

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 699**

51 Int. Cl.:
A47J 36/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09740488 .3**
- 96 Fecha de presentación: **24.08.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2320776**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.05.2011**

54 Título: **Artículo culinario que tiene un revestimiento antiadhesivo con unas propiedades de antiadherencia mejoradas**

30 Prioridad:
29.08.2008 FR 0855830

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.08.2012

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

72 Inventor/es:
**LE BRIS, Stéphanie;
DUBANCHET, Aurélien y
PERILLON, Jean-Luc**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 699 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 culinario que tiene un revestimiento antiadhesivo con unas propiedades de antiadherencia mejoradas

5 El presente invento se refiere de manera general a los artículos culinarios que tienen un revestimiento antiadhesivo, y más particularmente a los artículos culinarios cuya cara interior está recubierta por un revestimiento antiadhesivo de tipo vítreo con unas propiedades de antiadherencia mejoradas.

El presente invento se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de tal artículo culinario.

Por revestimiento de tipo vítreo se entiende en el sentido del presente invento un revestimiento que tiene la apariencia del vidrio o de un esmalte que puede ser orgánico-mineral, o bien totalmente mineral.

10 Por revestimiento vítreo orgánico-mineral se entiende, en el sentido del presente invento, un revestimiento constituido por un material de tipo sol-gel (es decir, obtenido por la vía sol-gel) cuya red es esencialmente inorgánica, pero que tiene agrupamientos orgánicos, especialmente debido a los precursores utilizados y a la temperatura de cocción del revestimiento.

15 Por revestimiento enteramente mineral se entiende, en el sentido del presente invento, un revestimiento constituido por un material totalmente inorgánico exento de cualquier agrupamiento orgánico. Tal revestimiento puede también ser obtenido por la vía sol-gel con una temperatura de cocción de al menos 400°C, o a partir de precursores de tipo tetraetoxi-silano (TEOS) con una temperatura de cocción que puede ser inferior a 400°C.

20 Por revestimiento con unas propiedades de antiadherencia mejoradas se entiende, en el sentido del presente invento, un revestimiento que es fácilmente limpiable y que permite cocer alimentos con poca, o incluso sin materia grasa. Tal revestimiento es por tanto apto para resistir la adherencia, especialmente tras la cocción, de sustancias de degradación de los aceites, de las grasas o de manera general de los alimentos.

En el campo de los revestimientos antiadhesivos de tipo vítreo destinados a utensilios culinarios se conocen ya los revestimientos a base de esmalte, pero éstos no garantizan una buena antiadherencia y requieren unas temperaturas de vitrificación elevadas (superiores a 540°C).

25 Se conocen también los revestimientos sol-gel, especialmente los obtenidos a partir de alcóxidos metálicos a base de sílice (silanos) o a base de alúmina (aluminatos). Sin embargo, tales revestimientos no permiten depositar un espesor importante y se convierten en materiales cerámicos generalmente para espesores del orden de 10 micras. Además, su cohesión no se consigue más que si se aplican temperaturas elevadas durante mucho tiempo, por ejemplo unas temperaturas superiores a 400°C durante al menos treinta minutos. Por el contrario, este tipo de revestimiento permite prever una gama de utilización en temperatura más importante que las de los revestimientos a base de PTFE, que pueden sobre todo llegar hasta 600°C, en lugar de 300°C como máximo para revestimientos a base de PTFE.

30 No obstante, tales revestimientos tienen el inconveniente de tener unas propiedades de antiadherencia no solamente limitadas sino poco duraderas, lo que los hace difícilmente aplicables como revestimientos para recubrir la cara interior del fondo de un artículo culinario.

35 Para solucionar estos problemas el experto en la técnica conoce la de añadir elementos fluorados, en particular silanos fluorados en revestimientos sol-gel obtenidos por condensación de silanos. Así, la solicitud de patente europea EP 1.835.002 describe unos revestimientos antiadhesivos que constan de una capa de base aplicada sobre un sustrato y una capa superior aplicada sobre la capa de base. Dicha capa de base está compuesta por una matriz a base de sílice, que resulta de la condensación de un orgánico-alcoxisilano y de un sol de sílice coloidal. La capa superior está igualmente compuesta por una matriz a base de sílice que resulta de la condensación de un orgánico-alcoxisilano con un sol de sílice coloidal, pero con la particularidad de que el orgánico-alcoxisilano lleva además una pequeña cantidad de un fluoroalcoxisilano (FAS).

40 Sin embargo, la incorporación de silanos fluorados en revestimientos de tipo sol-gel tiene el inconveniente de que estos compuestos no solamente son costosos y su estabilidad térmica es limitada, lo que es perjudicial para su mantenimiento en la película, en especial en caso de meterlo en una estufa a temperatura elevada. En efecto, no puede evitarse el desprendimiento del flúor, lo que no los distingue de los revestimientos sol-gel no modificados debido a la desaparición de los segmentos moleculares fluorados favorables a la antiadherencia.

50 Por otra parte, el experto en la técnica sabe cómo estructurar macroscópicamente la superficie de la cara interior de un artículo culinario a base de resina fluorocarbonatada, especialmente del tipo PTFE. La utilización de tal fondo estructurado permite en efecto mejorar las propiedades de antiadherencia de este tipo de revestimiento. Así, las patentes de MEYER EP 0259056 y EP 0515705 (soporte de aluminio anodizado) describen unos utensilios culinarios cuya superficie interna destinada a estar en contacto con los alimentos se realiza con unas ondulaciones que delimitan unas crestas muy próximas, que forman de este modo una superficie ondulada en la cual se aplica un material antiadhesivo tal como el PTFE.

No obstante, esta solución no es más que poco, incluso nunca utilizada ya que la resistencia a la abrasión, sobre todo a nivel de las aristas del relieve es muy débil. En efecto, dado que se trata de una zona especialmente solicitada, se observa la aparición de zonas no revestidas, y esto después de un uso limitado del utensilio, lo que perjudica gravemente las propiedades de antiadherencia de la superficie interna del artículo.

5 Los revestimientos de tipo sol-gel tales como los obtenidos a partir de alcóxidos metálicos tienen, con respecto a los revestimientos fluorocarbonatados de tipo PTFE, una mayor resistencia a la abrasión, lo que es una garantía de una durabilidad mucho mayor a nivel del comportamiento en las aristas. Sin embargo, los revestimientos sol-gel poseen unas propiedades de antiadherencia muy limitadas.

10 Por lo tanto, el experto en la técnica que conoce las patentes MEYER antes mencionadas sería naturalmente llevado a utilizar fondos estructurados para mejorar las propiedades de antiadherencia de tales revestimientos. No obstante, dado que estas formulaciones sol-gel son muy fluidas por naturaleza, se observa muy fácilmente que en el caso de un fondo estructurado la cobertura de las aristas del relieve resulta más fina que para el resto de la superficie.

