a partir de la frita FC1 de esmalte «aluminio» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:
  - 100 partes en peso de frita, y
  - 60 partes en peso de agua.
3. A continuación se aplica esta barbotina sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 5 bar: la capa obtenida es discontinua y el peso seco depositado es de 1,2 g antes del fritado.

4. Para el fritado láser de la capa esmaltada se utiliza el láser de fibra que funciona a 4 kW y emite a una longitud de onda de 1064 nm: el rayo láser barre toda la superficie.

La frita no absorbe la radiación, no se percibe calentamiento de la materia, la base dura permanece en forma de una capa de polvo sin adherir al sustrato metálico.

5 La ausencia de un elemento absorbente en tanto que tal no permite la realización de la base dura. Además, se observa que el  $TiO_2$  que está sin embargo presente en la composición de la frita a una altura de 22% no confiere a esta última propiedades absorbentes de la radiación láser.

#### **EJEMPLO COMPARATIVO C1.2:**

**a partir de una barbotina acuosa a base de frita de esmalte «aluminio» y fritado mediante estufado a 560 °C.**

#### 10 Modo de operar

1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad  $R_a$  de 1,5  $\mu m$ .

2. Se prepara una barbotina acuosa de frita de esmalte a partir de la frita F1 de esmalte «aluminio» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:

- 15
- 100 partes en peso de frita, y
  - 60 partes en peso de agua.

3. A continuación se aplica esta barbotina sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 5 bar: la capa obtenida es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado está comprendido entre 0,6 y 0,8 g.

4. La capa discontinua se estufa en un horno a 560 °C durante 8 minutos para que se endurezca.

20 5. A continuación se aplica sucesivamente sobre cada una de las caras del soporte una capa de primaria y una capa de acabado a base de PTFE. La aplicación de estas capas antiadherentes a base de PTFE se puede realizar por serigrafía o por pulverización neumática (o con rodillo).

6. El fritado de estas capas antiadherentes se realiza mediante estufado a 415 °C durante 7 minutos.

25 7. Finalmente, el disco así preparado se embute para formar el casquete de una sartén de acuerdo con la presente invención, de manera que la cara interna sea la que comprende una base dura por debajo del revestimiento antiadherente.

El revestimiento interno (cara interna) no presenta grietas visibles.

#### Evaluación de la resistencia a la abrasión

30 Los resultados de la prueba de abrasión muestran que el primer arañazo (que corresponde a la aparición del metal que forma el soporte) se observa visualmente (con un aumento óptico de 8X) después de 20 000 pases del tampón.

#### Evaluación de la adherencia del revestimiento fritado sobre el soporte

La adherencia medida mediante la prueba de cuadrícula después de la inmersión es excelente: no se ha desprendido ningún cuadrado.

#### Evaluación de la antiadherencia (prueba denominada «de leche quemada»)

35 La antiadherencia evaluada mediante la prueba de leche quemada da 100.

Los resultados de los ensayos son comparables a los obtenidos en el ejemplo 1, pero con un consumo energético muy superior.

El consumo energético  $\Delta Q_2$  se ha comparado con el de  $\Delta Q_1$  de un fritado mediante láser basándose en la fórmula (1):

$$(1) \quad \Delta Q_i = m_i \cdot C_{p_i} \cdot \Delta T_i$$

40 donde:

- i designa el material como sigue:

- $i = 1$  para designar el disco de aluminio,
- $i = 2$  para designar la capa discontinua de esmalte

-  $Cp_i$  designa la capacidad calorífica del material  $i$ ,  
 -  $\Delta T_i$  designa la variación de temperatura que sufre el material  $i$ , y

5 -  $m_i$  designa la masa del material,

Un fritado del disco esmaltado mediante estufado a 560 °C genera un consumo energético  $\Delta Q_1$  de 194 400 J, considerando que:

- se tiene en cuenta sus dimensiones, el disco pesa aproximadamente 400 g ( $m_1$ ),
- la variación de temperatura  $\Delta T_1$  que experimenta el soporte de aluminio es de 560 °C – 20 °C (temperatura ambiente), o sea, una diferencia de temperatura de 540 K,
- la capacidad calorífica  $Cp_1$  del aluminio es de 900 J/kg \* K.

