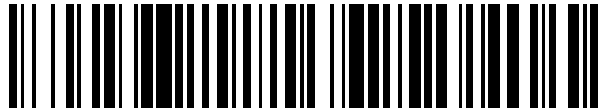


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 704**

51 Int. Cl.:

B05D 5/08 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2004 E 04013243 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1484372**

54 Título: **Hoja de aluminio revestida y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

05.06.2003 DE 20308885 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2013

73 Titular/es:

**COFRESCO FRISCHHALTEPRODUKTE GMBH & CO. KG (50.0%)
MELITTASTRASSE 17
32427 MINDEN, DE y
NANO-X GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ARNING, HANS-JÜRGEN, DR.;
SEPEUR, STEFAN, DR. RER. NAT., y
GROSS, FRANK, DR. ING.,**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 414 704 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

Hoja de aluminio revestida y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a una hoja de aluminio.

5 El documento US 4.439.239 revela un compuesto recubridor, que contiene un pigmentos, con agua, alcohol y una mezcla de trialcoxisilano hidrolizable y un dialcoxisilano hidrolizable y un agente acidificante. Por medio de un recubrimiento de este tipo, se puede sustituir una capa de porcelana.

El documento EP 1 201 721 A1 revela un recubrimiento con un componente A, que presenta un oligómero de silicona, y un componente B con un catalizador. El recubrimiento se aplica en diversos ejemplos de realización como película sobre un sustrato de vidrio.

10 El documento WO 00/59555 revela un aparato doméstico, que presenta un recubrimiento. La masa de recubrimiento comprende un policondensado de uno o varios silanos, uno o varios compuestos de elementos conformadores de vidrio y partículas de óxidos metálicos de transición.

Existen materiales de recubrimiento, que comprenden un aglutinante y por lo menos un pigmento, que se aplican para la gama de temperaturas de hasta 700° C.

15 Estos materiales de recubrimiento utilizan resinas de metil silicona, resinas de metilfenilsilicona o resinas de fenilsilicona. Se colorean éstas con negro de humo o pigmentos colorantes inorgánicos (negro de óxido férrico y otros) y se aplican para barnizados de escapes, parrillas, recubrimientos férricos gofrados, etc. Además, se pueden utilizar también pigmentos de distintos colores. En el caso de resinas de fenilsilicona, existe el inconveniente de que, al arder, se forman derivados benzolados tóxicos. Por consiguiente, estos recubrimientos, aunque sí son apropiados para altas temperaturas, no lo son, sin embargo, para llamas directas o bien para el sector alimentario. En el caso de resinas de metilsiliconas puras, tiene lugar una degradación térmica a partir de 250° C. Solo se consigue una compactación completa a partir de 400° C de modo que no se pueden conseguir recubrimientos duraderos en la gama de temperaturas de 200 a 400° C habituales en hornos y parrillas.

20 Es por ello misión del presente invento crear una hoja de aluminio, que se pueda aplicar para altas temperaturas y también para el sector alimentario.

Se resuelve ese problema con una hoja de aluminio con las características de la reivindicación 1.

30 Para ello, se facilita un material de recubrimiento con un aglutinante y por lo menos una sustancia de relleno, que pueda aplicarse en una hoja de aluminio, presentando el aglutinante por lo menos un siloxano con una porción de residuo orgánico de menos del 25% en peso. Además, el siloxano o los siloxanos pueden ser reticulables triple y/o cuádruplemente de modo que la sustancia de relleno, por ejemplo, negro de humo, se vitrifique en un sistema de matriz, y no se lleve a cabo una degradación de la sustancia de relleno en la gama de temperaturas relevante para el sector alimentario. Especial mente, en la gama de temperaturas habitual para temperaturas de parrilla entre 200 a 400°C, se puede emplear el material de recubrimiento y, por tanto, también en el sector alimentario, o sea, que se prevén como recubrimiento para una hoja de aluminio.