15 Para mejorar esta cobertura de las aristas del relieve, en particular al nivel de las aristas, el experto en la técnica sabe que hay que espesar la formulación del revestimiento por medio de un agente espesante de naturaleza orgánica. Los agentes más utilizados en el marco de los sol-gel son a menudo las gomas de xantano, aunque pueden también ser derivados de celulosa o de polímeros acrílicos. Estos agentes orgánicos responden bien a la función de espesamiento y permiten obtener unas coberturas de aristas que sean homogéneas. No obstante, estos agentes espesantes orgánicos perturban la constitución de la red inorgánica formada, que perjudican así gravemente las propiedades mecánicas de la película. En efecto, durante la cocción de la película estos agentes orgánicos son progresivamente destruidos ya que sus productos de degradación volátiles que perturban la red en formación y que crean lagunas en esta misma red. Resulta que la cohesión y la solidez de la película formada quedan afectadas. Por tanto, no se obtiene la dureza esperada al utilizar tales revestimientos.

20 Además, si las temperaturas de cocción del revestimiento se mantienen bajas (lo que puede constituir una ventaja de los revestimientos de tipo sol-gel, especialmente de naturaleza orgánico-mineral), se observa una acumulación de defectos en la estructura del material sol-gel formado.

25 En fin, en el caso de las aplicaciones culinarias, al estar ligado uno de los intereses principales de los revestimientos de tipo sol-gel a la posibilidad de ser utilizados a temperaturas muy elevadas, por ejemplo iguales o superiores a 300°C, existe un riesgo de degradación para el usuario.

30 Ahora bien, la parte solicitante ha encontrado ahora que la utilización de espesantes inorgánicos en revestimientos de tipo vítreo permitiría solucionar este problema de cobertura homogénea de las aristas de un fondo estructurado.

Más particularmente, el presente invento tiene como objeto un artículo culinario que tenga unas propiedades de antiadherencia mejoradas, que comprenda un soporte que tenga una cara interior que pueda recibir alimentos y una cara exterior destinada a estar dispuesta hacia la fuente de calor, estando la cara interior revestida con un revestimiento antiadhesivo de tipo vítreo y exento de PTFE, caracterizado porque:

35

- el revestimiento antiadhesivo tenga la forma de una película continua con un espesor de al menos 10 µm y que esté constituido por un material sol-gel que comprenda una matriz de al menos un polialcoxilato metálico, de al menos un 5% en peso con respecto al peso total del revestimiento de al menos un óxido metálico coloidal disperso en dicha matriz, y del 0,01% al 10% en peso con respecto al peso total del revestimiento de al menos un espesante inorgánico; y

40

- estando la cara interior del soporte estructurada macroscópicamente de forma que tenga un relieve con variaciones locales del nivel de la superficie de una amplitud comprendida entre 100 µm y 5.000 µm.

La estructuración de la cara interior recubierta del revestimiento antiadhesivo permite no solamente mejorar las propiedades de antiadherencia del revestimiento sino también y sobre todo aumentar la durabilidad.

45 Por lo tanto, siendo todas las cosas iguales por otra parte (especialmente las propiedades hidrófobas y las de resistencia mecánica del revestimiento antiadhesivo), un artículo culinario cuya cara interior está revestida con un revestimiento vítreo tendrá una disminución de su antiadherencia mucho más rápida durante los ensayos de cocción en diversos alimentos si su superficie es lisa, con respecto al mismo artículo cuya cara interior haya sido estructurada de acuerdo con el presente invento.

50 El relieve de la cara interior puede consistir en una pluralidad de nervios regularmente espaciados, preferiblemente circulares y concéntricos, o en espiral, o incluso en una pluralidad de alvéolos.

En el caso de un relieve de tipo "alvéolos" estos últimos pueden tener una forma regular o no, dispuestos o no de manera regular, y de densidad constante o no. En particular, los alvéolos pueden ser unos poliedros dispuestos regularmente de manera que den a la cara interior del soporte la apariencia de un nido de abejas. Estos alvéolos pueden también tener una forma circular y estar dispuestos de manera que den a la superficie de la cara interior del

soporte la apariencia de una pelota de golf. En fin, los alvéolos pueden también ser pequeños valles de forma irregular que den a la cara interior del soporte un efecto abollado o un efecto “cuero” según el tamaño del motivo. La densidad de estos alvéolos puede no ser constante en toda la cara interior del artículo. Por ejemplo, el motivo puede ser más estrecho sobre el fondo del artículo que sobre la falda.

5 En lo que se refiere ahora al revestimiento que recubre la cara interior estructurada, y en particular al material sol-gel constitutivo de este revestimiento, la matriz de este material puede comprender los productos de condensación de polialcoxilatos metálicos, por ejemplo uno o polialcoxisilanos, un aluminato, un titanato, un zirconato, un vanadato, un borato o sus mezclas.

10 De una manera preferida, la matriz del revestimiento según el invento comprende un polialcoxisilano y/o un aluminato de manera que se constituya una matriz mixta.

15 En una variante del invento la matriz del revestimiento según el invento está injertada con uno o varios agrupamientos orgánicos escogidos entre los agrupamientos alquilo en C₁-C₄ y los agrupamientos fenilo. Estos agrupamientos son necesarios para mejorar la hidrofobicidad del revestimiento. Con objeto de obtener una mejor estabilidad térmica del revestimiento las cadenas cortas están favorecidas en el marco del presente invento. La poca acumulación estérica de los agrupamientos alquilo en C₁-C₄ les permite además estar protegidos al menos en parte de una eventual degradación térmica por la red inorgánica.

20 De manera preferida, la matriz del revestimiento según el invento está injertada con uno o varios agrupamientos metilo, que mejoran el carácter hidrófobo del revestimiento sin impedir la formación de la red inorgánica. Además de la matriz de al menos un polialcoxilato metálico, el revestimiento vítreo según el invento comprende al menos un 5% en peso, y preferiblemente del 5% al 30% en peso con respecto al peso total del revestimiento, de al menos un óxido metálico, el cual está preferiblemente finamente disperso en la matriz. Este óxido metálico se presenta generalmente en forma coloidal de agregados, cuyo tamaño es inferior a una micra, incluso a 300 o 400 nm.

25 A título de óxido metálico coloidal utilizable en el revestimiento antiadhesivo según el invento se puede sobre todo citar la sílice, la alúmina, el óxido de cerio, el óxido de zinc, el óxido de vanadio, el óxido de titanio y el óxido de zirconio. Los óxidos metálicos coloidales preferidos son la sílice y la alúmina.

La presencia de óxido metálico en la matriz del revestimiento según el invento permite obtener una película de un espesor suficiente, es decir un espesor de al menos 10 µm. Si el espesor del revestimiento es inferior a 10 µm, la resistencia mecánica de la película es insuficiente.

30 El revestimiento vítreo tiene igualmente del 0,01% al 10% en peso con respecto al peso total del revestimiento de al menos un espesante inorgánico.

Los espesantes inorgánicos tienen una estabilidad térmica tal que su pérdida de peso (aparte del agua de constitución o de hidratación) es inferior al 1% después de un calentamiento de 3 horas a 300°C.

