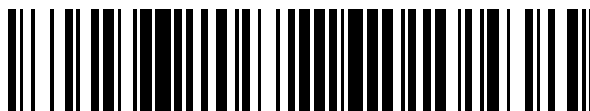


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 489**

51 Int. Cl.:

**A47J 36/02** (2006.01)  
**F24C 15/00** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09D 1/00** (2006.01)  
**C08K 3/14** (2006.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 3/28** (2006.01)  
**C08K 7/24** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2002 E 02801849 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 1448721**

54 Título: **Revestimiento catalítico para la auto-limpieza de hornos y cocinas**

30 Prioridad:

**15.10.2001 DE 10150825**

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

**29.04.2016**

73 Titular/es:

**BSH HAUSGERÄTE GMBH (100.0%)  
Carl-Wery-Strasse 34  
81739 München, DE**

72 Inventor/es:

**JÖRDENS, FRANK;  
SALOMON, JÜRGEN;  
SCHMIDMAYER, GERHARD y  
WALTER, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 568 489 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Revestimiento catalítico para la auto-limpieza de hornos y cocinas

La presente invención se refiere a aparatos de cocer, de freír, de cocinar y de asar a la parrilla así como a partes de estos aparatos, en particular de hornos y cocinas, que se contaminan durante su uso con restos de productos alimenticios y cuya superficie está tratada de tal forma que se pueden eliminar mejor tales contaminaciones y la superficie del aparato o bien de la parte del aparato aparece limpia también sin limpieza mecánica.

Ya se conocen revestimientos de cocinas autolimpiadores a partir del estado de la técnica. Así, por ejemplo, el documento DE-A 28 28 613 describe un revestimiento autolimpiador sobre objetos, que se calientan durante su uso. El revestimiento está constituido por una capa porosa de una masa de base de un aglutinante inorgánico con un agente mateado sobre la superficie de los objetos, por partículas de un catalizador distribuido en esta capa (que tiene tendencia a modificar su color como resultado de su acción catalítica) y por una sustancia no colorante. La acción catalítica es suministrada por al menos uno de los óxidos metálicos  $MnO_2$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $CuO$  y/o por un ácido catalizador sólido, por ejemplo zeolita. De acuerdo con ello, un grupo adecuado de sustancias no colorantes está formado por ferritas, se proponen como agentes de mateado  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$  o  $MgO$ . Los aglutinantes inorgánicos mencionados comprenden fritas de boro silicato de vidrio, fritas de fosfato y fritas de plomo y silicatos de metales alcalinos.

Otro revestimiento autolimpiador se describe en el documento DE-A 29 28 895. Sobre el objeto, que debe ser autolimpiador, se configura una película de revestimiento, formada a partir de una masa, que contiene un catalizador de oxidación, una resina de silicona sintética como aglutinante y un disolvente orgánico (LM), bajo calentamiento de la masa a 300 a 400°C. El catalizador es con preferencia un metal noble, o un óxido metálico o una mezcla de dos o varios óxidos metálicos, en particular Pt, Pd o  $MnO_2$ , un óxido de Cu, un óxido de Fe, un óxido de Ni o un óxido de Cr.

Un revestimiento, que contiene un inhibidor de polimerización inorgánico para la generación de superficies autolimpiadoras se describe en el documento DE-C 30 19 828. La masa de revestimiento necesaria para la fabricación del revestimiento se dispersa en un aglutinante líquido, que contiene un catalizador de oxidación (metal u óxido de metal) así como el llamado inhibidor de polimerización. Los aglutinantes líquidos son especialmente resinas de silicona disueltas en disolventes orgánicos. Los inhibidores de polimerización son especialmente  $Al(OH)_3$ ,  $Sb_2O_3$ , material de fritas de fosfato o una mezcla de al menos dos de ellos, y los óxidos de metal / metales son 6 óxidos de V, Cr, Mo, Mn, Ni y Cu, especialmente  $MnO_2$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $CuO$ , o Pt o Pd, especialmente Pt o Pd coloidal sobre  $Al_2O_3$ .

