

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 384**

51 Int. Cl.:

B05D 5/02 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

A47J 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2012 E 12744109 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2736659**

54 Título: **Artículo calentador que comprende un revestimiento termoestable y procedimiento de fabricación de un artículo de este tipo**

30 Prioridad:

25.07.2011 FR 1156733

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

05.09.2016

73 Titular/es:

**SEB S.A. (100.0%)
Les 4 M - Chemin du Petit Bois
69130 Ecully, FR**

72 Inventor/es:

**PERILLON, JEAN-LUC y
LE BRIS, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 384 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 calentador que comprende un revestimiento termoestable y procedimiento de fabricación de un artículo de este tipo

5 La presente invención concierne de manera general a los artículos recubiertos de un revestimiento termoestable, y de modo más particular a los artículos calentadores que comprenden un revestimiento termoestable que presenta una microestructuración superficial. La presente invención concierne igualmente a un procedimiento de fabricación de tales artículos.

Los artículos concernidos por la presente invención pueden ser especialmente artículos culinarios tales como sartenes, cacerolas, o salteadoras, parrillas de barbacoa, suelas, planchas, o también placas de alisadores de pelo.

10 Por artículo calentador, se entiende, en el sentido de la presente invención, un artículo que tiene su propio sistema de calentamiento, o que es calentado por un sistema exterior y que es apto para transmitir la energía calorífica aportada por este sistema a un material o tercer objeto en contacto con el citado artículo.

Por microestructuración superficial, se entiende, en el sentido de la presente invención, una capa superficial de rugosidad micrométrica.

15 Por rugosidad micrométrica, se entiende, en el sentido de la presente invención, un relieve que presenta motivos constituidos por variaciones locales del nivel de la superficie de la capa superficial del orden de la micra.

Para el usuario de un artículo culinario, es particularmente interesante que en el transcurso de la cocción, los elementos se peguen lo menos posible, y esto sin utilizar grasas adicionales, y que después la limpieza del artículo utilizado sea lo más fácil y rápida posible.

20 Actualmente, los revestimientos de artículos culinarios calentadores, por ejemplo los realizados a base de polímeros fluorados (especialmente a base de PTFE) o a base de cerámica (especialmente obtenidos por vía sol-gel), son intrínsecamente antiadherentes e hidrófobos por su naturaleza química, como se conoce especialmente por las patentes francesas FR 2904206 y FR 2915205. El ángulo de contacto estático θ entre estos revestimientos y al agua es del orden de 115° a la temperatura ambiente y disminuye cuando la temperatura de los revestimientos aumenta, 25 lo que tiene por efecto que a la temperatura de cocción de los alimentos, se alcance un valor de ángulo de contacto estático pequeño, del orden de 60° , lo que no es aceptable.

Se comprende por tanto que haya un interés en desarrollar revestimientos que sean hidrófobos tanto a la temperatura ambiente, como a temperaturas más elevadas, y en particular a las temperaturas de utilización de estos artículos calentadores (por ejemplo a la temperatura de cocción en el caso de un artículo culinario).

30 Por otra parte, es conocido que propiedades físicas (como la rugosidad) confieren igualmente a una superficie dada propiedades de hidrofobia y de autolimpieza. Así, se puede observar en la naturaleza y de modo más particular en las hojas de loto, un fenómeno de superhidrofobia (denominado igualmente « efecto loto ») asociado a la rugosidad micrométrica de estas hojas: este fenómeno se manifiesta por un ángulo de contacto estático que puede llegar a 160° .

35 La obtención de tales estructuras es particularmente difícil, incluso imposible de realizar en revestimientos antiadhesivos con las técnicas de recubrimiento clásicas (pulverización, rodillo, cortina, serigrafía) en las cuales se busca más bien un efecto nivelador (es decir lo más liso posible). Así, incluso cuando se estructure la superficie del sustrato sobre la cual es depositado el revestimiento, no es posible conservar en la superficie de este último una superficie realmente superhidrófoba.

40 Se conocen varios tipos de técnicas para microestructurar la superficie de un artículo.

Es posible por ejemplo incorporar en la composición de revestimiento una sustancia no miscible susceptible de ser suficientemente bien dispersada en la composición de revestimiento, y que debe ser eliminada después por tratamiento térmico o químico. Tal técnica presenta sin embargo el inconveniente de ser difícil de generalizar y de 45 realizar en medio industrial. En efecto, el control de la calidad de la dispersión en forma líquida, y después en las diferentes fases de fabricación (secado, cocción y eventualmente post-tratamiento), así como el propio post-tratamiento (por ejemplo por disolución selectiva de una carga tal como el carbonato de calcio) son generadoras de sobrecoste, asociado a la necesidad de puestos suplementarios, enmascaramiento de protección, lavados y aclarados para asegurar el hecho de que el revestimiento sea de grado alimentario (es decir que puede estar en contacto con alimentos). Además, estas operaciones generan efluentes que es necesario tratar.

50 Otra solución conocida por la patente alemana DE 4434425 que describe la producción de revestimientos antiadhesivos sobre la superficie de un sustrato de metal blando, por ejemplo de aluminio, especialmente para los revestimientos de cacerolas. El procedimiento de fabricación de DE 4434425 comprende una etapa consistente hacer rugosa la superficie del sustrato, y después una etapa consistente en revestir esta superficie rugosa con una o varias capas de material duro, por ejemplo con capas de revestimiento duro anodinado y después con una o varias