35 La presencia de un espesante inorgánico en el revestimiento sol-gel es necesaria para permitir una buena cobertura de las aristas del relieve. En efecto, este espesamiento sirve esencialmente para regular la viscosidad de la composición sol-gel antes de su solidificación, y en segundo lugar para controlar el brillo del revestimiento seco final obtenido.

Como espesantes inorgánicos utilizables en el marco del presente invento se aconsejan los sílices pirogénicos y las cargas inorgánicas lamelares (especialmente en forma de hojas).

40 Los espesantes inorgánicos preferidos en el marco del presente invento son las cargas inorgánicas lamelares (especialmente en forma de hojas).

Entre las cargas inorgánicas lamelares (en forma de hojas) utilizables en el marco del invento se aconseja la laponita®, el fosfato de zirconio, o las arcillas con estructura de tipo hoja (filosilicatos) tales como la montmorillonita y el talco.

La carga inorgánica lamelar (en forma de hojas) preferida en el marco del presente invento es la laponita®.

45 Preferiblemente, la película tiene un espesor comprendido entre 10 y 80 µm, y mejor entre 30 y 50 µm, de modo que la película así formada sea continua, coherente y suficiente para absorber la rugosidad del soporte.

De manera ventajosa, el material sol-gel constitutivo del revestimiento antiadhesivo puede además comprender al menos un aceite de silicona para mejorar el carácter hidrófobo de la superficie del revestimiento, y sobre todo tras una agresión térmica de tipo exposición a las llamas.

50 En efecto, el polialcoxilato metálico tiene unos agrupamientos hidrófobos que se destruyen a alta temperatura en una exposición a las llamas. Pero esta desaparición del carácter hidrófobo es momentánea ya que es

progresivamente compensada por el aceite de silicona atrapado en el polialcoxilato y cuya migración a la superficie en cantidades infinitesimales favorece la reconstitución progresiva de los agrupamientos hidrófobos en la superficie de la película.

5 Se observa que con un revestimiento según el invento, que comprende al menos un 0,1% en peso de aceite de silicona, la reconstitución del carácter hidrófobo es suficiente en el momento de una nueva cocción. En efecto, el valor del ángulo de contacto estático Θ de una gota de agua depositada sobre el revestimiento del invento es del orden de 20° tras una agresión térmica de tipo exposición a las llamas. Este valor del ángulo de contacto estático sube a al menos 75° después de un proceso de reconstitución de las propiedades hidrófobas que consiste en un recalentamiento de la temperatura ambiente a 200°C en un período de al menos 5 minutos, es decir cuando el utensilio está dispuesto para una nueva cocción.

10 Preferiblemente, el aceite de silicona representa del 0,1% al 6% en peso, y mejor del 0,3% al 5% en peso, del peso total del revestimiento (estado seco). Por debajo del 0,1% en peso de aceite de silicona la reconstitución de los agrupamientos hidrófobos que han desaparecido durante una exposición a las llamas (600°C) es menor, siendo el ángulo obtenido inferior a 62° .

15 De una forma ventajosa preferida el material sol-gel del revestimiento según el invento comprende del 0,5% al 2% en peso de aceite de silicona con respecto al peso total del revestimiento seco. En este caso el ángulo de contacto estático Θ inicial de una gota de agua depositada en un revestimiento de este tipo es 95° . Este revestimiento tras una agresión térmica de tipo exposición a las llamas tiene un ángulo de 20° . Después de un proceso de reconstitución, que comprende al menos una etapa de recalentamiento de la temperatura ambiente a 200°C en un período de al menos 5 minutos, el ángulo de contacto estático llega a ser superior a 75° cuando el utensilio está dispuesto para una nueva cocción.

20 Esta mejora del carácter hidrófobo ligada a la presencia de aceite de silicona en el revestimiento vítreo contribuye en gran medida a la mejora de las propiedades de antiadherencia del revestimiento.

El revestimiento según el invento puede comprender un aceite de silicona o una mezcla de aceites de silicona.

25 Como aceites de silicona utilizables en el revestimiento según el invento se pueden citar principalmente las fenil siliconas, las metil-fenil siliconas y las metil siliconas.

Si el revestimiento según el invento se utiliza para estar en contacto con alimentos se elegirá preferiblemente un aceite de silicona de grado alimentario, y en particular un aceite escogido entre las metil-fenil siliconas y las metil siliconas de grado alimentario.

30 A título de aceites de metil-fenil siliconas se pueden sobre todo citar los aceites no alimentarios comercializados por la sociedad WACKER bajo la denominación comercial WACKER SILICONOL AP 150 y por la sociedad DOW CORNING bajo la denominación comercial DOW CORNING 550 fluido, así como los aceites alimentarios comercializados por la sociedad WACKER AR00. A título de aceites de metil siliconas se puede sobre todo citar el aceite comercializado por la sociedad RHODIA bajo la denominación comercial RHODIA 47 V 350, el aceite de la sociedad WACKER 200 fluido, o incluso el aceite de la sociedad TEGO ZV 9207, que son aceites de metilsiliconas de grado alimentario.

35 Preferiblemente, se utilizará un aceite de silicona escogido entre los mencionados antes, con un peso molecular de al menos 1.000 g/mol, que no sea reactivo y que tenga una viscosidad comprendida entre 20 y 2.000 mPa.s.

40 De manera ventajosa el material sol-gel del revestimiento según el invento puede además comprender unas cargas para mejorar las propiedades mecánicas del revestimiento formado y/o unos pigmentos para dar color al revestimiento. Además, la presencia de cargas y/o de pigmentos tiene también un efecto beneficioso sobre la dureza de la película.

Como cargas utilizables en el revestimiento según el invento se puede sobre todo citar la alúmina, el zirconio, la mica, las arcillas (como la montmorillonita, la sepiolita, la gipsita, la caolinita y la laponita®) y el fosfato de zirconio.

45 Como pigmentos utilizables en el revestimiento según el invento se pueden sobre todo citar el dióxido de titanio, los óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, los óxidos de hierro, el negro de carbono, el rojo de piraleno, los aluminosilicatos, las laminillas metálicas y especialmente las laminillas de aluminio.

Preferiblemente, las cargas y/o los pigmentos tienen una forma de laminillas, lo que tiene la ventaja de mejorar la dureza del revestimiento antiadhesivo.

50 Preferiblemente, el pigmento y/o las cargas son de tamaño nanométrico con el fin de mejorar su dispersión y su repartición en el revestimiento, confiriéndole de este modo una gran regularidad de su calidad de funcionamiento.

En una versión ventajosa del artículo culinario según el invento el soporte es una cazoleta hueca de un artículo culinario que tiene un fondo y una pared lateral que se eleva a partir de dicho fondo.

El soporte del artículo culinario según el invento está realizado de un material elegido entre los metales, la madera, el vidrio, los materiales cerámicos y los materiales plásticos.