35 El material de recubrimiento presenta preferiblemente catalizadores de condensación adicionales, como alcóxidos, sales o nanopartículas de aluminio, circonio, titanio, etc., los cuales quedan entonces en la matriz preferiblemente en forma de óxidos.

40 El recubrimiento presenta preferiblemente un espesor de entre 100 nm y 5 µm, en especial, entre 250 nm y 3 µm. Por la configuración relativamente fina del material de recubrimiento, también se puede aplicar bien sobre una hoja de aluminio, no siendo afectadas las propiedades de conformación de la hoja. El recubrimiento puede plegarse entonces junto con la hoja sin que se desprenda el mismo. La hoja de aluminio según la invención con el recubrimiento se puede aplicar bien para cocinar los alimentos, ya que el recubrimiento es resistente al calor y apto para los productos alimentarios. La combinación de hoja de aluminio y recubrimiento puede configurarse además de modo que exista una buena resistencia al desmenuzamiento al contacto con agua, aceite, grasa o vinagre.

45 Para el procedimiento de elaboración de la hoja de aluminio según la invención, se aplica primero el material de recubrimiento y, en una etapa subsiguiente, se calienta la hoja de aluminio con el material de recubrimiento a una temperatura de por lo menos 180° C, preferiblemente de unos 220° C y, con ello, se endurece el material de recubrimiento.

Para una aplicación económica del recubrimiento, se necesitan además altas velocidades de cinta de, por ejemplo, 40 m/min y, por ello, tiempos cortos de secado, por lo que los disolventes aplicados deben ser muy fácilmente volátiles, para que los residuos de disolventes no se volatilicen en la capa negra en un uso posterior, por ejemplo, en el horno de cocción. Por ello, se aplican al material de recubrimiento preferiblemente los disolventes etanol e isopropanol, ya que muestran un buen comportamiento sobre el sustrato metálico y presentan un bajo punto de ebullición de 78° C o bien 82° C.

Si, por el contrario, se utiliza como disolvente butilglicol, no se endurece entonces la capa completamente en iguales condiciones de aplicación. No quedan residuos apreciables de butilglicol en el recubrimiento y la adherencia del recubrimiento a la hoja de aluminio se deteriora y, con ello, también las propiedades de la resistencia al arrugamiento y la capacidad para la embutición profunda.

La invención se explicará en detalle, a continuación, a base de varios ejemplos de realización.

Un material de recubrimiento se elabora respectivamente, a continuación, a base de los siguientes componentes.:

a. A 8,9 g (0,05 moles) de metiltrietoxilano (MTEOS) y 10,40 g (0,05 moles) de tetraetoxilano (TEOS), se agregan 10,89 g de H₂SO₄ al 1% y se agitan 1 hora a temperatura (RT) ambiente a 700 rpm. Se diluye con 24,73 g de isopropanol hasta un 10% de sólidos. Se añaden al aglutinante 2,02 g de negro de carbono de color FW200 para la coloración negra y se dispersa en un homogeneizador, por ejemplo, en el Ultraturrax® en etapa 3 (16.000 rpm).

b. A 20,80 g (0,1 moles) de tetraetoxilano (TEOS), se le agregan 14,54 g de H₂SO₄ al 1% y se agitan durante 1 hora a temperatura ambiente (RT) a 700 rpm. Se diluye con 24,73 g de isopropanol hasta un 10% de sólidos. Al aglutinante, se añaden 1,80 g de negro de carbono de color para la coloración negra y se dispersa 10 min en un homogeneizador, por ejemplo, en Ultraturrax® en etapa 3 (16.000 rpm).

c. A 20,80 g (0,1 moles) de tetraetoxilano se le agregan 14,54 g de H₂SO₄ al 1% y se agitan durante 1 hora a temperatura ambiente (RT) a 700 rpm. Se diluye con 24,73 g de isopropanol hasta un 10% de sólidos. Como catalizador, se agrega 1 g de solución de acetato de circonio al 10%. Al aglutinante se le añaden 1,80 g de negro de carbono de color FW200 para la coloración negra y se dispersa 10 min en un homogeneizador, por ejemplo, en Ultraturrax® en etapa 3 (16.000 rpm).