En el documento DE-A 199 15 278 se describe un revestimiento que evita o reduce olores desagradables y contaminaciones superficiales. La masa de revestimiento necesaria para la fabricación del revestimiento contiene (1) un policondensado de (a) un silano o un oligómero derivado del mismo y (b) dado el caso, un compuesto de elementos formadores de vidrio así como (2) partículas de un óxido de metal de transición con un diámetro de 10 nm a 20  $\mu m$ . En el silano se trata de un compuesto de la fórmula general  $RaSiX(4-a)$  con  $a = 0, 1, 2, 3$  ó 4, en el que R es un resto no hidrolizable, en cambio X es un resto hidrolizable. Ejemplos de óxidos de metal de transición son los óxidos de La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag o Zn. Durante la fabricación del policondensado o de la masa de revestimiento o a continuación se pueden añadir a la masa de revestimiento partículas inorgánicas en la escala de nanómetro o micrómetro, sobre todo en forma de un sol. Partículas inorgánicas preferidas son  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ , óxidos de hierro y C (grafito, negro de carbón). En este caso, las relaciones de tamaños para las partículas a escala nanométrica son tales que el tamaño de las partículas (diámetro) se extiende hasta 300 nm. No obstante, se prefiere hasta 50 o bien hasta 100 nm.

En el caso de las partículas a escala micrométrica se realiza una estructuración del revestimiento y la generación de espacios huecos. El diámetro de las partículas está en este caso en 1 a 500 25  $\mu m$ . También en estas partículas se prefieren  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , en particular tierra infusoria, óxido de aluminio 90, gel de sílice 40 o bien 60.

Cuando se utilizan estas partículas inorgánicas, se impregnan con el óxido de metal de transición, lo que conduce a una reducción del volumen de poros de las partículas. En la impregnación descrita 30 por medio de solución salada se recubren superficies interiores y exteriores, lo que es ventajoso para la disipación de olores desagradables en virtud de la superficie grande catalíticamente activa (puesto que los gases, en oposición a las sustancias oleosas, pueden penetrar también en poros pequeños). No obstante, esto no es aplicable para la prevención / eliminación de contaminaciones.

Los documentos US 3.888.790 y WO 03/027348 A2 describen también revestimientos para la auto-limpieza de hornos, que presentan una estructura porosa.

Estas posibilidades descritas hasta ahora y disponibles en el comercio de los revestimientos autolimpiadores se caracterizan todos porque su capacidad para la auto-limpieza se reduce claramente de una manera muy rápida. Por lo tanto, existe una necesidad de revestimientos altos para auto-limpieza mejores y que se mantienen durante más