- 5 Como soportes metálicos utilizables en el procedimiento según el invento se puede ventajosamente citar los soportes de aluminio o de aleación de aluminio, anodizado o no, de acero inoxidable, de fundición, o de cobre.

En fin, el presente invento se refiere también a un procedimiento de fabricación de un artículo culinario según el invento, comprendiendo este procedimiento las siguientes etapas realizadas en un soporte:

- 10 a) suministro de un soporte con una primera cara destinada a constituir la cara interior del artículo, y una cara opuesta a la primera cara y destinada a formar la cara exterior;
- b) creación de un relieve macroscópico en la cara destinada a constituir la cara interior del soporte mediante una operación de golpeteo de manera que se creen una variaciones a nivel de la superficie para obtener una cara interior estructurada macroscópicamente;
- c) preparación de una composición sol-gel que comprende:
- 15 c1) la preparación de una composición acuosa A que comprende del 5% al 30% en peso con respecto al peso total de la composición acuosa A de al menos un óxido metálico, y de un 0% a un 20% en peso con respecto al peso de la composición A de un disolvente que comprende al menos un alcohol, y del 0,02% al 20% en peso de al menos un espesante inorgánico con respecto al peso de la composición A;
- 20 c2) la preparación de una solución B que comprende al menos un precursor de tipo alcóxido metálico;
- c3) una mezcla de la solución B de alcóxido metálico con la composición acuosa A para obtener una composición sol-gel (A+B) con del 40% al 75% en peso de la composición acuosa A con respecto al peso de la composición sol-gel (A+B), de manera que la cantidad de óxido metálico coloidal represente del 5% al 30% en peso de la composición sol-gel (A+B) en estado seco;
- 25 d) aplicación en toda o parte de la cara interior estructurada del soporte de al menos una capa de la composición sol-gel (A+B) con un espesor de al menos 20 μm en estado húmedo, y después
- e) cocción de dicha capa de composición sol-gel para obtener un revestimiento vítreo de al menos 10 μm de espesor.

- 30 Por cara interior del artículo se entiende, en el sentido del invento, la cara destinada a ser dispuesta en el lado de los alimentos susceptibles de ser introducidos en el artículo.

Por cara exterior del artículo se entiende, en el sentido del presente invento, la cara destinada a estar dispuesta en el lado de una fuente de calor.

- 35 Ventajosamente, la creación de la estructura macroscópica en la cara interior del soporte puede hacerse por una operación de golpeteo. Se utiliza preferiblemente un soporte ya preformado, es decir un soporte que presente la forma del artículo culinario. Pero, también es posible utilizar un soporte plano tal como un disco. En este caso el procedimiento consta de una etapa de conformado f) por embutición del disco para conferirle la forma final del artículo culinario.

- 40 Ventajosamente, el relieve comprende una pluralidad de nervios o de alvéolos cuya profundidad está comprendida entre 100 μm y 5 mm.

En lo que se refiere a la preparación de la composición acuosa A es necesario incorporar al menos un 5% en peso de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de la composición A para formar una película que tenga tras la cocción un espesor de al menos 10 micras. Si por el contrario se tiene más del 30% en peso con respecto al peso de la composición A, ésta no es ya estable.

- 45 El óxido metálico de la composición acuosa A es tal como el definido antes, y preferiblemente escogido entre la sílice coloidal y/o la alúmina coloidal.

El espesamiento inorgánico de la composición acuosa A es tal como se ha definido antes, y preferiblemente escogido entre las cargas inorgánicas lamelares en hojas tales como la laponita®. Este espesante tiene como función regular la viscosidad de la composición sol-gel así como el brillo del revestimiento seco.

La presencia de un disolvente a base de alcohol es opcional aunque tiene la ventaja de mejorar la compatibilidad de la composición acuosa A con la solución B de alcóxido metálico.

5 Es sin embargo posible trabajar sin disolvente, pero en este caso la elección de los polialcoxilatos está reducida a los que tienen una muy buena compatibilidad con el agua. Una cantidad excesiva de disolvente (superior al 20%) es posible aunque genera inútilmente unos compuestos orgánicos volátiles, lo que no es favorable para el medio ambiente.

Preferiblemente se utiliza como disolvente en la composición acuosa A del invento un disolvente alcohólico oxigenado o un éter-alcohol.

10 La composición acuosa A según el invento puede igualmente comprender, además del óxido metálico coloidal y, dado el caso, el disolvente a base de alcohol, al menos un aceite de silicona, el cual está preferiblemente presente en la composición A a razón del 0,05% al 3% en peso con respecto al peso total de la composición.

Con una composición acuosa A que comprende del 0,5% al 2% en peso de aceite de silicona se obtiene un revestimiento con unas propiedades hidrófobas reconstituibles en el marco de un proceso de utilización culinaria. El aceite de silicona de la composición A es un aceite de silicona de grado alimentario definido antes.

15 La composición acuosa A del invento puede también comprender cargas y/o pigmentos, que son tales como los definidos antes.

En lo relativo a la preparación de la solución B se utiliza preferiblemente como precursor un alcóxido metálico escogido en el grupo constituido por:

- los precursores que responden a la fórmula general $M_1(OR_1)_n$,
- 20 - los precursores que responden a la fórmula general $M_2(OR_2)_{(n-1)}R_2'$, y
- los precursores que responden a la fórmula general $M_3(OR_3)_{(n-2)}R_3'^2$, con:
 - R_1 , R_2 , R_3 o R_3' designando un grupo alkilo,
 - R_2' designando un agrupamiento alkilo o fenilo, siendo n un número entero correspondiente a la valencia máxima de los metales M_1 , M_2 , o M_3 ,
 - 25 designando M_1 , M_2 , o M_3 un metal escogido entre Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, V, Nb, Hf, Mg o Ln.

Ventajosamente el alcóxido metálico de la solución B es un alcoxisilano.

Como alcoxisilanos utilizables en la solución B del procedimiento del invento se pueden sobre todo citar el metiltrimetoxisilano (MTMS), el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltrietoxisilano (MTES) y el dimetildimetoxisilano, y sus mezclas, siendo los alcoxisilanos preferidos el TEOS y el MTMS.

30 Según un modo de realización ventajoso del procedimiento del invento la solución B puede comprender una mezcla de un alcoxilano tal como se ha definido antes y un alcóxido de aluminio.

El precursor de tipo alcóxido metálico de la solución B se mezcla con un ácido orgánico mineral de Lewis que representa del 0,01% al 10% en peso del peso total de la solución B.

35 Como ácidos utilizables para ser mezclados con el precursor de alcóxido metálico se puede sobre todo citar el ácido acético, el ácido cítrico, el aceto-acetato de etilo, el ácido clorhídrico o el ácido fórmico.

Los ácidos preferidos según el invento son ácidos orgánicos, y más particularmente el ácido acético y el ácido fórmico.

40 Después de la preparación de la composición acuosa A y la de la solución B del precursor, se mezclan conjuntamente para formar una composición sol-gel (A+B). Las cantidades respectivas de cada una de las composiciones A y B deben ser ajustadas de forma que la cantidad de sílice coloidal en la composición sol-gel represente del 5% al 30% en peso en seco.