- capas de material antiadhesivo a base de resina fluorocarbonada tales como el politetrafluoroetileno (PTFE), el copolímero de TFE-hexafluoropropileno (FEP) o el copolímero de TFE-etileno (ETFE). La rugosidad de superficie puede ser obtenida especialmente por proyección térmica o por tratamiento de conversión. Ahora bien, éstas son técnicas que solamente permiten un control parcial de los parámetros medios que definen la rugosidad de superficie obtenida, no siendo por consiguiente esta última localmente controlada. Así, la antiadhesividad del revestimiento obtenido no solamente no es totalmente satisfactoria, si no que la misma no es tampoco rigurosamente constante sobre toda la superficie del citado revestimiento. En particular, como es difícil asegurar una repartición homogénea, se obtiene bastante fácilmente una distribución de las rugosidades muy amplia que genera variaciones importantes de ángulos de contacto.
- 5 Otra solución es conocida por la solicitud de patente US 2005/170098 que describe un sustrato especialmente de vidrio, de cerámica o de metal, que presenta al menos una superficie autolimpiadora que comprende una capa de revestimiento que tiene una estructura de superficie microrrugosa, que al menos en parte es hidrófoba. Esta capa microrrugosa es obtenida por aplicación de una mezcla que contiene un sinterizado de vidrio y partículas de estructuración que tienen un diámetro medio del orden de 1,1 μm a 50 μm , y preferentemente comprendido entre 0,2 μm y 20 μm . La aplicación de la capa microrrugosa va seguida de una cocción clásica que conduce a la fusión del sinterizado de vidrio. Esta técnica de microestructuración solamente permite un control parcial de los parámetros medios que definen la microrrugosidad de superficie obtenida, no siendo esta última, por consiguiente, localmente controlada.
- 10 Otra solución conocida por la solicitud de patente europea EP 2308607, que describe un revestimiento antiadhesivo multicapa que comprende una primera capa microestructurada, sobre la cual es depositada una segunda capa submicroestructurada que se presenta en forma de partículas de resina fluorocarbonada (por ejemplo el PTFE, el PFA y el FEP), que especialmente pueden presentar un diámetro comprendido entre 50 nm y 300 nm. La primera capa que puede comprender partículas minerales, por ejemplo partículas de SIC o PPSO₂ o también de alúmina, y la segunda capa puede comprender, además de las partículas fluoradas dispersadas, monocristales (especialmente a base de titanato de potasio). Las dos capas del revestimiento antiadhesivo son depositadas por pulverización a la llama. Éstas pueden estar formadas sobre una superficie del sustrato previamente macroestructurada, especialmente por chorreo de arena. El documento EP 2308607 enseña por tanto un revestimiento antiadhesivo que presenta una doble estructuración (incluso triple si el soporte está chorreado con arena), en la que la rugosidad de las capas de superficie está ventajosamente comprendida entre 2 μm y 50 μm para la primera capa, y entre 0,1 μm y 5 μm para la cara microestructurada superficial, es decir del orden de la micra. En lo que concierne a la primera capa microestructurada, la distancia entre dos motivos del relieve (creada por las partículas minerales de SIC o PPSO₂), la misma está comprendida entre 30 μm y 50 μm pero puede llegar hasta 100 μm , lo que es la traducción de una variación de amplitud con respecto a la distancia media muy superior al 10 %.
- 20 Otra solución conocida también por la solicitud de patente internacional WO 2010/136848 que describe un procedimiento de fabricación de revestimiento poroso con una estructura controlada de tamaño microscópico o nanométrico, que utiliza un método de impresión de tipo chorro de tinta. El revestimiento tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 10 mm y su porosidad es creada de manera que la distribución del tamaño de los poros sea anisótropa. Sin embargo, el procedimiento del documento WO 2010/136848 es complejo y caro de poner en práctica, porque el mismo necesita pasar por una etapa intermedia de realización de una capa temporal de partículas para la creación de la microporosidad, capa temporal que a continuación hay que eliminar. Además, el documento WO 2010/136848 no concierne ni a un artículo calentador, ni forzosamente a un artículo culinario que típicamente están sometidos a tensiones térmicas.
- 25 Es igualmente posible realizar una microestructuración de superficie por litografía [Langmuir, 2000, 16 7777-7782, Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, D. Öner and T.J. McCarthy]. Sin embargo, se trata de un procedimiento que estructura una superficie de modo no directo, lo que implica utilizar una máscara para la transferencia del motivo, y realizar un tratamiento químico posterior para hacer la superficie hidrófoba. La superficie así microestructurada, que es de silicón, es revestida de una capa superficial de naturaleza química diferente (por ejemplo a base de siloxano o de resina fluorocarbonada), que presenta el inconveniente de ser poco duradera al desgaste. En este caso, esta capa superficial es susceptible de degradarse por abrasión, provocando una disminución, incluso una pérdida del efecto antiadhesivo. Por otra parte, se observa otro inconveniente que es el de un enlace débil entre las dos capas: debido a esto, la capa microestructurada puede ser fácilmente retirada si la superficie revestida es manipulada como por ejemplo por los contactos repetidos durante la cocción de los alimentos. Para resolver los inconvenientes de la técnica anterior, la solicitante ha descubierto que era posible estructurar de manera directa (es decir sin transferencia de motivo, por ejemplo a través de una máscara) y precisa un revestimiento hidrófobo destinado a recubrir un artículo calentador, sin post-tratamiento posterior.
- 30 Para esto, la Solicitante ha puesto a punto un procedimiento de fabricación de un artículo calentador, que comprende una etapa de estructuración de superficie que utiliza la impresión de chorro de tinta. Se trata de una técnica que consiste en proyectar gotas de tinta desde una abertura pequeña hasta posiciones perfectamente determinadas sobre un soporte, de manera que se crea una imagen.
- 35 La impresión con chorro de tinta es la única técnica de impresión conocida actualmente que sea sin contacto.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

De modo más particular, la presente invención tiene por objeto un artículo calentador que comprende:

- un substrato que presenta dos caras opuestas,
- un revestimiento termoestable que comprende:
 - al menos una capa de base que comprende al menos un aglutinante termoestable, estando dispuesta la citada capa de base sobre una de las caras del substrato, y
 - una capa de microestructuración superficial que comprende un aglutinante termoestable de la misma naturaleza química que el de la capa de base, recubriendo la citada capa de microestructuración en parte o íntegramente a la citada capa de base y siendo sinterizada solidariamente con la misma, presentando la citada capa de microestructuración superficial un relieve con motivos constituidos por variaciones locales del nivel de su superficie, teniendo el citado relieve una regularidad de paso medio A_r con una variación S_{Ar} de cómo mucho el 10% (y preferentemente de cómo mucho el 3%) del valor del citado paso medio A_r , a una y otra parte de este valor A_r .

Por revestimiento termoestable, se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento cuyas propiedades mecánicas y fisicoquímicas no evolucionan de manera significativa en función de la temperatura de utilización del artículo (que puede ser por ejemplo de 50 °C a 300 °C en el caso de un artículo culinario).

Los aglutinantes termoestables de las capas de base y de estructuración deben ser de la misma naturaleza química o de naturaleza química equivalente, aptas para unirse entre sí por enlaces covalentes, enlaces van der Waals o iónicos. Puede tratarse por ejemplo de materiales poliméricos de la misma clase química o que presenten parámetros de solubilidad parecidos, o también de materiales inorgánicos o híbridos.

Por ejemplo, si el aglutinante termoestable de la capa de base es una resina fluorocarbonada, el de la capa de microestructuración que recubre a la capa de base es en este caso igualmente una resina fluorocarbonada. Asimismo, si el aglutinante termoestable de la capa de base es un material sol-gel, lo mismo será para el aglutinante de la capa de microestructuración.

Por regularidad de paso medio A_r del relieve o revestimiento, se entiende, en el sentido de la presente invención la media aritmética, sobre la superficie de evaluación, de la distancia entre dos motivos del relieve, como está ilustrado en la figura 3 indicada más adelante.