15 Para el cálculo del consumo energético  $\Delta Q_1$  durante el estufado no hemos tenido en cuenta la capa de esmalte, ya que el consumo de energía para cocer 1,2 g de esmalte a 560 °C es insignificante en relación con el necesario para elevar la temperatura de 20°C a 560 °C de un disco de 400 g de aluminio. Además, este cálculo no tiene en cuenta el conjunto de pérdidas relacionadas con el uso del horno (el propio horno, el aire, los transportadores mecánicos).

La estimación del consumo energético  $\Delta Q_2$  del fritado mediante láser se ha realizado, por lo tanto, considerando que:

- solo se calienta la base dura ( $m_2 = 1,2$  g) y no todo el disco,
- la variación de temperatura  $\Delta T_2$  que experimenta la frita de esmalte es de 2500 °C – 20 °C (temperatura ambiente), o sea, una diferencia de temperatura de 2420 K,
- 20 - la capacidad calorífica  $Cp_2$  de la frita es de 800 J/kg \* K.

El consumo energético  $\Delta Q_2$  del fritado mediante láser no es más que 2381 J, o sea, un consumo energético reducido en más del 98% (98,7% exactamente) en relación con un estufado a 560 °C.

25 La relación de los consumos de energía  $\Delta Q_1/\Delta Q_2$  da 1,22%, lo que corresponde a una reducción del consumo de energía del 98,7% cuando se pasa de un estufado a 560 °C a un fritado mediante láser en las condiciones experimentales indicadas anteriormente.

Además de las aproximaciones mencionadas, el cálculo es igualmente aproximativo en la medida en que la temperatura alcanzada por la frita bajo la acción del láser se ha sobrevalorado.

Además, el rendimiento del láser es del orden del 66% y el calentamiento residual del disco es muy pequeño (algunos grados), incluso con un barrido continuo.

30 A pesar de ello, el solicitante ha considerado que el conjunto de consideraciones anteriores no eran de una naturaleza que hicieran modificar sensiblemente la relación energética al láser.

**EJEMPLO 2:**

**a partir de una barbotina acuosa de «frita de esmalte de acero» con absorbente y fritado mediante láser**

Modo de operar

- 35 1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad Ra de 1,5 µm.
2. Se prepara una barbotina acuosa de frita de esmalte a partir de la frita F2 de esmalte «acero» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:
- 100 partes en peso de frita,
  - 40 ■ 60 partes en peso de agua, y
  - 1 parte en peso de absorbente.

3. Luego, se aplica esta barbotina sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 5 bar: la capa obtenida es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 1,2 g.
4. Para el fritado láser de la capa de esmalte depositada se utiliza el láser de fibra que funciona a 5 kW y emite a una longitud de onda de 1064 nm: la radiación láser barre toda la superficie y consigue fritar las gotículas de esmalte para formar una capa de esmalte discontinua.
5. El exceso de esmalte sin fritar se elimina mediante cepillado y soplado. El disco no se ha calentado de manera sensible ya que se puede manipular con la mano sin protección.
6. A continuación se aplica sucesivamente sobre cada una de las caras una capa de primaria y una capa de acabado a base de PTFE. La aplicación de estas capas antiadherentes a base de PTFE se puede realizar por serigrafía o por pulverización neumática (o con rodillo).
7. El fritado de estas capas antiadherentes se realiza mediante estufado a 415 °C durante 7 minutos.
8. Finalmente, el disco preparado así se embute para formar el casquete de una sartén de acuerdo con la presente invención, cuya cara interna es la que comprende una base dura esmaltada por debajo del revestimiento antiadherente.

Se constata que el revestimiento interno no presenta grietas visibles.