45 La composición sol-gel (A+B) del invento puede ser aplicada en el soporte por pulverización o por cualquier otro modo de aplicación, tal como templado, por tampón, pincel, rodillo, spin coating (recubrimiento por centrifugado) o por serigrafía. No obstante, en el marco de un objeto con forma la pulverización por ejemplo por medio de una pistola tiene la ventaja de formar una película homogénea y continua, que, tras la cocción, forme un revestimiento continuo con un espesor regular y estanco.

Tras la aplicación de la composición sol-gel (A+B) según el invento se procede generalmente a un secado, preferiblemente a 80°C, durante 3 minutos.

En función de la naturaleza del revestimiento antiadhesivo deseado (orgánico-mineral o totalmente mineral), la cocción se realizará:

- 5 - bien a una temperatura superior a 400°C, y en este caso se obtiene, cualquiera que sea la naturaleza del precursor, un revestimiento totalmente mineral;
- bien a una temperatura inferior a 400°C, y preferiblemente entre 180° y 350°C, y en este caso se obtiene un revestimiento orgánico-mineral (salvo si el precursor es únicamente un TEOS, pues en este caso se tendría un revestimiento completamente mineral, y esto, incluso a temperaturas de cocción inferiores a 400°C).
- 10 Como soporte utilizable para realizar el artículo culinario según el invento se utilizará ventajosamente una cazoleta hueca tal como se ha descrito anteriormente, que tiene un fondo y una pared lateral que se eleva a partir del fondo.
- El soporte utilizable en el marco del presente invento podrá ventajosamente ser realizado de un material escogido entre los metales, madera, vidrio, cerámicos y los materiales plásticos.
- 15 Como soportes metálicos utilizables en el procedimiento según el invento se puede ventajosamente citar los soportes de aluminio o de aleación de aluminio, anodizado o no, de acero inoxidable, de fundición, de hierro, o incluso de cobre.
- El procedimiento según el invento puede además comprender una etapa de depósito de una capa de esmalte sobre la cara opuesta a la revestida con un revestimiento antiadhesivo según el invento, siendo esta etapa de depósito de la capa de esmalte realizada previamente a la de revestimiento antiadhesivo según el invento.
- 20 Además de las ventajas mencionadas antes, el procedimiento de acuerdo con el invento es particularmente sencillo de aplicar y puede fácilmente ser considerado sin modificación de los procesos de fabricación clásicos de los artículos culinarios.
- Otras ventajas y particularidades del presente invento resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue, dada a título de ejemplo no limitativo y hecha con referencia a las figuras anejas:
- 25 - la figura 1 representa una vista esquemática en sección de un artículo culinario de acuerdo con el invento, según una primera variante de realización (círculos concéntricos);
- la figura 2 representa una vista esquemática en sección de un artículo culinario de acuerdo con el invento, según una segunda variante de realización (nido de abejas grosero);
- 30 - la figura 3 representa una vista desde arriba de la cara interior del artículo culinario representado en la figura 1 (círculos concéntricos);
- la figura 4 representa una vista desde arriba de la cara interior del artículo culinario representado en la figura 2 (nido de abejas grosero);
- la figura 5 representa una vista desde arriba de la cara interior de un artículo culinario de acuerdo con el invento, según una tercera variante de realización, con un relieve análogo al del artículo representado en las figuras 2 y 4, pero más fino (nido de abejas fino);
- 35 - la figura 6 representa una vista desde arriba de la cara interior de un artículo culinario de acuerdo con el invento, según una cuarta variante de realización, (“aspecto cuero”);
- la figura 7 representa una vista esquemática desde arriba de la cara interior de un artículo culinario de acuerdo con el invento, según una quinta variante de realización (“pequeños valles dispersos”).
- 40 Los elementos idénticos representados en las figuras 1 a 7 son identificados por referencias numéricas idénticas.
- En las figuras 1 y 2 se ha representado a título de ejemplo de un artículo culinario según el invento una sartén 1 que comprende un soporte 3 que tiene una forma de cazoleta hueca con un fondo 34 y una pared lateral 35 que se eleva a partir del fondo 34, y un mango de agarre 6. El soporte 3 comprende una cara interior 31 que puede recibir alimentos, y una cara exterior 32 destinada a estar dispuesta al lado de la fuente de calor, tal como una placa de cocción o un quemador.
- 45 La cara interior 31 está revestida con revestimiento antiadhesivo 2 de tipo vítreo de acuerdo con el invento.
- Las figuras 1 y 2 muestran que la cara interior 31 está estructurada macroscópicamente.

La figura 1 muestra más específicamente que el relieve que estructura esta cara interior 31 tiene una forma de surcos 36 regularmente espaciados, y la figura 3 muestra que estos surcos tienen la forma de círculos concéntricos.

La figura 2 muestra más particularmente que el relieve que estructura esta cara interior 31 tiene una forma de alvéolos, y la figura 4 muestra que están dispuestos en forma de nidos de abeja.

5 En las variantes ilustradas en las figuras 5 a 7 se ha presentado en forma de vista desde arriba otros tipos de relieves que pueden ser utilizados para estructurar de forma macroscópica la superficie interior 31 de un artículo culinario de acuerdo con el presente invento:

- el relieve de la cara interior ilustrada en la figura 5 es análogo al de la figura 4, pero más fino: nido de abejas fino;

- el relieve ilustrado en la figura 6 es del tipo "aspecto cuero";

10 - el relieve ilustrado en la figura 7 es del tipo "pequeños valles dispersos".

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin no obstante limitar su alcance.

En los ejemplos, salvo indicación contraria, todas las cantidades están dadas en gramos.

EJEMPLOS

Productos

15 **Composición acuosa A**

Óxido metálico coloidal: sílice coloidal en forma de solución acuosa al 30% de sílice, comercializada por la sociedad Clariant con la denominación comercial de Klebosol®.

Disolvente: isopropanol

20 Aceite de silicona: aceite metil silicona de grado alimentario comercializado por la sociedad TEGO con la denominación comercial TEGO® ZV 9207.

Pigmento: pigmento negro mineral comercializado por la sociedad Ferro con la denominación comercial FA 1260.

Espesante inorgánico: silicato sintético estratificado de sodio y de magnesio comercializado por Rockwood con la denominación comercial de laponite® RD.

Solución B

25 Precursor: metiltrietoxisilano (MTMS) que responde a la fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$,

Ácido: ácido acético.

Ensayo

Ensayo de envejecimiento acelerado del artículo culinario por cocción de forma intensa de diversos alimentos (patatas, alubias, filetes, parrilladas y frisuelos).