El valor muy pequeño de la variación S_{Ar} (inferior al 10% del paso medio A_r) se traduce en una gran homogeneidad en el posicionamiento de los motivos, hecha posible por la utilización de una técnica de impresión de chorro de tinta. Esta homogeneidad en el posicionamiento de los motivos confiere al revestimiento termoestable del artículo de acuerdo con la invención una hidrofobia de naturaleza física, que se combina con la hidrofobia intrínseca del revestimiento de origen químico (conferida por los aglutinantes termoestables de las capas de base y de estructuración). La hidrofobia de naturaleza física tiene por efecto que el agua no puede llegar hasta los intersticios de la superficie del revestimiento. Esto tiene como consecuencia que los puntos de contacto entre el agua y la superficie de revestimiento disminuyan de modo considerable, de modo que el ángulo de contacto estático entre el revestimiento y el agua es superior al que se mediría con una superficie de un revestimiento de la misma naturaleza, pero que no hubiera sido estructurado por impresión con chorro de tinta de acuerdo con la presente invención.

De manera ventajosa, el relieve del revestimiento termoestable de la invención presenta una profundidad de rugosidad media R_a cuya variación S_{Ra} es de cómo mucho el 10% del valor de la citada profundidad de rugosidad media R_a , a una y otra parte de este valor R_a .

Por profundidad de rugosidad media R_a , se entiende, en el sentido de la presente invención, la altura del motivo con respecto al nivel más bajo del relieve, como está ilustrado en la figura 3.

Ventajosamente, el paso medio A_r del relieve está comprendido entre 5 μm y 75 μm , y la profundidad de rugosidad media R_a del relieve está comprendida entre 5 μm y 50 μm , y preferentemente del orden de 10 μm . Estos valores de parámetros de rugosidad corresponden a una superficie superhidrófoba.

Se pueden considerar diferentes tipos de artículos de acuerdo con la invención, de diferentes formas y realizados en diferentes materiales.

Así, el substrato puede ser un material elegido entre los metales, el vidrio, las cerámicas y los materiales plásticos.

Como substratos metálicos utilizables en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden citarse ventajosamente los substratos de aluminio o de aleación de aluminio anodinado o no, o de aluminio pulido, cepillado o en micropulido, chorreado con arena, tratado químicamente o de acero inoxidable pulido, cepillado o micropulido, o de fundición de hierro o de aluminio, de titanio o de cobre recalcado o pulido.

El artículo calentador de acuerdo con la invención puede ser especialmente un artículo culinario, y en particular un artículo culinario del que una de las caras opuestas es una cara interior cóncava destinada a estar dispuesta en el

lado de alimentos susceptibles de ser introducidos en el citado artículo, y una segunda de las citadas caras opuestas es una cara exterior convexa destinada a estar dispuesta hacia una fuente de calor.

5 Como ejemplos no limitativos de artículos culinarios de acuerdo con la presente invención, se citarán especialmente artículos culinarios tales como las cacerolas y las sartenes, los boles y las salteadoras, las ollas y las marmitas, las crepedoras, las parrillas, los moldes y placas para la pastelería, las placas y rejillas de barbacoa, los boles de preparación.

10 Se pueden considerar igualmente otros tipos de sustratos que no están limitados al solo ámbito culinario. Así, como artículos calentadores de acuerdo con la invención se pueden considerar igualmente los aparatos electrodomésticos tales como las planchas, las planchas de rizar, los alisadores de pelo, etc, botes isotermos (para cafeteras por ejemplo), hervidores o boles mezcladores.

De acuerdo con un primer modo de realización del artículo de acuerdo con la invención, el aglutinante termoestable de la capa de base y el de la capa de microestructuración comprenden, cada uno, una resina fluorocarbonada o una mezcla de resinas fluorocarbonadas, sola o en mezcla con otras resinas termoestables.

15 De acuerdo con una primera variante de este modo de realización, la capa de microestructuración se presenta en forma de compuestos fluorocarbonados que constituyen el relieve del revestimiento termoestable, siendo los citados compuestos fluorocarbonados sinterizados solidariamente con la capa de base.

20 De acuerdo con una segunda variante de este modo de realización, la capa de microestructuración comprende además micropartículas que presentan, cada una, un tamaño comprendido entre 5 μm y 10 μm y que están constituidas de un material que tiene una temperatura de fusión superior al menos 20 $^{\circ}\text{C}$ a la temperatura de fusión de los aglutinantes termoestables de la capa de base y de la capa de microestructuración, estando las micropartículas regularmente dispuestas sobre la capa de base y recubiertas por una película continua del aglutinante termoestable de la capa de microestructuración, creando las micropartículas variaciones locales del nivel de superficie de la citada película que tiene un espesor comprendido entre 500 nm y 3 μm .

25 De acuerdo con una particularidad de esta segunda variante de realización, las micropartículas presentan ventajosamente una dureza superior a 5 en la escala de Mohs, lo que confiere al revestimiento termoestable del artículo calentador una resistencia al rayado incrementada.

Como micropartículas utilizables en el marco de esta segunda variante de realización, pueden citarse especialmente las micropartículas de óxido de aluminio, de sílice o de circonio.

30 De acuerdo con un segundo modo de realización del artículo, el aglutinante termoestable de la capa de base y el de la capa de microestructuración son cada uno de material sol-gel que comprende al menos una matriz de al menos un polialcoxilato metálico.

De manera ventajosa, la capa de microestructuración está recubierta por una capa de acabado cuyo espesor es inferior a la variación SRA de la rugosidad de la capa de microestructuración.

35 La presente invención tiene por objeto igualmente un procedimiento de fabricación de un artículo calentador de acuerdo con la invención que comprende las etapas siguientes:

a) provisión de un sustrato que comprende dos caras opuestas; y después

b) realización de un revestimiento termoestable que comprende:

- la formación, al menos sobre una de las caras del sustrato, de al menos una capa de base que comprende al menos un aglutinante termoestable, y

40 - la formación, sobre toda o parte de la capa de base, de una capa de microestructuración que comprende en parte o totalmente un aglutinante termoestable de la misma naturaleza que el de la capa de base, comprendiendo la formación de la capa de microestructuración la impresión de chorro de tinta por proyección en posiciones (P1, P2, ..., PN) determinadas de microgotas de una dispersión en un líquido (agua o disolvente orgánico) de un material de estructuración, siendo realizada la citada impresión con un paso de impresión (d) micrométrico, y

45 c) cocción del revestimiento termoestable para sinterizar el aglutinante de la capa de base solidariamente con el aglutinante de la capa de microestructuración, de manera que se rigidice el conjunto y se forme un relieve con motivos constituidos por variaciones locales del nivel de la superficie de revestimiento termoestable. El procedimiento de acuerdo con la invención permite la realización de una microestructuración de superficie con aportación de un excedente localizado de material, siendo realizada esta aportación de manera selectiva y precisa por impresión de tipo impresión de chorro de tinta.