- tiempo en o sobre aparatos de cocer, de freír, de cocinas o de asar a la parrilla o sus partes, en particular en hornos y cocinas. La calidad y la estabilidad de los revestimientos / capas aptos para auto-limpieza de aparatos de cocer, de freír, de cocinas o de asar a la parrilla se pueden determinar con la ayuda de DIN ISO 8291 con un espesor de capa de al menos 150  $\mu\text{m}$ . Los revestimientos conocidos en el estado de la técnica pueden resistir de 5-10 ciclos de goteo de aceite de soja y calentamiento siguiente a  $250 \pm 10^\circ\text{C}$ , antes de que aparezca un laqueado de la superficie (evaluación según DIN ISO 8291) a través de la aparición de brillo). Por lo tanto, la elevación del número de los ciclos en las condiciones definidas es el objetivo esencial, que se han planteado conseguir los inventores de la presente invención.
- 5
- 10 Los inventores de la presente invención han buscado una derivación a partir de esta situación técnicamente insatisfactoria y se ha planteado el cometido de crear la posibilidad de tratar partes en o sobre aparatos de cocer, de freír, de cocinas o de asar a la parrilla, en particular hornos y cocinas, que se contaminan durante su uso con frecuencia con restos de productos alimenticios, de forma modificada con respecto al estado de la técnica de tal manera que son autolimpiadores al menos de 10-15 ciclos de acuerdo con DIN ISO 8291 y permanecen limpios, es decir, que la contaminación a través de restos de productos alimenticios, que aparecen durante la cocción, fritura, cocinado o asado a la parrilla, por ejemplo en hornos / cocinas en las paredes interiores de la mufla, durante periodos de tiempo más largos (con el mismo uso o la misma frecuencia) sin actuación mecánica y la mufla del horno de cocción aparece más limpia que actualmente en el caso de los revestimientos convencionales.
- 15
- 20 Partiendo del estado de la técnica, que describe masas de revestimiento o bien revestimientos esencialmente diferentes desde el punto de vista de la calidad, los inventores se han planteado la cuestión de si no podría ser posible conseguir una mejora de otro tipo. En particular, la reflexiones de los inventores tendían a mejorar la estructura del revestimiento con el propósito de que se consiga de forma duradera un contacto suficiente entre el resto de productos alimenticios (designado a continuación de forma simplificada como "contaminación"), por una parte, y el oxígeno y la fase sólida (por ejemplo, oxidica) (límite de tres fases). Esto se puede hacer posible por que se proporcionan espacios huecos muy especiales, al menos un tipo de los cuales funciona para la expansión / aspiración de los restos de productos alimenticios móviles y al menos otro tipo de los cuales funciona como reserva de oxígeno, en la que no pueden penetrar, sin embargo, los restos de productos alimenticios. De esta manera, se incrementa al máximo la superficie, en la que tiene lugar la degradación (térmica o bien oxidativa), puesto que en la capa propiamente dicha está presente oxígeno de forma duradera y la degradación no se determina exclusivamente por la alimentación de oxígeno desde la superficie y los lados. Por lo tanto, un cierre de la superficie a través de grandes cantidades de productos alimenticios no conduce al bloqueo de la degradación dentro de toda la capa.
- 25
- 30 Además, es importante que la superficie del aparato de cocer, freír, cocinar o asar a la parrilla o bien de sus partes permanezca con capacidad de carga mecánica, es decir, que la adhesión del revestimiento sobre su sustrato, su resistencia al impacto, su resistencia química, su resistencia frente a los cambios de temperatura así como su resistencia a los arañazos deben ser suficientes, lo que se consigue de acuerdo con la invención.
- 35
- 40 De acuerdo con la presente invención, por contaminación o bien resto de productos alimenticios se entienden un resto de productos alimenticios, que es suficientemente líquido a las temperaturas de funcionamiento del aparato de cocer, freír, cocinar o asar a la parrilla para penetrar en la estructura del revestimiento autolimpiador. En este caso, en las grasas/aceites líquidos a temperaturas de funcionamiento se trata de fases acuosas (por ejemplo, soluciones salinas) de hidratos de carbono / albúminas mezclados con éstas.
- 45
- 50 Los inventores han solucionado el cometido planteado porque han desarrollado revestimientos con óxidos porosos térmica (duraderos hasta  $500^\circ\text{C}$ ) y químicamente estables, en particular óxidos metálicos, pero también carburos y nitruros estables de este tipo.
- 55
- 60 Claramente, la degradación química y, por lo tanto, la fuerza de auto-limpieza de los revestimientos habituales actualmente en o sobre aparatos de cocer, de freír, de cocinas o de asar a la parrilla es limitada porque los restos de productos alimenticios no entran en contacto con oxígeno suficiente, que es necesario para la degradación de las contaminaciones en (idealmente)  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto, los inventores han proporcionado capas con estructuras, en las que penetran las contaminaciones, en las que se dispersan y en el caso ideal se pueden degradar totalmente en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
- A continuación se describe en detalle la estructura del revestimiento de acuerdo con la presente invención. En este caso, los conceptos de "porciones" y "partículas" se utilizan como sinónimos. Cuando se habla del tamaño de las partículas, se entiende su diámetro.
- El revestimiento que debe generarse con la capacidad de auto-limpieza está constituido por al menos un tipo de partículas A con porosidad abierta. El tamaño de las partículas es de 5 a 100  $\mu\text{m}$ . Los tamaños preferidos están entre 10 y 80  $\mu\text{m}$ , entre 20 y 60  $\mu\text{m}$  así como entre 30 y 50  $\mu\text{m}$ . Los poros a en las partículas A están presentes en un orden de magnitud de  $a \geq 1 \mu\text{m}$ . Las partículas A están envueltas con una membrana porosa (poros c). Esta membrana impide la penetración de contaminaciones en las partículas porosas A. Pero también representa la