30 De forma regular durante este envejecimiento acelerado la antiadherencia es evaluada por medio de una prueba con huevo de acuerdo con la norma NF D 21-511, que se describe a continuación:

- la cara interior de un artículo culinario es untada con un aceite vegetal con la ayuda de un trapo suave, con una cantidad de aceite del orden de 2 cm^3 de aceite para una sartén con un diámetro comprendido entre 240 mm y 280 mm;

35 - después, se limpia el artículo en agua caliente que contiene un líquido para vajillas, después se enjuaga primeramente en agua caliente y después en agua fría, y finalmente se seca;

- se controla a continuación la resistencia a la adhesión de un huevo cocido en la sartén procediendo de la siguiente forma:

40 - se coloca la sartén sobre una placa de calentamiento de modo que su superficie interior se caliente hasta una temperatura comprendida entre 150°C y 170°C;

- se rompe un huevo y se le hace cocer en el centro de la sartén sin añadir materia grasa alguna durante 8 a 9 minutos;

- cuando el huevo esté cocido se coge con la ayuda de una espátula;

- después de deja enfriar la sartén a temperatura ambiente; y
- se limpia la sartén con la ayuda de una esponja húmeda.

Las propiedades de antiadherencia están ligadas a la facilidad con la que es posible eliminar los residuos de huevo, de acuerdo con las operaciones anteriores y según la escala de valores siguiente:

- 5
- se dan 100 puntos si el huevo entero se desprende con un único pequeño golpe con el puño;
 - se dan 50 puntos si el huevo entero se desprende simplemente con la ayuda de una espátula sin dejar residuos;
 - se dan 25 puntos si los residuos de huevo se desprenden por frotamiento con una esponja húmeda;
 - se dan 0 puntos si los residuos de huevo no se desprenden más que con una esponja húmeda.

10

EJEMPLO 1: preparación de una composición acuosa A a base de sílice coloidal

Se ha realizado una composición acuosa A a base de sílice coloidal que está representada en el cuadro 1:

Constituyentes de la parte A	Cantidad (g)
Solución acuosa al 30% de sílice coloidal: Klebosol®	42
Agua	16
Isopropanol	8
Pigmento negro FA 1220	32,5
Aceite de silicona TEGO ZV 9207	1
LAPONITE® RD	0,5
TOTAL	100

EJEMPLO 2: preparación de una solución según el invento a base de MTMS

- 15
- Se realiza una B mezclando 59,4 g de MTMS con 0,6 g de ácido acético, que da una solución al 1% en peso de ácido en el MTMS.

EJEMPLO 3: preparación de una composición sol-gel SG según el invento

- 20
- Se realiza una primera composición sol-gel SG según el invento añadiendo a 100 g de composición acuosa A según el invento 60 g de la solución B. Se mezcla en un mezclador planetario durante una hora manteniendo una temperatura inferior a 60°C, en la salida de la cual se obtiene una composición sol-gel según el invento SG que se conserva a una temperatura ambiente. La composición SG es dejada madurar durante 24 horas a temperatura ambiente tras la mezcla, antes de su aplicación sobre un soporte.

EJEMPLO 4: realización de un artículo culinario según el invento (cara interior con relieve)

- 25
- Se utiliza como soporte una pieza que tiene la forma final de una sartén 1, con una cara interior 31 cóncava destinada a estar dispuesta en el lado de los alimentos susceptibles de ser introducidos en el artículo, y una cara exterior 32 convexa destinada a estar dispuesta en el lado de una fuente de calor.

Mediante una operación de golpeteo se crea en la superficie de la cara interior 31 del soporte un relieve macroscópico tal como uno de los representados en las figuras 1 a 7.

- 30
- Después se aplica con una pistola en la cara interior 31 del soporte la composición sol-gel SG del ejemplo 3 según el siguiente ciclo:

- aplicación en el soporte de una capa de composición sol-gel SG del ejemplo 3 con un espesor húmedo de 40 a 70 micras;

- secado durante 3 minutos a 80°C; y
- enfriamiento a temperatura ambiente.

Es posible aplicar varias veces este ciclo, estando el número de ciclos determinado por el espesor final deseado.

5 A la salida del o de los ciclos de aplicación/secado se mete en una estufa durante 15 minutos a 270°C. Se obtiene entonces un revestimiento con un espesor seco comprendido entre 30 y 70 micras, y que es liso, negro y brillante.

EJEMPLO 5: realización de un artículo culinario testigo (cara interior sin relieve).

Se utiliza como soporte el mismo que el del ejemplo 7, excepto que la cara interior 31 no es sometida a una operación de golpeteo destinada a la estructura y permanece lisa.

10 Después, para el depósito de la composición sol-gel SG del ejemplo 5 sobre la cara interior 31 lisa se procede de la misma manera que en el ejemplo 4.

EJEMPLO 6: Ensayo de cocción.

Se realizan unos ciclos de cocción intensa de varios alimentos (patatas, alubias, filetes, parrilladas, frisuelos).

Entre cada ciclo de cocción se controla la antiadherencia por el ensayo con huevo según la norma NF D21-511.

15 Los resultados de los ensayos con huevo realizados, obtenidos por una parte con la sartén del ejemplo 4 (con relieve), y por otra parte con la del ejemplo 5 (sin relieve), se recapitulan en el cuadro 2 que viene a continuación.

Cuadro 2

Resultados del ensayo con huevo		
	Tras 2 ciclos de cocción	Tras 3 ciclos de cocción
Artículo según el invento con relieve macroscópico (ejemplo 4)	50	25
Artículo de la técnica anterior (ejemplo 5) con superficie lisa	0	0