#### 15 Evaluación de la resistencia a la abrasión

Los resultados de la prueba de abrasión demuestran que después de 20 000 pases de «ida/vuelta» de un tampón abrasivo, el revestimiento no presenta arañazos del metal.

#### Evaluación de la adherencia del revestimiento fritado sobre el soporte

La adherencia medida mediante la prueba de cuadrícula después de la inmersión es excelente: no se ha desprendido ningún cuadrado.

#### Evaluación de la antiadherencia (prueba denominada «de leche quemada»)

La antiadherencia evaluada mediante la prueba de leche quemada da 50.

#### **EJEMPLO comparativo C2:**

25 **a partir de una barbotina acuosa de «frita de esmalte de acero» sin absorbente y fritado mediante estufado a 560 °C**

#### Modo de operar

1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad Ra de 1,5 µm.
2. Se prepara una barbotina acuosa de frita de esmalte a partir de la frita F2 de esmalte de «acero» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:
- 100 partes en peso de frita, y
  - 60 partes en peso de agua.
3. A continuación se aplica esta barbotina sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática por debajo de 5 bares: la capa depositada es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 1,2 g.
- 35 4. La capa discontinua se estufa en un horno a 560 °C durante 8 minutos para que se endurezca.
- La temperatura de estufado es insuficiente para obtener el endurecimiento de la base dura, que permaneces en forma pulverulenta sin adherirse al soporte.
- Un estufado a temperatura más elevada, en particular a 650 °C, que es una temperatura que permite el endurecimiento y el fritado de la base dura) conduce, por el contrario, a la fusión y a la deformación del soporte.
- 40 La comparación de los ejemplos 2 y C2 muestra, por lo tanto, que el fritado láser permite acceder a formulaciones de base que tienen puntos de fusión superiores a los del sustrato.

**EJEMPLO 3:**

**a partir de una suspensión acuosa de aluminio sin absorbente y fritado mediante láser**

Modo de operar

- 5 1. Se utiliza como soporte una plaquita de aluminio 4917 de forma cuadrada de 100 mm de lado. Esta plaquita se desengrasa y luego se satina.
2. Se prepara una dispersión acuosa que contiene el 70% en peso de polvo de aluminio.
3. A continuación se aplica esta dispersión acuosa sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 3 bar: la capa depositada es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 0,7 g.
- 10 4. Para el fritado láser de la cara esmaltada, se utiliza el láser de fibra que funciona con una potencia de 50 W y emite a una longitud de onda de 1064 nm: el rayo láser barre toda la superficie y consigue calentar las partículas de aluminio. Estas partículas se anclan al soporte de aluminio mediante una fusión superficial local del soporte.
5. Se obtiene un revestimiento discontinuo gris claro con una tasa de recubrimiento del 50% y una rugosidad Ra entre 2 y 5 µm; el grosor de la base dura está comprendido entre 1 y 5 µm.

Evaluación del aguante a los impactos

- 15 Inmediatamente después de golpear sobre la capa cerámica fritada, la observación de la cara revestida no muestra zonas desconchadas.

Sobre la parte impactada se aplica firmemente una cinta adhesiva que se arranca violentamente y se examina la cinta en el microscopio óptico: se constata la ausencia de polvo sobre la cinta, lo que es revelador de una excelente adhesión de la base dura sobre el soporte.

20 **EJEMPLO 4:**

**a partir de una suspensión acuosa de dióxido de titanio sin absorbente y fritado mediante láser**

Modo de operar

1. Se utiliza como soporte una plaquita de aluminio 4917 de forma cuadrada de 100 mm de lado. Esta plaquita se desengrasa y luego se satina.
- 25 2. Se prepara una dispersión acuosa que contiene el 70% en peso de dióxido de titanio.
3. A continuación se aplica esta dispersión acuosa sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 3 bar: la capa depositada es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 0,6 g.
- 30 4. Para el fritado láser de la capa de aluminio depositada se utiliza el mismo láser de fibra que en el ejemplo 3: el rayo láser barre toda la superficie y consigue calentar las partículas de dióxido de titanio. Estas partículas se anclan al soporte aluminio mediante una fusión superficial local del soporte.
5. Se obtiene un revestimiento discontinuo negro con una tasa de revestimiento del 60% y una rugosidad Ra entre 2 y 5 µm; el grosor de la base dura está comprendido entre 1 y 5 µm.