50

Ventajosamente, el paso de impresión del procedimiento de acuerdo con la invención está comprendido entre 5 μm y 75 μm , lo que permite realizar un relieve cuyo paso medio esté comprendido entre 5 μm y 75 μm .

De acuerdo con un primer modo de realización del procedimiento, los aglutinantes termoestables de las capas de base y de microestructuración comprenden una resina fluorocarbonada o una mezcla de resinas fluorocarbonadas, sola o en mezcla con otras resinas termoestables. La resina fluorocarbonada de la capa de base puede ser idéntica o diferente de aquélla de la capa de microestructuración.

5 De acuerdo con una primera variante de este modo de realización del procedimiento, la estructuración del revestimiento termoestable es realizada utilizando únicamente el aglutinante termoestable de la capa de microestructuración como material de estructuración, estando este aglutinante presente en la dispersión a razón del 2% al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión.

10 De acuerdo con una segunda variante del primer modo de realización del procedimiento, la estructuración del revestimiento termoestable es realizada en dos etapas:

1) se utilizan en primer lugar, como material de estructuración, micropartículas de un material que tiene una temperatura de fusión superior al menos 20 °C a la temperatura de fusión de los aglutinantes termoestables de las capas de base y de microestructuración, estando dispersadas estas micropartículas en un líquido (disolvente orgánico o agua) a razón del 2% al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión,

15 2) después, tras la impresión por chorro de tinta de microgotas de esta dispersión, se forma, después de esterilización, una película continua que recubre a las micropartículas, comprendiendo esta película un aglutinante termoestable, que es el de la capa de microestructuración.

Las micropartículas previamente dispuestas por impresión de chorro de tinta crean variaciones locales del nivel de superficie de la citada película. Estas micropartículas son tales como las definidas anteriormente.

20 De manera ventajosa, la dispersión de micropartículas en un disolvente comprende además un agente filmógeno a baja temperatura, cuyo contenido está comprendido ventajosamente entre el 1% y el 10% en peso del peso total de las micropartículas.

Como agentes filmógenos utilizables en el marco de la presente invención, pueden citarse especialmente derivados de la celulosa (como por ejemplo la carboximetilcelulosa) o polímeros (especialmente metacrílicos).

25 Ventajosamente, las micropartículas pueden ser tratadas en superficie para facilitar el esparcimiento posterior de la película que recubre a las micropartículas. Este tratamiento de superficie puede ser realizado con la ayuda de silanos fluorados, de tensioactivos polímeros como pilioxietanos fluorados (que tienen especialmente una masa molecular Mw de 3000 g) o también con la ayuda de oligómeros del HFPO (óxido de hexafluoropropileno) modificados con silanos y/o polietilenos glicoles.

30 De acuerdo con un segundo modo de realización del procedimiento, los aglutinantes termoestables de las capas de base y de microestructuración comprenden al menos un precursor sol-gel de tipo alcóxido metálico dispersado en medio alcohólico y el agua para iniciar la reacción sol-gel.

35 En este segundo modo de realización del procedimiento, se proyectan ventajosamente varias microgotas de la dispersión de material de estructuración, para aumentar la profundidad de la rugosidad creada por apilamiento de las capas.

Preferentemente, las microgotas proyectadas en cada posición dada son secadas antes de la proyección de otra microgota en esta posición.

Otras ventajas y particularidades de la presente invención resultarán de la descripción que sigue, dada a título de ejemplo no limitativo y hecha refiriéndose a las figuras anejas:

40 - la figura 1 representa una vista esquemática en corte de un artículo culinario de acuerdo con la invención,

- la figura 2 representa un esquema de principio que ilustra la proyección de micropartículas en el procedimiento de acuerdo con la invención,

- la figura 3 representa un esquema de principio de una vista en corte de la capa de microestructuración de acuerdo con la invención,

45 - la figura 4 representa una vista esquemática en corte de un primer ejemplo de artículo calentador de acuerdo con la invención,,

- la figura 5 representa una vista esquemática en corte de un segundo ejemplo de artículo calentador de la invención,

50 - la figura 6 representa una vista esquemática en corte de un tercer ejemplo de artículo calentador de acuerdo con la invención.

Los elementos idénticos representados en las figuras 1 a 6 están identificados por referencias numéricas idénticas.

El artículo calentador 1 comprende un sustrato 10 que presenta dos caras opuestas, y un revestimiento termoestable 11.

5 La figura 1 ilustra a título de ejemplo de artículo calentador de acuerdo con la invención, una cacerola 1 que comprende un soporte 10 que se presenta en forma de casquete hueco, y una empuñadura de agarre 3. La cara interior del soporte 10 (cóncava) está revestida de un revestimiento termoestable 11 de acuerdo con la invención, que comprende:

- al menos una capa de base 111 que comprende al menos un aglutinante termoestable, y

10 - una capa de microestructuración 112 que comprende un aglutinante termoestable de la misma naturaleza o de naturaleza químicamente equivalente a la de la capa de base.

Preferentemente, la capa de base 111 es continua y cubre completamente a la cara del sustrato 10 sobre la cual es depositada la misma.

Como ilustran de modo más preciso las figuras 4 a 6 y se describe en los ejemplos 1 a 3 correspondientes, la capa de base 111 puede ser multicapa.

15 La capa de microestructuración 112 recubre al menos en parte (y preferentemente totalmente) a la capa de base 111 estando sinterizada solidariamente con la misma. La capa de base 111 y la capa de microestructuración 112 forman así un todo solidario que constituye el revestimiento termoestable 11. La capa de microestructuración 112 presenta un relieve con motivos constituidos por variaciones locales del nivel de su superficie, que está caracterizado por los parámetros siguientes (ilustrados en la figura 3):

20 - la regularidad, de paso medio A_r , y

- la profundidad, de rugosidad media R_a .

25 De acuerdo con la invención, el relieve del revestimiento termoestable tiene una regularidad de paso medio A_r con una variación S_{Ar} de cómo mucho el 10% del valor del citado paso medio A_r , a una y otra parte de este valor. El parámetro de paso medio A_r corresponde a la distancia media entre dos motivos primeros contiguos. Así, la distancia entre dos motivos primeros contiguos está definida con una variación máxima permitida del 10% de su valor medio a una y otra parte de este valor, cualquiera que sea el par de motivos primeros contiguos considerados de la microestructuración. Preferentemente, la variación máxima permitida es del 3% del valor de la distancia entre dos motivos primeros contiguos.