d. A 17,80 g (0,1 moles) de metiltrietoxilano (MTEOS) se le agregan 10,89 g de H₂SO₄ al 1% y se agitan durante 1 hora a temperatura ambiente (RT) a 700 rpm. Se diluye con 24,73 g de isopropanol hasta un 10% de sólidos. Como catalizador, se añade 1 g de solución de acetato de circonio al 10%. Al aglutinante, se le añaden 2,02 g de negro de carbono de color FW200 para coloración negra y se dispersa durante 10 min en un homogeneizador, por ejemplo, en Ultraturrax® en etapa 3 (16.000 rpm).

El material de recubrimiento obtenido así se perfecciona seguidamente, en cada caso.

En función del contenido en sólidos, se lleva a cabo un recubrimiento por rodillos y raedera o un recubrimiento por rodillos puro sobre el objeto a recubrir. También es posible llevara a cabo un recubrimiento por rociado, inmersión u otro procedimiento.

Con los ejemplos a) y b) antes citados, se aplica una raedera de 10 mm para un espesor de película húmeda de 10µm y con una densidad deseada de 0,8 g/cm³ (IPA) y 2,2 g/cm³ para una armadura de SiO₂ amorfo, se obtiene entonces un espesor de capa seca de unos 300 a 400 nm. La franja de espesor de capa puede quedar entre 100 nm y 5 µm, preferiblemente entre 250 nm y 3 µm.

El recubrimiento se aplica sobre una hoja de aluminio, mejorándose la transmisión térmica mediante los pigmentos colorantes oscuros y adaptándose la hoja de aluminio recubierta especialmente bien como hoja de parrilla. Se consigue una muy buena adherencia del recubrimiento a la hoja de aluminio en la gama de temperaturas de entre 200 y 400° C y una resistencia al arrugamiento de la unidad compuesta de hoja de aluminio y recubrimiento. La hoja de aluminio presenta, por ejemplo, un espesor de unos 12 µm y el recubrimiento presenta un espesor de, por ejemplo, de 1 a 2 µm. La unidad de hoja de aluminio y recubrimiento puede enrollarse en conjunto sin que el recubrimiento se rasgue o se desprenda.

Es posible además que la hoja de aluminio con un espesor de unos 50 a 100 µm, preferiblemente 80 µm, se someta a embutición profunda con el recubrimiento para fabricar un cuenco de parrilla. En una hoja de aluminio semejante recubierta, tras un ensayo de cocción de 2 horas, no tuvo lugar desprendimiento alguno del recubrimiento. Otros

ensayos adicionales dieron como resultado que el recubrimiento es resistente a la limpieza (en húmedo y en seco) y presenta una superficie de brillo intenso.

Tampoco se pueden emplear sustancias de relleno negras para poder generar tonos de color discretos con el recubrimiento.

- 5 Con la presente invención, se crea una superficie estable a alta temperatura, libre de emisiones, oscura, flexible y absorbente de radiación térmica capaz de ser embutida en profundidad, que puede recubrir hojas de aluminio y ser apropiada para el empleo en el sector alimentario. Se pueden recubrir hojas de aluminio. Además, con el material de recubrimiento, se ha previsto una superficie de una matriz vítrea inofensiva para artículos alimentarios con flexibilización orgánica en la región < 25% en peso rellena de pigmentos oscuros (preferiblemente negros)
- 10 inofensivos válidos para víveres, que presenta un espesor de capa de < 5 μm , en especial, 0,4 μm a 2 μm .