Evaluación del aguante a los impactos

- 35 Inmediatamente después de golpear sobre la capa cerámica fritada, la observación de la cara revestida no muestra zonas desconchadas.

Sobre la parte impactada se aplica firmemente una cinta adhesiva que se arranca violentamente y se examina en el microscopio óptico: se constata la ausencia de polvo sobre la cinta, lo que es revelador de una excelente adhesión de la base dura sobre el soporte.

**EJEMPLO 5:**

40 **a partir de una suspensión acuosa de polvo de acero inoxidable sin absorbente y fritado mediante láser**

Modo de operar

1. Se utiliza como soporte una plaquita de aluminio 4917 de forma cuadrada de 100 mm de lado. Se desengrasa esta plaquita y luego se satina.

2. Se prepara una dispersión acuosa de polvo de acero inoxidable siguiendo las proporciones indicadas a continuación:

- 100 partes en peso de polvo de inox 304 de diámetro  $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ ,
- 45 partes en peso de agua desmineralizada,
- 1 parte en peso de tensioactivo, y

5 - 5 partes de un alcohol (típicamente propanol),

para obtener una suspensión homogénea.

3. A continuación se aplica esta dispersión acuosa sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 3 bar: la capa depositada es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 0,4 g.

10 4. Para el fritado láser de la capa de aluminio depositado, se utiliza el mismo láser de fibra que en los ejemplos 3 y 4: el rayo láser barre toda la superficie y consigue calentar las partículas de acero. Estas partículas se anclan al soporte de aluminio mediante una fusión superficial local del soporte.

5. Se obtiene un revestimiento discontinuo negro con una tasa de recubrimiento del 30% y una rugosidad  $R_a$  entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ ; el grosor de la base dura está comprendido entre 1 y 15  $\mu\text{m}$ .

#### Evaluación del aguante a los impactos

15 Inmediatamente después de golpear sobre la capa cerámica fritada, la observación de la cara revestida no muestra zonas desconchadas.

Sobre la parte impactada se aplica firmemente una cinta adhesiva que se arranca violentamente y se examina al microscopio óptico: se constata la ausencia de polvo sobre la cinta, lo que es revelador de una excelente adhesión de la base dura sobre el soporte.

20 **EJEMPLO 6:**

**a partir de una pasta aceitosa de una frita de esmalte aluminio con absorbente y fritado mediante láser**

#### Modo de operar

1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad  $R_a$  de 1,5  $\mu\text{m}$ .

25 2. Se prepara una suspensión aceitosa de frita de esmalte a partir de la frita F1 de esmalte «aluminio» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:

- 10 partes en peso de frita de esmalte,
- 120 partes en peso de un aceite a base de derivados de resinas y terpenos,
- 40 partes en peso de una esencia de petróleo de tipo D60, y

30 ■ 2 partes en peso de absorbente.

3. A continuación se aplica esta dispersión sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 3 bar:

- debido a la enorme tendencia a la extensión que tiene la dispersión aceitosa, no es posible obtener una capa discontinua,

35 - entonces se modifica la composición de la dispersión aceitosa como sigue:

- 100 partes en peso de frita de esmalte,
- 70 partes en peso de aceite, y
- 2 partes en peso de absorbente.

40 - Se deposita la capa uniformemente, pero de manera discontinua, por serigrafía. Para inmovilizar las gotas e impedir su coalescencia, es necesario que el revestimiento depositado se seque con aire caliente o infrarrojos antes de fritar mediante láser.