30 Además, el relieve del revestimiento termoestable (en este caso de la capa de microestructuración) presenta preferentemente una profundidad de rugosidad media R_a definida con una variación S_{Ra} de cómo mucho el 10% del valor de la citada profanidad de rugosidad media R_a , a una y otra parte de este valor. La rugosidad media R_a corresponde a la altura de los motivos que se extienden perpendicularmente a la capa de base 111, en otras palabras a la diferencia de elevación entre la cúspide de los motivos y el nivel de la capa de base 111. Así, la altura de cada motivo es definida con una variación máxima permitida del 10% de la altura media (con respecto a este valor) calculada sobre el conjunto de los motivos. Preferentemente, la variación máxima permitida (como para el paso medio A_r) es solamente del 3% del valor de la altura media calculada sobre el conjunto de los motivos.

35 Típicamente, el valor del paso medio A_r del relieve está comprendido entre $5\ \mu\text{m}$ y $75\ \mu\text{m}$, y preferentemente es igual a $35\ \mu\text{m}$. En este caso, la variación máxima permitida sobre el paso medio A_r es de $\pm 2\ \mu\text{m}$ para un paso medio A_r de $20\ \mu\text{m}$ y es de $\pm 5\ \mu\text{m}$ para un paso medio A_r de $50\ \mu\text{m}$. Para el valor preferido de paso medio A_r de $35\ \mu\text{m}$ se ha medido una variación S_{Ar} igual a $\pm 2,5\ \mu\text{m}$, lo que corresponde aproximadamente al 7% del valor del paso medio A_r considerado (a una y otra parte de este valor).

40 Típicamente, la profundidad de rugosidad media R_a del relieve está comprendida entre $5\ \mu\text{m}$ y $50\ \mu\text{m}$, y preferentemente igual a $10\ \mu\text{m}$. Así, la variación máxima permitida sobre la profundidad de rugosidad media R_a es igual a $\pm 1,5\ \mu\text{m}$ para la profundidad de rugosidad media R_a es de $\pm 1,5\ \mu\text{m}$ para una profundidad de rugosidad media R_a igual a $15\ \mu\text{m}$. Para el valor preferido de la profundidad de rugosidad media R_a igual a $10\ \mu\text{m}$, se ha medido una variación S_{Ra} igual a $\pm 0,5\ \mu\text{m}$, correspondiente al 5% del valor de la profundidad de rugosidad media R_a considerada.

El procedimiento de fabricación de un artículo calentador de acuerdo con la invención tal como se describió anteriormente comprende las etapas siguientes:

50 a) provisión del sustrato 10,

b) realización, al menos sobre una de la caras del sustrato 10, de un revestimiento termoestable 11, y

c) cocción del revestimiento termoestable 11.

La realización del revestimiento termoestable 11 comprende:

- la formación, sobre al menos una de las caras del substrato 10, de al menos una capa de base 111 que comprenda al menos un aglutinante termoestable, y

5 - la formación, sobre toda o parte de la capa de base, de una capa de microestructuración 112 que comprenda en parte o totalmente un aglutinante termoestable de la misma naturaleza que el de la capa de base.

Formación de la capa de base

La capa de base, eventualmente multicapa, es depositada de modo más particular con las técnicas de recubrimiento clásico de revestimientos termoestables (pulverización, rodillo, cortina, serigrafía).

10 Sin embargo, la misma puede ser depositada, como la capa de microestructuración, por impresión de tipo de chorro de tinta, comprendiendo el material proyectado el citado aglutinante termoestable de la capa de base. En este caso, el paso es ajustado para obtener una capa continua.

Formación de la capa de microestructuración

15 Como ilustra de manera más precisa la figura 2, la formación de la capa de microestructuración 111 comprende de modo más particular la impresión por proyección en posiciones P1, P2, ... PN determinadas de microgotas de una dispersión en un disolvente de un material de estructuración. Las diferentes posiciones de proyección P1, P2, ..., PN están distribuidas sobre la superficie del substrato según una red homogénea. La impresión es realizada con un paso de impresión d micrométrico, que está ventajosamente comprendido entre 5 µm y 75 µm, y preferentemente igual a 35 µm (correspondiente al valor preferido del paso medio Ar entre dos motivos primeros contiguos del relieve de la capa de microestructuración 112).

20 Se utiliza una impresora comercial destinada habitualmente a la impresión de decorados. Esta impresora ofrece típicamente una definición igual a 360 dpi (« dot per inch »), lo que corresponde a un paso de impresión d igual aproximadamente a 70 µm entre dos posiciones de proyección que son posiciones primeras contiguas. Esta impresora comprende una placa con una pluralidad de boquillas que permiten la proyección simultánea sobre la capa de base de una microgota por cada boquilla en cada posición de proyección de un conjunto de posiciones P1, P2, ..., PN cubierto por la placa. En este contexto, para llegar a una definición de impresión de 720 dpi correspondiente a un paso de impresión d de 35 µm habrá que desplazar el cabezal de impresión un semipaso.

25 Como se ilustra en la figura 2, la proyección de una microgota en una posición de proyección P1 provoca el esparcimiento E1 de la microgota proyectada sobre la superficie de la capa de base. Este esparcimiento presenta un radio R1 que depende no solamente del volumen de la microgota proyectada, sino igualmente del mojado de la superficie de la capa de base no cocida por la microgota proyectada, y de modo más particular por el disolvente de la dispersión proyectada.

30 El paso de impresión d y el radio R1 o R2 de cada esparcimiento E1 y E2 de una o varias microgotas en una posición P1 o P2 de proyección determinada están preferentemente ligados por la relación siguiente:

35 $1/3 < 2R_i/d < 1$

donde Ri corresponde al radio del esparcimiento Ei en la posición Pi de proyección.

Por otra parte, es posible también utilizar una impresora de una sola boquilla. En funcionamiento, la única boquilla de la placa puede ser desplazada, por un carro por encima de la capa de base, el paso de impresión considerado o un múltiplo del paso de impresión considerado respectivamente.

40 Puede considerarse también hacer desplazar por un carro la capa de base, debajo de la boquilla fija el paso de impresión considerado o un múltiplo del paso de impresión considerado respectivamente.

Preferentemente, la dirección de proyección de cada microgota en una posición de proyección es normal a la superficie local de la capa de base en esta posición, por inclinación del substrato, y/o de la boquilla y/o de la placa de boquillas.

45 Cocción

La cocción del revestimiento permite sinterizar el aglutinante termoestable de la capa de base 111 solidariamente con el aglutinante termoestable de la capa de microestructuración 112, lo que conduce a rigidizar el conjunto y formar un relieve con motivos constituidos por variaciones locales del nivel de la superficie del revestimiento termoestable 11.