llamada fase aglutinante, es decir, que garantiza la adhesión de las partículas A entre sí y con el sustrato (con la superficie).

5 Desde el punto de vista químico, las partículas A, como se ha mencionado anteriormente, son óxidos porosos, térmica y químicamente estables, en particular óxidos metálicos, carburos o nitruros. Representantes ejemplares son las sustancias mencionadas más adelante para las partículas B. No obstante, como partículas A son especialmente preferidos  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

10 Los espacios intermedios entre las partículas A (designadas a continuación como poros b) son responsables de la penetración y dispersión de los restos de productos alimenticios líquidos en la capa. El objetivo es una distribución / dispersión mejor posible de las contaminaciones en la capa, para incrementar al máximo la superficie de ataque para la degradación térmica. La distribución de los tamaños de los poros b se determina esencialmente por el tamaño de las partículas A y la porción volumétrica de su fase aglutinante. La cantidad del aglutinante a utilizar se puede calcular fácilmente a través de ensayos de rutina cuando se tiene en cuenta que el tamaño ventajoso de acuerdo con la invención es tan grande que, por una parte, se garantiza la dispersión en los poros b y, por otra parte, se garantiza una calidad suficiente de las propiedades mecánicas (resistencia a los arañazos, adhesión sobre el sustrato) del revestimiento. La porción volumétrica de la fase aglutinante de acuerdo con la invención está en 5-40 %, con preferencia en 20-30 % o 15-25%.

20 Los poros b entre las partículas A son claramente mayores que los poros a, de manera que las contaminaciones pueden penetrar y dispersarse en la estructura. De esta manera, se garantiza que exista siempre oxígeno (suficiente) para la degradación térmica en contacto con las contaminaciones a eliminar, en particular porque los poros a se regeneran siempre de nuevo, es decir, que absorben aire. La figura 1 muestra la estructura descrita aquí de las partículas, revestimiento y poros.

25 Todos los sistemas de poros mencionados de acuerdo con la invención, es decir, los poros a y b, pero también los poros del aglutinante, si están presentes, son poros abiertos.

30 La masa de recubrimiento, que representa la base para el recubrimiento a generar de acuerdo con la invención, puede contener, sin embargo, todavía otros tipos de partículas, que sirven (a) para la reducción de la rugosidad del recubrimiento y para la mejora de la háptica, (b) para la mejora de la adhesión, por una parte, entre las partículas A y, por otra parte, entre el revestimiento y el sustrato, (c) para el ajuste del color o (d) para la mejora de la degradación térmica o de la capacidad de dispersión (por mencionar sólo algunos ejemplos).

35 Ejemplos de partículas, que pertenecen a (a), pero también a (b), son partículas a escala nanométrica (partículas B'), partículas en la zona de micrómetros (partículas B) así como partículas de cuerpos colorantes (por ejemplo, espinelas), un ejemplo para (c) son espinelas y, por último, un ejemplo para (d) son óxidos de metales de transición (La, Ce, Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag o Zn).