4. Para el fritado láser de la capa esmaltada se utiliza el mismo láser de fibra que en el ejemplo 1:
- se debe aumentar la radiación láser y disminuir la velocidad de barrido para recorrer toda la superficie y permitir el fritado de las gotículas de esmalte. Durante el paso del láser se constata una emanación importante de humos negros.
  - el revestimiento obtenido está negro y recubierto por un fino polvo de carbón.
5. A continuación se aplica sucesivamente sobre la capa de esmalte así formada una capa de primaria y una capa de acabado a base de PTFE. La aplicación de estas capas antiadherentes a base de PTFE se puede realizar por serigrafía o por pulverización neumática (o con rodillo).
6. El fritado de estas capas antiadherentes se realiza mediante estufado a 415 °C durante unos 7 minutos.
7. Finalmente, el disco así preparado se embute para formar el casquete de una sartén de acuerdo con la presente invención, de manera que la cara interna sea la que comprende una base dura por debajo del revestimiento antiadherente.

Este revestimiento interno (cara interna) no presenta grietas visibles.

#### Evaluación de la adherencia del revestimiento fritado sobre el soporte

- La adherencia medida mediante la prueba de la cuadrícula después de la inmersión es mediocre: hay muchos cuadrados arrancados debido a la presencia de partículas de carbono no adherentes debido a la combustión del aceite.

#### **EJEMPLO 7:**

#### **Fritado mediante láser en 2 etapas de una base dura en esmalte y luego de un revestimiento antiadherente a base de PTFE**

#### Modo de operar

1. Se utiliza como soporte un disco de aluminio de 300 mm de diámetro. Se desengrasa este disco y luego se cepilla para obtener una rugosidad Ra de 1,5 µm.
2. Se prepara una barbotina acuosa de frita de esmalte a partir de la frita de esmalte F1 «aluminio» siguiendo las proporciones indicadas a continuación:
- 100 partes en peso de frita,
  - 60 partes en peso de agua, y
  - 1 parte en peso de absorbente.
3. A continuación se aplica esta barbotina sobre una de las caras del soporte mediante pulverización neumática a 5 bar: la capa depositada es discontinua y el peso seco depositado antes del fritado es de 1,2 g.
4. Para el fritado mediante láser de la capa esmaltada se utiliza el mismo láser de fibra que en el ejemplo 2 (que funciona a una potencia de 4 kW): el rayo láser barre toda la superficie y consigue fritar las gotículas de esmalte para formar una capa de esmalte discontinua sobre cada una de las caras del soporte.
5. A continuación se aplica sucesivamente sobre la capa de esmalte así formada una capa de primaria y una capa de acabado a base de PTFE. La aplicación de estas capas antiadherentes a base de PTFE se puede realizar por serigrafía o por pulverización neumática (o con rodillo).
6. El fritado de estas capas antiadherentes se realiza igualmente mediante láser: el calentamiento de la base dura cerámica subyacente basta para asegurar el fritado del revestimiento de PTFE.
7. Finalmente, el disco preparado así se embute para formar el casquete de una sartén de acuerdo con la presente invención, de manera que la cara interna sea la que comprende una base dura por debajo del revestimiento antiadherente.
- El revestimiento interno (sobre la cara interna) del artículo así obtenido no presenta grietas visibles.