50 La invención está ilustrada más en detalle en los ejemplos siguientes.

En estos ejemplos, salvo indicación contraria, todos los porcentajes y partes están expresados en peso.

PRODUCTOS Y DISPOSITIVOS

Material de estructuración

- 5 ▪ polvos de PTFE: TF 9207 PTFE de Dyneon o polvo FLUO HT-LS de Micro Powders, cuyas partículas tienen un tamaño comprendido entre 5 μm y 10 μm para no correr el riesgo de obturar las boquillas de la impresora (véase el ejemplo 1)
- polvos de óxido de aluminio, de circonio o de silicio (véase el ejemplo 2),
- precursores sol-gel de mezcla de metiltrietoxisilano (MTES) y de tetraetoxisilano (TEOS) (véase el ejemplo 3),
- pigmentos , cuyo tamaño de partículas es inferior a 5 μm (véase el ejemplo 3).

10 Substratos

- discos de aluminio de 31 cm de diámetro y de espesor 2,4 mm.

Dispositivos de impresión

- impresora comercial con boquillas de tamaño adaptado.

EJEMPLOS

15 **Ejemplo 1: artículo culinario. con un revestimiento termoestable que comprende una capa de microestructuración de resina fluorocarbonada.**

Se aplica sobre un sustrato de aluminio (previamente tratado para una mejor adherencia) un revestimiento multicapa a base de PTFE sobre el cual se aplica por chorro de tinta una dispersión de polvo de PTFE en un disolvente polar o un medio acuoso, a razón del 2% al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión.

20 El disolvente puede ser de dos tipos diferentes.

De acuerdo con una primera variante, el disolvente es de modo más particular de tipo polar, elegido especialmente entre los ésteres, los éteres o las cetonas. En este caso, la solución puede comprender además ventajosamente un tensioactivo de tipo fluorado para facilitar la estabilidad de la suspensión de polvo de PTFE.

25 De acuerdo con una segunda variante, la solución puede ser preparada en medio acuoso, y necesariamente en presencia de un tensioactivo de tipo fluorado.

Cualquiera que sea la naturaleza del medio (acuoso o disolvente polar), el contenido en tensioactivo está comprendido ventajosamente entre el 0,05% y el 5% del peso de polvo

30 Como tensioactivos fluorados utilizables en las dispersiones de PTFE, pueden citarse especialmente los polioxietanos fluorados (con Mw del orden de 3000 g) o los oligómeros del HFPO (óxido de hexafluoropropileno) modificados con aminas o polietilenos glicoles.

35 Después de la formación de la capa de microestructuración por impresión de chorro de tinta, el revestimiento termoestable es sometido a una cocción a 400 °C- 450 °C durante 10 minutos, en el transcurso de la cual el disolvente y, en su caso, el tensioactivo son evaporados, mientras que las micropartículas de polvo de PTFE son sinterizadas solidariamente con la capa de base y forman asperezas 1121, que constituyen así los motivos del relieve del revestimiento termoestable 11. Cuando varias micropartículas de PTFE son proyectadas en una misma posición de proyección, éstas son sinterizadas no solamente con la capa de base, sino igualmente entre las mismas.

La medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie del revestimiento toma un valor comprendido entre 140° y 160° a la temperatura ambiente y un valor de aproximadamente 100° en caliente, es decir a la temperatura de cocción de los alimentos, o sea aproximadamente 200 °C.

40 El revestimiento termoestable así obtenido está ilustrado por la figura 4.

EJEMPLO 2: artículo culinario con un revestimiento termoestable que comprende micropartículas de óxido metálico recubiertas por una película continua de resina fluorocarbonada.

La capa de base 111 es realizada de manera similar al ejemplo 2, sobre un sustrato de aluminio igualmente idéntico.

Por el contrario, el material de estructuración está constituido en este caso por micropartículas 1122 de alúmina, de sílice o también de circonio. Estas micropartículas 1122 son dispersadas en agua o en un disolvente polar a razón del 2% al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión, con o sin tensioactivo.

Como disolvente polar y tensioactivo pueden utilizarse los mismos que en el ejemplo 1.

- 5 Por otra parte, la solución puede ventajosamente contener igualmente un agente filmógeno a baja temperatura que permita una fijación temporal de cada esparcimiento E1, E2, ..., EN de una o varias microgotas de la dispersión sobre la capa de base. Este agente filmógeno es preferentemente un derivado de la celulosa, tal como la carboximetilcelulosa, o un polímero metacrílico. El contenido en agente filmógeno representa entre el 1% y el 10% en peso de micropartículas 1122.
- 10 La impresión de las microgotas de la dispersión va seguida de la formación de una película 1123 continua que recubre a las micropartículas, comprendiendo esta película 1123 un aglutinante termoestable, que es también a base de PTFE y en cuya superficie las micropartículas 1122 crean variaciones locales del nivel de superficie. La película 1123 es depositada según las técnicas de recubrimiento clásicas de revestimientos termoestables (pulverización, rodillo, cortina, serigrafía).
- 15 Ventajosamente, previamente a la formación de la película 1123, el polvo de micropartículas 1122 es tratado a fin de facilitar el esparcimiento posterior de la película 1123 protectora. Tratamientos a base de silanos fuorados, de polioxietanos fluorados (con Mw del orden de 3000 g) u oligómeros del HFPO (óxido de hexafluoropropileno) modificados con silanos y/o polietilenos glicoles son particularmente eficaces.
- 20 Después de la formación de la capa de microestructuración, el conjunto es cocido a 400 °C-450 °C durante 10 minutos. Mientras que el disolvente y, en su caso, el tensioactivo presentes en la solución son evaporados durante la cocción, la película 1123 de PTFE que recubre a las micropartículas 1122 es sinterizada solidariamente con la capa de base 111.

25 La medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie del revestimiento toma un valor comprendido entre 140° y 160° a la temperatura ambiente y un valor de aproximadamente 100 ° en caliente, es decir a la temperatura de cocción de los alimentos, o sea aproximadamente 200 °C.

El revestimiento termoestable 11 así obtenido está ilustrado en la figura 5.

EJEMPLO 3: artículo culinario con un revestimiento termoestable que comprende una capa de microestructuración de polialcoxilato.

30 El revestimiento termoestable del ejemplo 3 se diferencia del ejemplo 1 en la naturaleza de los aglutinantes termoestables de las capas de base y de microestructuración, de tipo poliacoxilato metálico.

Un revestimiento sol-gel de tipo polialcolxilato metálico (que constituye la capa de base 111) es aplicado sobre un sustrato de aluminio previamente tratado (para permitir una adherencia máxima de este revestimiento).