Los resultados que se exponen en el Cuadro 2 muestran que la creación de un relieve macroscópico en la superficie de la cara interior permite mejorar las propiedades de antiadherencia de revestimiento, y esto, de forma duradera.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo culinario (1) que tiene unas propiedades hidrófobas mejoradas, que comprende un soporte (3) que tiene una cara interior (31) que puede recibir alimentos y una cara exterior (32) destinada a estar dispuesta hacia la fuente de calor, estando dicha cara interior (31) revestida con un revestimiento antiadhesivo (2) de tipo vítreo y exento de PTFE,
- caracterizado porque:
- 10 - dicho revestimiento antiadhesivo (2) tiene la forma de una película continua con un espesor de al menos 10 µm y constituido por un material sol-gel que comprende una matriz de al menos un polialcoxilato metálico, y al menos un 5% en peso con respecto al peso total del revestimiento de al menos un óxido metálico disperso en dicha matriz, y del 0,01% al 10% en peso de al menos un espesante inorgánico con respecto al peso total del revestimiento;
- estando dicha cara interior (31) del soporte (3) estructurada macroscópicamente y teniendo un relieve con variaciones locales del nivel de su superficie con una amplitud variable de 100 µm a 5.000 µm.
- 15 2. Artículo culinario (1) según la reivindicación 1, caracterizado porque el relieve comprende una pluralidad de nervios regularmente espaciados.
3. Artículo culinario (1) según la reivindicación 1, caracterizado porque el relieve comprende una pluralidad de alvéolos.
4. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el polialcoxilato metálico es un polialcoxisilano.
- 20 5. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polialcoxilato metálico es un aluminato.
6. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material sol-gel comprende una matriz mixta de polialcoxisilano y de aluminato.
- 25 7. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el óxido metálico es un óxido metálico coloidal escogido en el grupo constituido por la sílice, la alúmina, el óxido de cerio, el óxido de zinc, el óxido de vanadio, el óxido de titanio y el óxido de zirconio.
8. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el material sol-gel que constituye dicho revestimiento antiadhesivo (2) comprende además al menos un aceite de silicona, preferiblemente escogido entre las metil-fenil siliconas y las metil siliconas.
- 30 9. Artículo (1) según la reivindicación 8, caracterizado porque el aceite de silicona representa del 0,1% al 6% en peso del peso total del revestimiento (2).
10. Artículo (1) según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el material sol-gel comprende además al menos una carga y/o al menos un pigmento, que preferiblemente tienen una forma de laminillas, y/o de tamaño nanométrico.
- 35 11. Artículo culinario (1) según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la película tiene un espesor comprendido entre 10 y 80 µm.
12. Procedimiento de fabricación de un artículo culinario (1), caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 40 a) suministro de un soporte (3) con una primera cara (31) destinada a constituir la cara interior de dicho artículo (1), y una cara opuesta a dicha cara interior (31) y destinada a formar la cara exterior de dicho artículo;
- b) creación de un relieve macroscópico en dicha primera cara (31) de forma que se creen una variaciones en el nivel de la superficie para obtener una cara interior (31) estructurada macroscópicamente;
- c) preparación de una composición sol-gel que comprende:
- 45 c1) la preparación de una composición acuosa A que comprende del 5% al 30% en peso con respecto al peso total de la composición acuosa A de al menos un óxido metálico, del 0% al 20% en peso con respecto al peso de la composición A de un disolvente que comprende al menos un alcohol, y del 0,02% al 20% en peso de al menos un espesante inorgánico con respecto al peso de la composición A;

- 5 c2) la preparación de una solución B que comprende al menos un precursor de tipo alcóxido metálico;
- c3) una mezcla de la solución B de alcóxido metálico con la composición acuosa A para obtener una composición sol-gel (A+B) con del 40% al 75% en peso de la composición acuosa A con respecto al peso de la composición sol-gel (A+B), de manera que la cantidad de óxido metálico coloidal represente del 5% al 30% en peso de la composición sol-gel (A+B) en estado seco;
- 10 d) aplicación en todo o parte de la cara interior (31) del soporte (3) de al menos una capa de la composición sol-gel (A+B) con un espesor de al menos 20 μm en estado húmedo, y después
- e) cocción de dicha capa de composición sol-gel para obtener un revestimiento vítreo de al menos 10 μm de espesor.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el relieve comprende una pluralidad de nervios o de alvéolos cuya profundidad está comprendida entre 100 μm y 5 mm.
- 15 14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque el óxido metálico es un óxido metálico coloidal escogido en el grupo constituido por la sílice, la alúmina, el óxido de cerio, el óxido de zinc, el óxido de vanadio, el óxido de titanio y el óxido de zirconio.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque la composición acuosa A comprende además al menos un aceite de silicona.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque la composición acuosa A comprende además al menos una carga y/o al menos un pigmento, preferiblemente en forma de laminillas.
- 20 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque el precursor de tipo alcóxido metálico de la solución B es escogido del grupo constituido por:
- los precursores que responden a la fórmula general $M_1(\text{OR}_1)_n$,
 - los precursores que responden a la fórmula general $M_2(\text{OR}_2)_{(n-1)}\text{R}_2'$, y
 - los precursores que responden a la fórmula general $M_3(\text{OR}_3)_{(n-2)}\text{R}_3'2$, con:
- 25 R_1 , R_2 , R_3 o R_3' designando un grupo alquilo,
- R_2' designando un agrupamiento alquilo o fenilo, siendo n un número entero correspondiente a la valencia máxima de los metales M_1 , M_2 , o M_3 ,
- designando M_1 , M_2 , o M_3 un metal escogido entre Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb, Hf, Mg o Ln.
- 30 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el alcóxido metálico es un alcoxisilano, preferiblemente escogido entre el metiltrimetoxisilano (MTMS) y el tetraoxisilano (TEOS).
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, caracterizado porque se aplican sobre la cara interior (31) estructurada del soporte (3) dos capas de la composición sol-gel para obtener un espesor de capa tras la cocción de 30 a 70 μm .