- El aglutinante se ha formado preferiblemente a base de silanos con cuatro grupos hidrolizables y/o de silanos con tres grupos hidrolizables y un grupo de metilo. Además, se ha dispersado en el aglutinante un pigmento, preferiblemente negro de humo, en una concentración de 5 a 60% en peso. Tampoco es necesario aditivo alguno de sustancias auxiliares para la dispersión del pigmento así como para el desarrollo del medio de recubrimiento, y el
- 15 recubrimiento ofrece también una buena protección a la corrosión.

Una hoja de aluminio recubierta así no muestra con el calentamiento ningún desprendimiento de olor o emisión de gases nocivos alguna. La hoja de aluminio presenta además un espesor de capa de entre 8 μm y 100 μm .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Hoja de aluminio, en especial, para utilizar en el guiso de víveres, caracterizada por que se ha previsto por lo menos en una cara de la hoja de aluminio un material de recubrimiento, en especial, para altas temperaturas, con aglutinante y por lo menos una sustancia de relleno, que se puede aplicar a una superficie metálica, donde el aglutinante presenta por lo menos un siloxano con una proporción de residuo orgánico de menos del 25% en peso, y el siloxano o los siloxanos se reticula o se reticulan, respectivamente, tres veces y/o cuatro veces.
2. Hoja de aluminio según la reivindicación 1, caracterizada por que el material de recubrimiento puede aplicarse para una gama de temperaturas de entre la temperatura ambiente y 600°C, preferiblemente, entre 100°C y 400°C.
- 10 3. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el material de recubrimiento comprende adicionalmente catalizadores de condensación.
4. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el material de recubrimiento se presenta en forma de una matriz vítrea, que protege las sustancias de relleno existentes de la combustión.
- 15 5. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el aglutinante del material de recubrimiento se elabora por medio de un proceso sol-gel utilizando silanos tri- o tetra-funcionales como, por ejemplo, metiltrietoxilano, tetraetoxilano.
- 20 6. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que como sustancia de relleno del material de recubrimiento, se emplea negro de humo, partículas metálicas y/o pigmentos colorantes inorgánicos como, negro de óxido férrico.
7. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que como disolventes del material de recubrimiento, están presentes etanol e/o isopropanol.
8. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que un recubrimiento está compuesto del material de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes.
- 25 9. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la superficie del recubrimiento se ha fluorado para conseguir mejores propiedades antiadherentes y/o se ha rellenado o recubierto con residuos de hidrocarburos fluorados en forma de partículas de resinas de fluorocarburo.
10. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el recubrimiento se aplica por inmersión, rociado mediante raederas o rodillos.
- 30 11. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el recubrimiento se endurece por acción térmica en la gama de temperaturas entre la temperatura ambiente y 600°C, preferiblemente, entre 130°C y 300°C, o por irradiación infrarroja.
- 35 12. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que la hoja de aluminio tiene un espesor de entre 9 µm y 20 µm y el recubrimiento se configura en más de la mitad más delgado, preferiblemente en una zona entre 250 nm y 3 µm.
13. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que el material de recubrimiento está unido con la hoja de aluminio de modo resistente a la limpieza y al arrugamiento.
14. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que la hoja de aluminio presenta un espesor de 50 µm a 100 µm y se embute en profundidad para hacer un cuenco de parrilla.
- 40 15. Hoja de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que el recubrimiento presenta un espesor de entre 100 nm y 5 µm, preferiblemente, de entre 250 nm y 3 µm.
16. Procedimiento para elaborar una hoja de aluminio con una superficie oscura, con las siguientes etapas:

ES 2 414 704 T3

- aplicación de una material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 sobre una hoja de aluminio, y
 - calentamiento de la hoja de aluminio con el material de recubrimiento a una temperatura de por lo menos 180°C, preferiblemente de unos 220°C, y endurecimiento del material de recubrimiento.
- 5 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que el material de recubrimiento primero se seca a una temperatura de entre 150°C y 190°C y seguidamente se endurece a una temperatura superior entre 180°C y 290°C.