40 En el caso de las partículas B y B', su composición química no es ya importante. Sólo es decisivo que las partículas, sean térmica y químicamente estables, como se ha descrito anteriormente. Pueden, pero no deben ser porosas. Sustancias adecuadas como partículas a escala nanométrica o bien a escala de micrómetros son óxidos, especialmente óxidos metálicos, carburos y nitruros, por ejemplo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ , en particular  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La selección de la composición de la sustancia de las partículas B y B' no depende de la composición química de las partículas A. Es decir, que cuando las partículas A son con preferencia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo con la invención, las partículas B o bien B' son igualmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero igualmente bien son también  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  o una espinela (u otro componente estable).

50 En cambio, son importantes los órdenes de magnitud de las partículas B y B'. Las partículas B' a escala nanométrica tienen un diámetro de hasta 100 nm, pero de manera más ventajosa tienen sólo de 20 a 60 nm. Las partículas en la zona de micrómetros tienen, en cambio, un diámetro de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , siendo aplicable para estas partículas B la limitación adicional de que son al menos cinco veces, pero como máximo veinte veces menores que las partículas A.

55 De acuerdo con una forma de realización muy especialmente preferida, los poros a están libres de dos fases sólidas o líquidas. Esto se aplica durante el tiempo del uso del aparato de cocer, de freír, de cocinas o de asar a la parrilla, pero también para el aparato no utilizado. Con otras palabras, es especialmente preferido que los poros a no absorban o bien presenten óxido de metal, cuerpos colorantes, partículas B o B' y tampoco contaminaciones. De acuerdo con ello, los poros a de acuerdo con la invención o bien son suficientemente pequeños, de manera que las contaminaciones durante el uso del aparato, por una parte, y el óxido de metal, cuerpos colorantes, partículas B o B' etc. durante la fabricación del revestimiento, por otra parte, no pueden penetrar en los poros a, o se impide la penetración en los poros a por medio de la membrana (poros c) descrita anteriormente. A través de esta estructura está disponible especialmente también el oxígeno del aire de los poros a para la degradación térmica de las contaminaciones además del oxígeno del aire en los poros b.

La membrana porosa ya mencionada anteriormente es un adhesivo poroso (designado a continuación también como aglutinante poroso) o bien está constituida por un adhesivo de este tipo. En este caso se trata de un aglutinante inorgánico resistente a la temperatura, con preferencia de un polímero inorgánico (por ejemplo, resinas de silicona y fosfatos polímeros) o de un sol inorgánico, por ejemplo ambos a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  o mezclas de ellos.

Otros ejemplos para los adhesivos / aglutinantes son vidrio (por ejemplo, vidrio de celdas abiertas, pero también vidrio denso), que solamente ha sido calentado hasta su punto de reblandecimiento ( $T_g$ ) o bien a una temperatura por debajo de  $T_g$ , y silicatos como arcillas o silicato potásico.

El tamaño de las partículas de aglutinante es en el caso de un sol de manera conocida 100 nm o menos, pudiendo ser el diámetro de las partículas de 5 a 100 nm, con preferencia de 20 a 80 nm. En el caso de que se utilice un aglutinante a base de vidrio o arcilla, se prefieren de acuerdo con la invención diámetros de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con una forma de realización preferida, el revestimiento o bien la masa de revestimiento presenta un catalizador de metal o de óxido de metal habitual (catalizador de oxidación y/o inhibidor de polimerización). De acuerdo con la presente invención, en principio, son adecuados todos los catalizadores descritos en el estado de la técnica para la auto-limpieza de hornos de cocción. En este contexto, se remite a las publicaciones citadas en la introducción. De acuerdo con la invención, se prefiere la utilización de óxidos como La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag o Zn, especialmente  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero también los de Pt y Pd. También mezclas discretivas de los óxidos mencionados son adecuadas de acuerdo con la invención como catalizador de oxidación / inhibidor de la polimerización.