A continuación se aplica por impresión de chorro de tinta una dispersión de TEOS y de MTES en un medio alcohólico, que comprenda además:

- 35
- agua para permitir iniciar una reacción de hidrólisis-condensación,
 - un ácido orgánico tal como el ácido acético para catalizar y estabilizar la reacción de hidrólisis-condensación,
 - una dispersión de sílice coloidal, y
 - pigmentos cuyo tamaño no excede de 5 µm (para no correr el riesgo de obturar las boquillas de la impresora).

Si se desea que la altura de los motivos sea elevada, hay que aplicar varias capas de esta dispersión.

40 El conjunto es cocido a 250 °C-300 °C durante quince minutos.

Se obtiene entonces un revestimiento cerámico que presenta una rugosidad micrométrica controlada. Se mide un ángulo de contacto estático θ comprendido entre 120° y 150° a la temperatura ambiente y un ángulo de contacto estático θ superior a 100° a una temperatura de 200 °C.

REIVINDICACIONES

1. Artículo calentador (1) que comprende:
- un substrato (10) que presenta dos caras opuestas (101, 102),
 - un revestimiento termoestable (11) que comprende:
- 5 - al menos una capa de base (111) que comprende al menos un aglutinante termoestable, estando depositada la citada capa de base sobre una de las caras del substrato, y
- una capa de microestructuración superficial (112) que comprende un aglutinante termoestable de la misma naturaleza química que el de la capa de base, recubriendo la citada capa de microestructuración (112) en parte o totalmente a la citada capa de base (111) y estando sinterizada solidariamente con la misma,
- 10 presentando la citada capa de microestructuración superficial (110) un relieve con motivos constituidos por variaciones locales del nivel de su superficie, teniendo el citado relieve una regularidad de paso medio Ar con una variación SAr de cómo mucho el 10% del valor del citado paso medio Ar, a una y otra parte de este valor Ar.
2. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el citado relieve presenta una profundidad de rugosidad media Ra con una variación SRa de cómo mucho el 10% del valor de la citada
- 15 profundidad de rugosidad media Ra, a una y otra parte de este valor Ra.
3. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el paso medio Ar del relieve está comprendido entre 5 µm y 75 µm.
4. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado porque la profundidad de rugosidad media Ra del relieve está comprendida entre 5 µm y 50 µm.
- 20 5. Artículo calentador (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el aglutinante termoestable de la capa de base (111) y el de la capa de microestructuración (112) comprenden una resina fluorocarbonada o una mezcla de resinas fluorocarbonadas, sola o en mezcla con otras resinas termoestables.
6. Artículo calentador (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el aglutinante termoestable de la capa de base (111) y el de la capa de microestructuración (112) son de un material
- 25 sol-gel que comprende al menos una matriz de al menos un polialcoxilato metálico.
7. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la capa de microestructuración (112) se presenta en forma de compuestos fluorocarbonados (1121) que constituyen el relieve del revestimiento termoestable, estando los citados compuestos fluorocarbonados sinterizados solidariamente con la capa de base.
- 30 8. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la capa de microestructuración (112) comprende además micropartículas (1122) que presentan, cada una, un tamaño comprendido entre 5 µm y 10 µm y que están constituidas de un material que tiene una temperatura de fusión superior al menos 20 °C a la temperatura de fusión de los aglutinantes termoestables de la capa de base (111) y de la capa de microestructuración (112), estando las citadas micropartículas (1122) regularmente dispuestas sobre la capa de
- 35 base y estando recubiertas por una película (1123) continua del citado aglutinante termoestable de la capa de microestructuración (112), creando las citadas micropartículas (1122) variaciones locales del nivel de superficie de la citada película.
9. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque las micropartículas (1122) tienen una dureza superior a 5 en la escala de Mohs.
- 40 10. Artículo calentador (1) de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, caracterizado porque las micropartículas (1122) son partículas de óxido de aluminio, de sílice o de circonio.
11. Artículo calentador (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la capa de microestructuración está recubierta por una capa de acabado cuyo espesor es inferior a la variación SRa de la rugosidad de la capa de microestructuración.
- 45 12. Procedimiento de fabricación de un artículo calentador que comprende las etapas siguientes:
- a) provisión de un substrato (10) que comprende dos caras opuestas (101, 102); y después,
 - b) realización del revestimiento termoestable (11) que comprende:
 - la formación, al menos sobre una de las caras del substrato (101, 102) de al menos una capa de base (111) que comprende al menos un aglutinante termoestable, y:

- 5 - la formación sobre toda o parte de la capa de base (111), de una capa de microestructuración (112) que comprende en parte o totalmente un aglutinante termoestable de la misma naturaleza que el de la capa de base (111), comprendiendo la formación de la capa de microestructuración (112) la impresión de chorro de tinta por proyección en posiciones (P1, P2, ... PN) determinadas de microgotas de una dispersión en un disolvente de un material de estructuración, siendo realizada la impresión con un paso de impresión (d) micrométrico, y
- c) cocción del revestimiento termoestable (111) para sinterizar el aglutinante de base (111) solidariamente con el aglutinante de la capa de microestructuración (112), de manera que se rigidice el conjunto y se forme un relieve con motivos constituidos por variaciones locales del nivel de la superficie del revestimiento termoestable (11).
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que el paso de impresión (d) está comprendido entre 5 μm y 75 μm .
14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que los aglutinantes termoestables de las capas de base (111) y de microestructuración (112) comprenden una resina fluorocarbonada o una mezcla de resinas fluorocarbonadas, sola o en mezcla con otras resinas termoestables.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que el material de estructuración está constituido totalmente por el aglutinante termoestable de la capa de microestructuración, estando el aglutinante termoestable presente en la dispersión a razón del 2% al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión.
- 20 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que el material de estructuración comprende micropartículas (1122) de un material que tiene una temperatura de fusión superior al menos 20 $^{\circ}\text{C}$ a la temperatura de fusión de los aglutinantes termoestables de las capas de base y de microestructuración, en dispersión en el disolvente a razón del 2% al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión, y por que la impresión de las microgotas de la dispersión va seguida de la formación de una película (1123) continua que recubre a las citadas micropartículas (1122), comprendiendo la citada película (1123) el aglutinante termoestable de la capa de microestructuración (112), y creando las citadas micropartículas (1122) variaciones locales del nivel de superficie de la citada película (1123).
- 25 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por que las micropartículas (1122) tienen una dureza superior a 5 en la escala de Mohs.
18. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado por que las micropartículas (1122) son de óxido de aluminio, de sílice o de circonio.
- 30 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que los aglutinantes termoestables de las capas de base (111) y de microestructuración (112) comprenden agua y al menos un precursor sol-gel de tipo alcóxido metálico dispersado en medio alcohólico.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que el mismo comprende un secado de la o las microgotas proyectadas en cada posición antes de la proyección de otra microgota en esta posición.