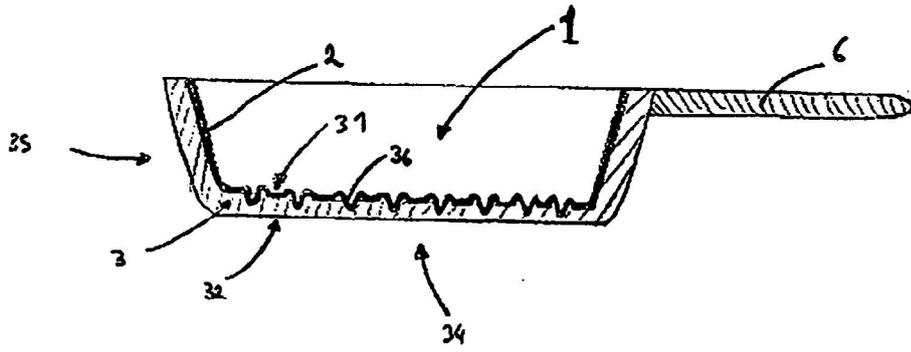


Figura 1

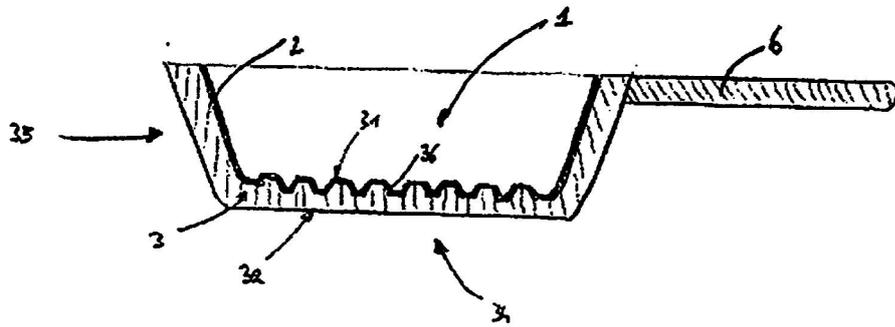


Figura 2

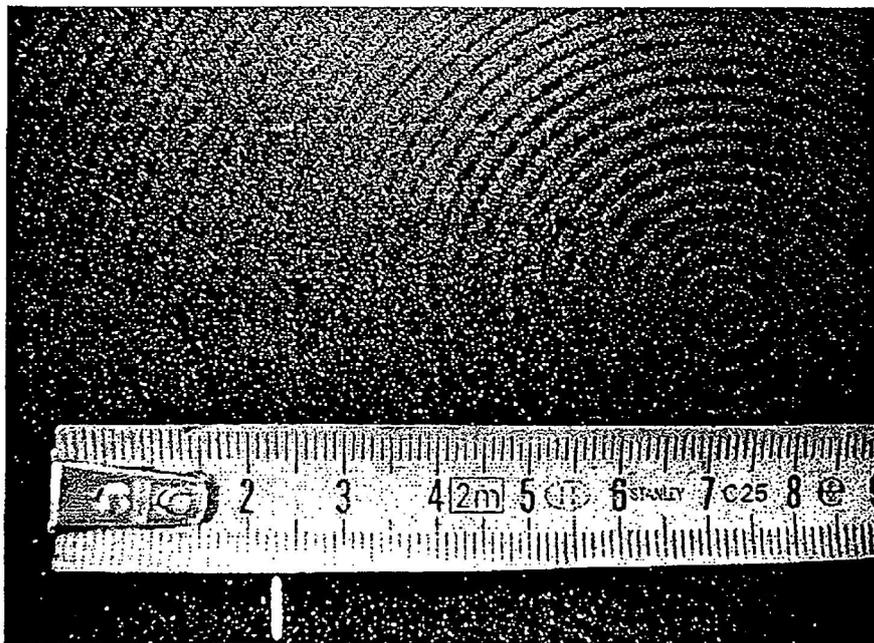


Figura 3

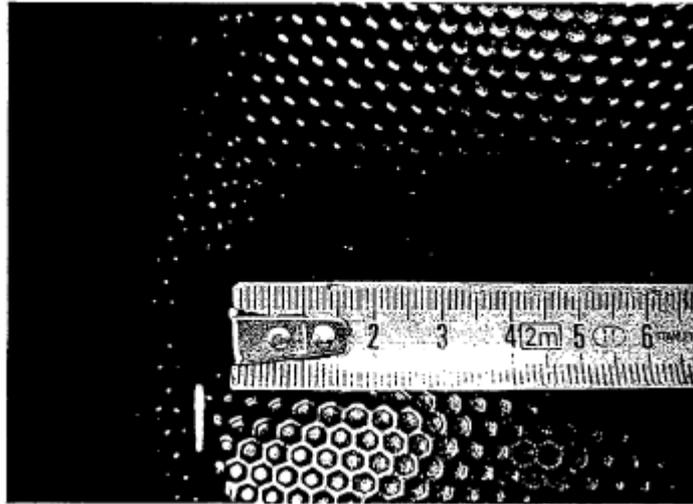


Figura 4

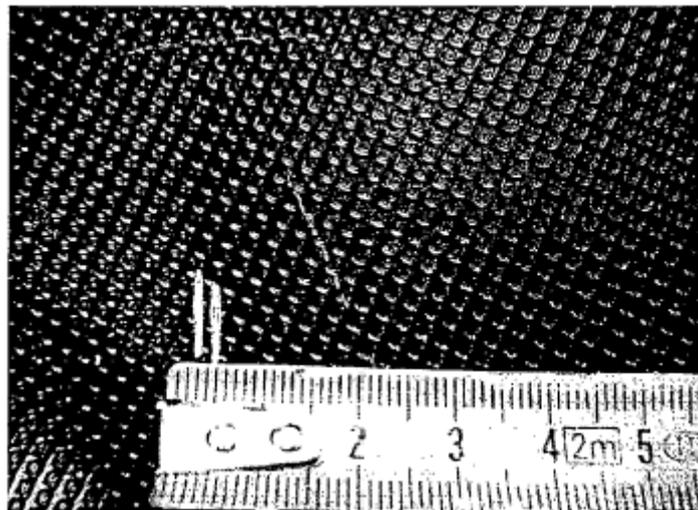


Figura 5

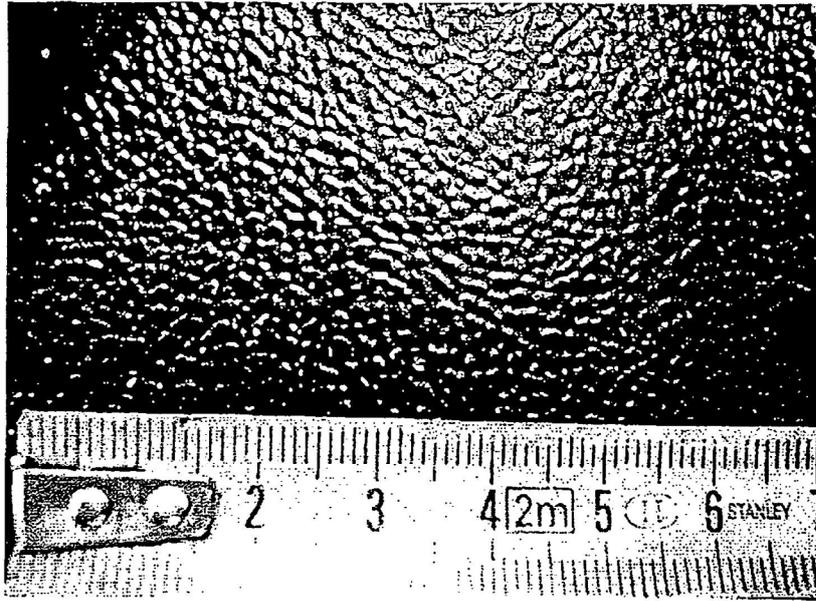


Figura 6

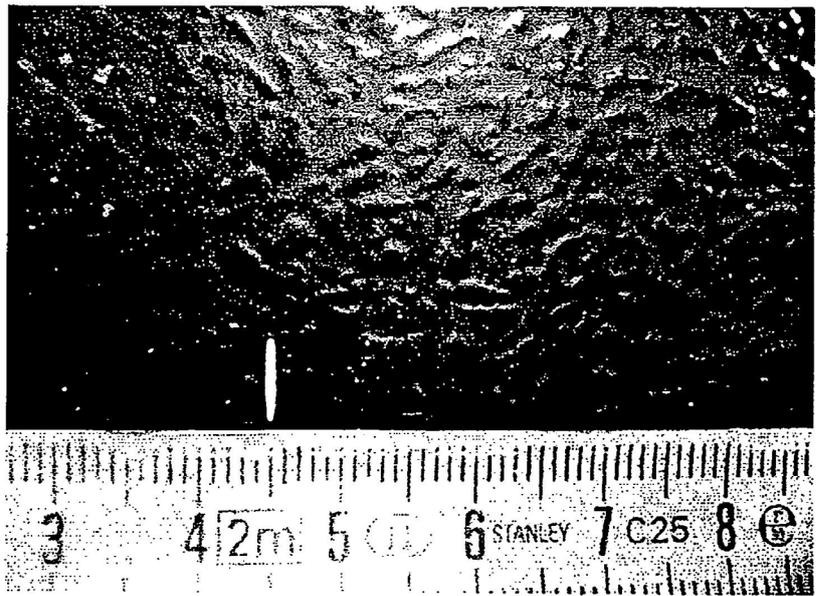


Figura 7