#### Evaluación de la adherencia del revestimiento fritado sobre el soporte

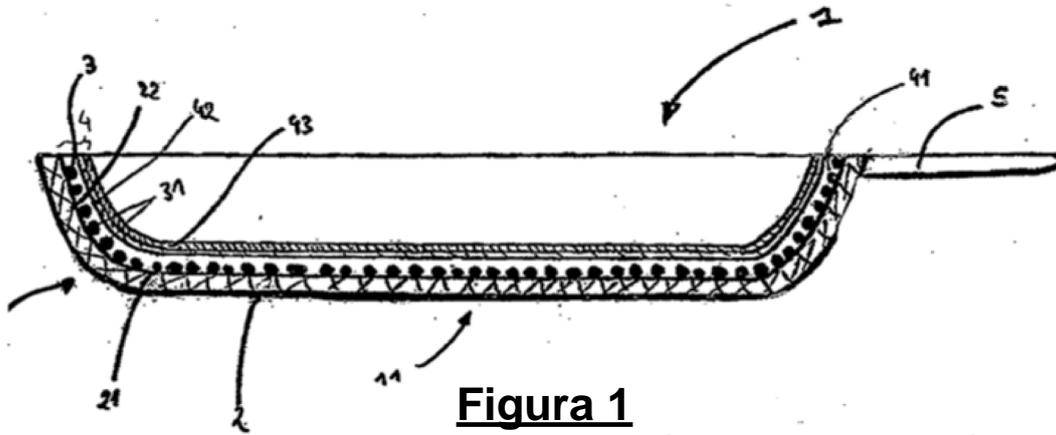
La adherencia medida mediante la prueba de la cuadrícula después de la inmersión es excelente: no se ha desprendido ningún cuadrado.

**REIVINDICACIONES**

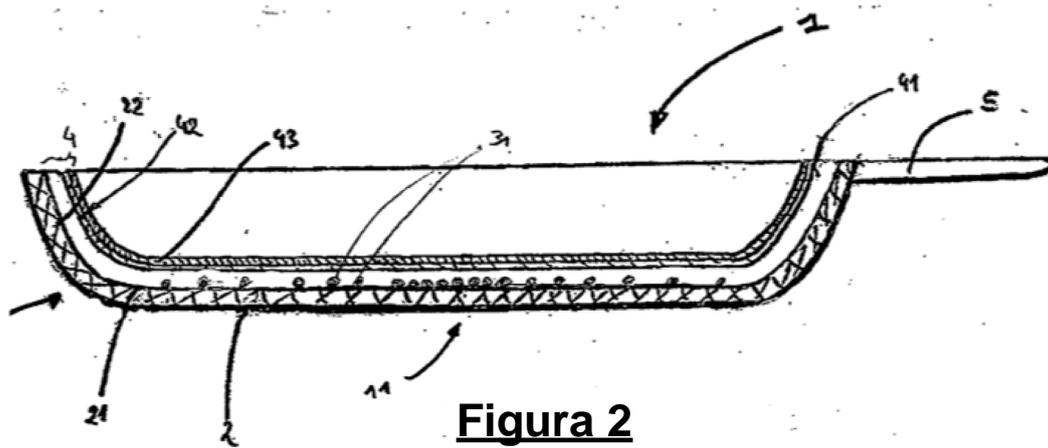
1. Artículo (1) que comprende un soporte metálico (2) que comprende dos caras opuestas (21, 22) y un revestimiento cerámico o metálico (3) que recubre al menos una de las caras (21, 22) de dicho soporte (2), presentando dicho revestimiento cerámico o metálico (3) un punto de reblandecimiento que es superior a la temperatura de fusión del soporte (2), y que comprende al menos un elemento que absorbe la radiación láser a una longitud de onda del orden de 1  $\mu\text{m}$ , que representa al menos el 1% del peso de dicho revestimiento (3),
- 5 caracterizado por que dicho revestimiento cerámico o metálico (3) es una capa discontinua que presenta una rugosidad de superficie Ra comprendida entre 2  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  y un grosor comprendido entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .
2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento absorbente se elige entre los aceros inoxidables, los óxidos metálicos, el carburo de silicio, el carburo de wolframio, el grafito, los pigmentos minerales y las sustancias colorantes.
- 10 3. Artículo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicho revestimiento cerámico o metálico (3) es una capa discontinua de aluminio y/o de dióxido de titanio.
4. Artículo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicho revestimiento cerámico o metálico (3) es una capa discontinua de acero inoxidable.
- 15 5. Artículo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicho revestimiento cerámico o metálico (3) es un revestimiento de esmalte.
6. Artículo según la reivindicación 5, caracterizado por que el soporte (2) es de aluminio o de aleación de aluminio, y el revestimiento (3) comprende como máximo el 20% en peso de fundentes en relación con el peso de dicho revestimiento
- 20 (3).
7. Artículo según la reivindicación 5, caracterizado por que el soporte (2) es de acero inoxidable y el revestimiento (3) comprende al menos el 65% de óxido de silicio en peso.
8. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor del revestimiento cerámico o metálico (3) está comprendido entre 5  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$ .
- 25 9. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende además un revestimiento antiadherente (4) que recubre dicho revestimiento (3), comprendiendo dicho revestimiento antiadherente (4) al menos una capa (41) que comprende al menos una resina fluorocarbonada sola o en mezcla con una resina de agarre termoestable resistente a al menos 200 °C, formando esta resina una red continua fritada.
10. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se presenta en forma de un disco.
- 30 11. Artículo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que constituye un artículo culinario (1) en el cual una de las caras opuestas (21) es una cara interna (21) cóncava destinada a quedar del lado de los alimentos que se pueden introducir en dicho artículo (1), y una segunda de dichas caras opuestas (22) es una cara externa (22) convexa destinada a disponerse hacia una fuente de calor.
- 35 12. Procedimiento de fabricación de un artículo (1) que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- una etapa de provisión de un soporte metálico (2) que comprende dos caras opuestas (21, 22), luego
  - una etapa de aplicación de una composición cerámica o metálica (3a) sobre al menos una de dichas caras (21, 22) de dicho soporte (2) para formar una capa no fritada (3), comprendiendo dicha composición cerámica o metálica (3a) un polvo cerámico o metálico y al menos un elemento que absorbe la radiación láser con una longitud de onda del orden de 1  $\mu\text{m}$ , que representa al menos el 1% del peso de dicho polvo,
  - una etapa de fritado mediante radiación láser con una longitud de onda del orden de 1  $\mu\text{m}$  y que irradia al menos parcialmente dicha capa discontinua (3),
- estando dicho procedimiento caracterizado por que:
- la composición cerámica o metálica (3a) es una dispersión acuosa, y
  - al menos una de las etapas de aplicación de la composición acuosa (3a) y de fritado de la capa no fritada (3) se realiza de manera que se forma un revestimiento cerámico o metálico (3) discontinuo.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el polvo cerámico o metálico está presente en la