El óxido metálico o bien la mezcla de los óxidos metálicos presenta tamaños de partículas inferiores a 100 nm hasta 0,5, 1 o incluso 2  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el catalizador presenta, sin embargo, diámetros de las partículas claramente inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . El diámetro de las partículas es con preferencia 500 nm o menos, 300 nm o menos, 200 nm o menos y de manera especialmente preferida 100 nm o menos.

Otra forma de realización preferida de la presente invención consiste en añadir al catalizador una o varias sustancias, que reducen la temperatura, a la que el catalizador presenta una buena tasa de conversión, a temperaturas de 200 a 250°C. Las sustancias en el sentido de esta configuración preferida son elementos del 1º y 2º grupos principales de la PSE, es decir, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio o estroncio.

La masa de revestimiento de acuerdo con la invención contiene de acuerdo con otra forma de realización preferida un colorante inorgánico o bien un material que no se decolora, que se ocupan de que se cubran las modificaciones del color que aparecen eventualmente como consecuencia de un cambio de valencia del metal del catalizador.

Cuerpos colorantes inorgánicos adecuados son especialmente espinelas como  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Otros materiales no colorantes adecuados son  $\text{SiC}$  y grafito. El diámetro de las partículas de los cuerpos colorantes utilizados opcionalmente es de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ , con preferencia de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con otra forma de realización preferida, el revestimiento presenta dispersiones y revestimientos graníticos ópticos, para revestir eventuales contaminaciones ópticas. En el primer caso, solamente se utiliza un componente colorante, en el caso del revestimiento granítico se utilizan al menos dos componentes colorantes. Componentes colorantes adecuados son, por ejemplo, espinelas, pero también  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y mezclas de éstos. El diámetro de estos componentes está entre 50 y 2000  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con otra forma de realización preferida, como partículas A se utiliza  $\text{SiO}_2$ , como partículas B se utiliza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , un aglutinante de gel-sol a escala nanométrica a base de  $\text{TiO}_2$  o bien  $\text{TiO}_x$ , como cuerpo colorante se utiliza una espinela ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) con un diámetro de 1-3  $\mu\text{m}$  y como dispersión se utiliza  $\text{TiO}_2$  de un tamaño de 500-1000  $\mu\text{m}$ . Las partículas A presentan un tamaño de 30-50  $\mu\text{m}$  y se emplean en una cantidad de 50-80, en particular de 60-70 % en peso. Las partículas B presentan, en cambio, un tamaño de 0,7-1  $\mu\text{m}$  y se emplean en una cantidad de 10-20 % en peso, especialmente de 15-20 % en peso. El aglutinante de sol-gel representa el 7-15 % en peso, especialmente el 10 % en peso, el cuerpo colorante y la dispersión representan de 1-3 % en peso, siendo valores especialmente ventajosos 2 y 1 % en peso.

De acuerdo con la invención, el espesor del revestimiento es al menos 50  $\mu\text{m}$ , con preferencia de 100 a 500  $\mu\text{m}$ , pero de manera especialmente preferida de 150 a 450  $\mu\text{m}$ , especialmente de 200 a 400  $\mu\text{m}$  o de 250 a 350  $\mu\text{m}$ . En efecto, se pueden realizar técnicamente espesores de capas mayores y también son convenientes, pero son menos interesantes por razones económicas. En cambio, el espesor del revestimiento es inferior a 50  $\mu\text{m}$ , pero éste no ofrece un volumen de poros suficientemente grande de los poros a, b y, dado el caso c para la absorción, por una

parte, de contaminaciones (sólo en poros b) y, por otra parte, de aire (en poros a, b, c).

Partes sobre o bien en aparatos de cocer, de freír, de cocinar o de asar a la parrilla en el sentido de la presente invención son no sólo piezas colgadas y piezas insertadas para horno y cocina, sino también los lados interiores de muflas de hornos de cocción, es decir, el espacio interior del horno o de la cocina (espacio de cocción) y freidoras, en principio todas las piezas metálicas, de vidrio, revestidas o esmaltadas con metal de aparatos como hornos, cocinas, parrillas, etc. que se calientan directa o indirectamente durante el uso y que no están en contacto directo con el producto de cocción.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, en la pieza a revestir se trata de piezas esmaltadas, por ejemplo acero esmaltado, que es un acero, que está provisto con una capa de esmalte de un espesor en el orden de magnitud de 100  $\mu\text{m}$ , que sirve para la protección contra la corrosión.