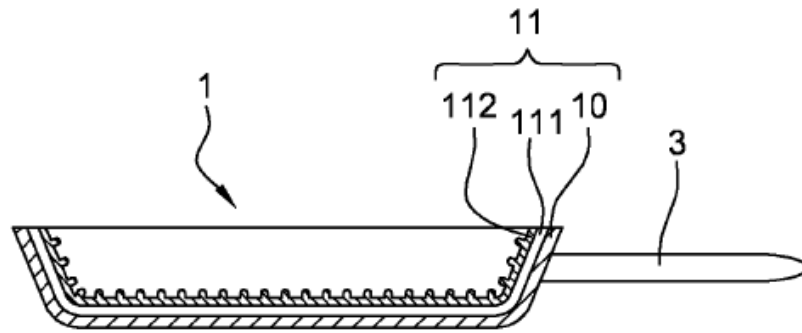


Fig.1

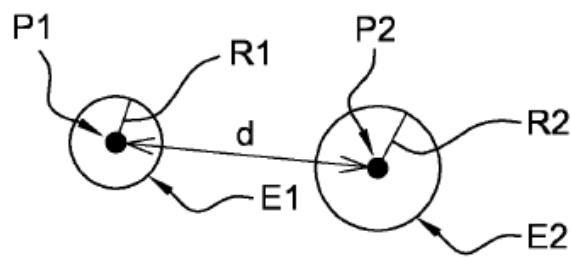


Fig.2

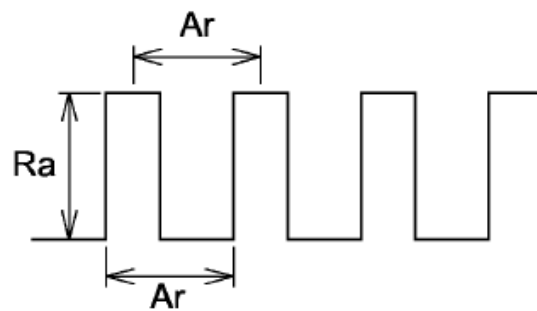


Fig.3

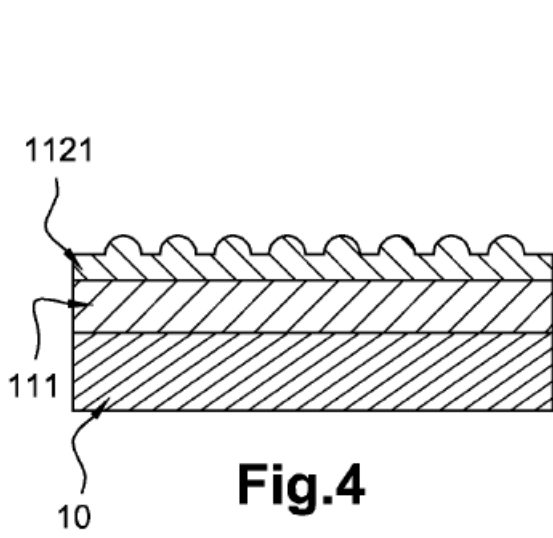


Fig.4

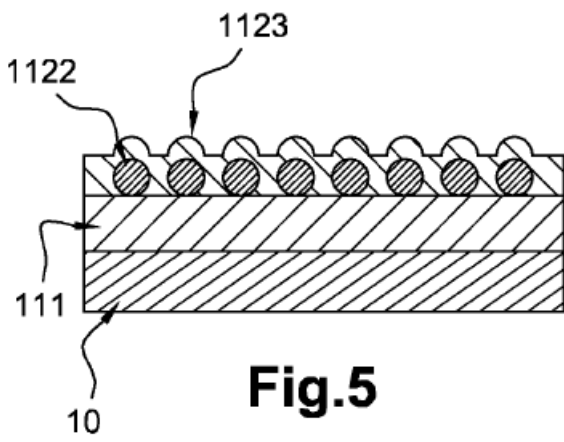
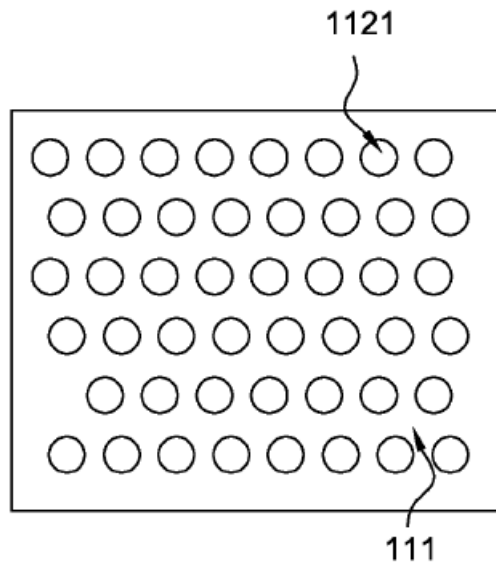


Fig.5

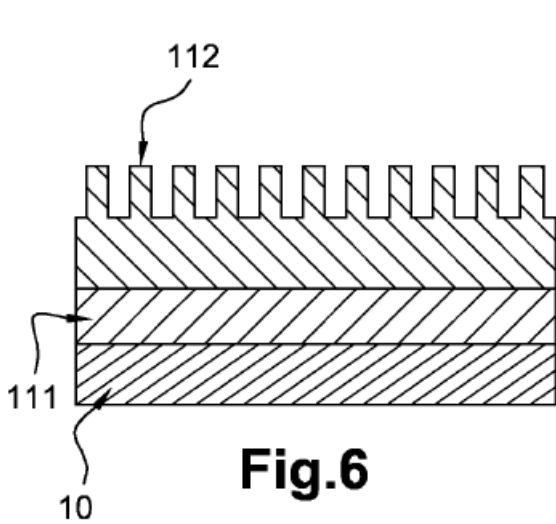
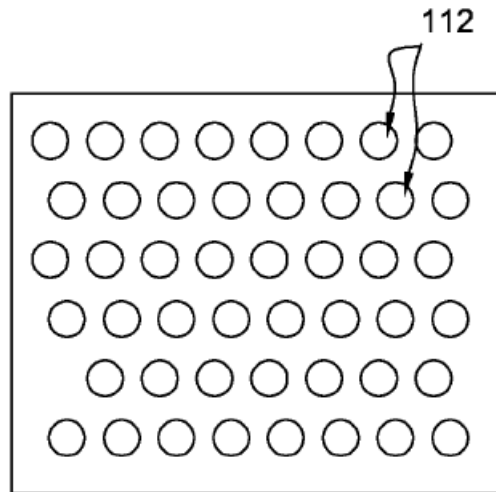


Fig.6