composición cerámica o metálica (3a) a razón del 45% al 75% en peso del peso total de dicha composición (3a).

14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que la composición cerámica o metálica (3a) se aplica de manera que forma una capa no fritada (3) continua y la etapa de fritado se realiza mediante un rayo láser que irradia mediante un barrido discontinuo dicha capa no fritada (3).
- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que la composición cerámica o metálica (3a) se aplica de manera que forma una capa no fritada (3) discontinua y la etapa de fritado se realiza mediante un rayo láser que irradia mediante un barrido discontinuo y/o continuo dicha capa no fritada (3).
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por que se utiliza como composición cerámica o metálica (3a) una barbotina acuosa de frita de esmalte.
- 10 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado por que se utiliza como composición cerámica o metálica (3a) una suspensión acuosa de alúmina y/o de dióxido de titanio.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, caracterizado por que se utiliza como composición cerámica o metálica (3a) una suspensión acuosa de polvo de acero inoxidable.
- 15 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, caracterizado por que la composición cerámica o metálica (3a) se aplica sobre una de las caras (21) del soporte (2) mediante pulverización neumática a presión, y por que la cantidad de composición cerámica o metálica (3a) depositada está comprendida entre  $0,1 \text{ g/dm}^2$  y  $3 \text{ g/dm}^2$ .
20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que la etapa de fritado del revestimiento antiadherente (4) se realiza:
- o bien térmicamente mediante una cocción en un horno a una temperatura comprendida entre  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- 20 ● o bien con la ayuda de un láser de  $\text{CO}_2$  cuya longitud de onda es de  $10,6 \text{ } \mu\text{m}$ .



**Figura 1**



**Figura 2**