Para la fabricación del revestimiento autolimpiador de acuerdo con la invención se ofrecen especialmente tres variantes. De acuerdo con la invención, en este caso se prefiere que los poros a permanezcan libres de cualquier fase sólida y, por lo tanto, tengan capacidad máxima de absorción. Esto se puede conseguir especialmente porque las partículas utilizadas (cuerpos colorantes, partículas B y B', óxido de metal, etc.) no son esencialmente inferiores a los poros a. Otra posibilidad para mantener libres los poros a consiste en utilizar sistemas de partículas. En virtud de su potencial-Zeta, las partículas no penetran en los poros, aunque o bien también cuando estos últimos son claramente mayores que las partículas.

A continuación se describirán brevemente los 3 procedimientos fabricación diferentes.

En el primer procedimiento se preparan las partículas A (por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con un aglutinante dispersado acuoso u orgánico (alcohólico) (el aglutinante no puede estar disuelto en ningún caso, puesto que en este caso los poros a de las partículas A se rellenarían con fase sólida! Lo mismo se aplica para todos los componentes utilizados / utilizables opcionalmente) y opcionalmente con (a) partículas B y/o B' así como (b) cuerpos colorantes inorgánicos (por ejemplo espinela) y/o (c) uno u otro adhesivo para formar un conglomerado, que se aplica sobre la superficie a recubrir y se seca allí para formar una llamada galleta. Entonces se realiza el secado al horno a 500 a 800°C y una etapa de refrigeración, a la que se conecta, dado el caso, una pulverización, por ejemplo del catalizador de óxido de metal ( $\text{MeO}$  o  $\text{Me}_2\text{O}$ ), por ejemplo en forma de dispersión (de partículas) de óxido de metal o de hidróxido de metal (por ejemplo,  $\text{Me}_2\text{O}(\text{OH})_2$ ). La eliminación del LM y la transferencia opcional de las sales a la forma de óxido se realizan térmicamente.

En otra variante de la fabricación del revestimiento se mezclan, dado el caso, en primer lugar las partículas A con óxido de metal, hidróxido de metal o oxihidróxido de metal en partículas o bien con partículas B y/o B'. A continuación se seca y se calcina la mezcla, después de lo cual se obtiene un polvo, que contiene, dado el caso,  $\text{MeO}$  y  $\text{Me}_2\text{O}$ . Este polvo se prepara entonces como en la primera variante con un aglutinante dispersado acuoso u orgánico (alcohólico) (no puede ser una solución) y dado el caso con un cuerpo colorante inorgánico (por ejemplo, una espinela) y otros aditivos para formar un conglomerado, que se aplica sobre la superficie a recubrir y se seca allí para formar una galleta. Entonces se realiza un secado al horno a 500 a 800°C, durante el que se solidifica la capa y, dado el caso, se expulsan los componentes volátiles de la fase aglomerante.

La tercera variante corresponde finalmente a la variante 2, con la limitación de que las partículas A son recubiertas o bien selladas con un polímero orgánico (por ejemplo, celulosa), de manera que se pueden poner en contacto a continuación con una solución de un nitrato metálico, sin que se rellenen los poros a con nitrato metálico (después del secado al horno con óxido de metal) u otros componentes del conglomerado. A través del calentamiento no sólo se transfiere el nitrato metálico a óxido de metal, más bien se piroliza también la celulosa. Las otras etapas son idénticas a las de la variante 2, es decir, que con aglutinante dispersado se prepara un conglomerado.

En todas las tres variantes se puede realizar la aplicación del conglomerado por electroforesis, por medio de procedimientos de inyección o por medio de inmersión.

El secado al horno se realiza a temperaturas claramente por encima de 500°C y en la pieza a recubrir se trata, por ejemplo, de acero esmaltado, de manera que se ablanda el esmalte, de tal modo que se consigue mediante hundimiento de la capa una adhesión mejorada entre sustrato y revestimiento.

50

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Parte sobre o bien en un aparato de cocer, de freír, de cocinar o de asar a la parrilla con un revestimiento autolimpiador, a través del cual se eliminan los restos de productos alimenticios sin actuación mecánica, en la que el revestimiento presenta una estructura porosa de (a) partículas porosas A y (b) un aglutinante, en la que las partículas porosas (A) no presentan en sus poros a una segunda fase sólida o líquida, por ejemplo de restos de productos alimenticios, en la que el tamaño de las partículas A (diámetro de las partículas) es de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , en la que en los espacios intermedios entre las partículas A se configuran poros b, que son responsables de la penetración y extensión de los restos de productos alimenticios en el revestimiento, en la que el tamaño de los poros a (diámetro de los poros) es  $\geq 1 \mu\text{m}$  y las partículas A están envueltas con una membrana porosa, que representa la fase de aglutinante, y configura los poros b, que impiden que los restos de productos alimenticios puedan penetrar en los poros a.
- 10 2.- Parte de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque las partículas porosas A son óxidos metálicos, carburos o nitruros porosos térmicamente estables y químicamente estables.
- 15 3.- Parte de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque las partículas porosas A son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , C y  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
- 4.- Parte de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el tamaño de las partículas A (diámetro de las partículas) es de 10 a 80  $\mu\text{m}$ .
- 20 5.- Parte de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada** porque el tamaño de las partículas A (diámetro de las partículas) es de 20 a 60  $\mu\text{m}$ .
- 6.- Parte de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada** porque el tamaño de las partículas A (diámetro de las partículas) es de 30 a 50  $\mu\text{m}$ .
- 25 7.- Parte de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los poros a de las partículas A son células abiertas.
- 8.- Parte de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el aglutinante es inorgánico y es resistencia a la temperatura hasta 500°C de forma duradera.
- 30 9.- Parte de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada** porque el aglutinante es un polímero inorgánico como una resina de silicona o un sol inorgánico, ambos a base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , C y  $\text{B}_2\text{O}_3$  o mezclas de al menos dos de éstos, un cristal de celdas abiertas o denso, un fosfato polímero, un silicato, una arcilla o silicato potásico.
- 10.- Parte de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque las partículas de aglutinante presentan un diámetro de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ .
- 35 11.- Parte de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada** porque las partículas de aglutinante presentan un diámetro de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .
- 12.- Parte de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el revestimiento contiene adicionalmente otros tipos de partículas, que sirven para la reducción de la rugosidad del revestimiento, para la mejora de la ligazón, por una parte, entre las partículas A y, por otra parte, entre el revestimiento y el sustrato, para el ajuste del color o para la mejora de la degradación térmica, de la háptica o de la capacidad de extensión.
- 40 13.- Parte de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada** porque los otros tipos de partículas son partículas a escala nanométrica (partículas B'), partículas en la zona de micrómetros (partículas B), partículas de cuerpos colorantes o metales.
- 14.- Parte de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada** porque los otros tipos de partículas son metales de transición u óxidos metálicos.
- 45 15.- Parte de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada** porque los otros tipos de partículas son óxidos metálicos de metales de transición.
- 16.- Parte de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque las partículas B y B' son térmica y químicamente estables.
- 50 17.- Parte de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada** porque las partículas con óxidos de metal, carburos y nitruros como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , C y  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
- 18.- Parte de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la parte es una mufla de

horno de cocción.

19.- Aparato de cocer, de freír, de cocinar y de asar a la parrilla, en particular un horno o cocina que presenta una parte de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18.



Fig. 1

