

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 501**

51 Int. Cl.:

G01K 11/12 (2006.01)

A47J 36/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011** E 11174921 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** EP 2413119

54 Título: **Artículo de calentamiento que comprende un indicador térmico coloreado con visibilidad y precisión mejoradas**

30 Prioridad:

26.07.2010 FR 1056091

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

28.07.2017

73 Titular/es:

**SEB S.A. (100.0%)
112 Chemin du Moulin Carron, Campus SEB
69130 Ecully, FR**

72 Inventor/es:

**LE BRIS, STÉPHANIE;
VOISIN, LAURENT y
PERILLON, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 627 501 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 de calentamiento que comprende un indicador térmico coloreado con visibilidad y precisión mejoradas

La presente invención se refiere en general a artículos de calefacción con un indicador térmico de color reversible con visibilidad y precisión mejoradas. Se trata particularmente de artículos tales como sartenes, ollas, sartenes para
5 saltear, rejillas de parrillas, suelas de plancha, o también placas de alisadores del cabello.

En efecto, es particularmente interesante para un usuario de tales artículos visualizar la evolución de la temperatura de un artículo durante el uso cuando este último se somete a un calentamiento. En el caso de un utensilio de cocina, es necesario un buen control de la temperatura durante la cocción de los alimentos por razones sanitarias y de sabor (por ejemplo, para introducir un filete en una parrilla o en una sartén), y para limitar los recalentamientos puntuales que fragilizan el revestimiento del utensilio de cocina. En el caso de planchas para el pelo, es también de interés
10 para el usuario conocer la temperatura de uso óptimo del alisador: en este caso en particular, se trata de la temperatura de rotura de los enlaces disulfuro del cabello. En el caso de una plancha, puede ser de interés para evitar, por ejemplo, cualquier riesgo de quemaduras con la suela caliente (especialmente cuando la plancha ha alcanzado su temperatura de funcionamiento y el indicador de la luz del termostato se apaga).

En este campo ya se conocen recipientes de cocción con indicadores de temperatura que permiten conocer la temperatura de la superficie interior de los recipientes. Estos indicadores comprenden generalmente un sensor de temperatura integrado en el fondo del recipiente de cocción y conectado por conductores a una caja electrónica que con una pantalla de visualización de la temperatura medida por el sensor. A través de tales medios, el usuario está constantemente informado de la temperatura alcanzada por la superficie de cocción del recipiente, de manera que es capaz de detectar en que momento exacto la superficie de cocción ha alcanzado una temperatura suficiente para "introducir" la carne. Además, el hecho de que se muestre la temperatura de la superficie de cocción del recipiente también puede advertir al usuario de que el artículo está caliente y presenta un riesgo de quemaduras para las personas.
15

Estos indicadores de temperatura, sin embargo, tienen las desventajas de ser complicados y plantean problemas de aislamiento eléctrico, sobre todo cuando se lavan con agua.
20

En algunas otras realizaciones conocidas de artículos para calentar, el indicador de temperatura está constituido por una sustancia termocrómica orgánica susceptible de cambiar de repente de color a una cierta temperatura. Se trata en particular de un pigmento termocrómico microencapsulado comercializado bajo el nombre comercial de ChromaZone®. Este pigmento cambia de un estado coloreado a un estado incoloro cuando la temperatura aumenta, debido a un cambio de estado físico (paso del estado sólido al líquido del disolvente dentro de la microcápsula). Sin embargo, este pigmento termocrómico utilizado como indicador de la temperatura presenta el inconveniente de que no está colocado directamente sobre la superficie de calentamiento del artículo. Así, por ejemplo, en el caso de un utensilio de cocina, el pigmento termocrómico se coloca en la base del mango en el borde exterior del artículo, o incluso en el borde de color sólido, de modo que el cambio de color del compuesto químico entonces no constituye una verdadera indicación de la temperatura alcanzada por la superficie de cocción. Como este tipo de compuestos termocrómicos no es resistente a temperaturas por encima de 200°C, no se puede colocar directamente sobre la superficie de cocción, cuya temperatura alcanza al menos 200°C en cada utilización. Si ese fuera el caso, dicho compuesto se degradaría rápida e irreversiblemente.
25

Por sustancia, mezcla o composición termocrómica se entiende, en el sentido de la presente invención, una sustancia, mezcla o composición que cambia de color en función de la temperatura de una manera reversible.
30

Se conoce también la patente francesa FR 1 388029 propiedad del solicitante, que describe un utensilio de cocina provisto de un indicador térmico constituido por un cuerpo termosensible que cambia de color en función de la temperatura de una manera reversible, estando formulado este indicador térmico en un recubrimiento antiadherente, en particular constituido de poli-tetrafluoroetileno. También se puede incorporar en el utensilio de cocina un pigmento termoestable, como testigo para permitir que se aprecie el cambio relativo al color de indicador termosensible, y por lo tanto, el cambio de temperatura.
35

Por pigmento termoestable se entiende en el sentido de la presente invención un compuesto mineral u orgánico, que tiene un cambio muy bajo de color cuando se somete a un aumento de la temperatura en un intervalo de temperatura dado.
40

Sin embargo, la simple asociación de un pigmento termoestable y un pigmento termosensible no permite distinguir el cambio de temperatura nítidamente.
45

Para solucionar estos problemas, la solicitante ha desarrollado un artículo de calentamiento que tiene una superficie recubierta con un revestimiento base constituido por resina termoestable que resiste al menos 200°C y sobre el que se aplica una decoración a base de resina termoestable resistente al menos a 200°C. Esta decoración comprende al menos dos motivos, uno que contiene un compuesto químico termocrómico que se oscurece con el aumento de
50

temperatura, y el otro que contiene un compuesto químico también termocrómico, pero que se clarea con el aumento de temperatura. Este artículo constituye el objeto de la Patente Europea EP 1121576.

5 El uso simultáneo de estos compuestos químicos termocrómicos en zonas contiguas permite efectivamente mejorar la percepción visual del cambio de temperatura de la superficie de cocción del artículo de calentamiento. Sin embargo, esta percepción es difícil de sostener: por una parte porque los dos rojos tienen valores cromáticos próximos a temperatura ambiente, y por otra parte porque la confusión de color se produce en una zona de amplitud térmica de al menos 50°C. De ello se desprende que la precisión de la medición y la comodidad de la lectura no sean fáciles, especialmente para un público sin formación especial. Por lo tanto, los usuarios tienen una tendencia a no tener en cuenta la información proporcionada por este indicador.

10 Sigue siendo necesario un buen control de la temperatura durante la cocción de los alimentos por motivos sanitarios y gustativos, y para limitar los sobrecalentamientos puntuales que fragilizan el recubrimiento del utensilio de cocina.

Además se conocen igualmente los semiconductores (SC) cuyas propiedades presagian un cambio de coloración progresiva durante un aumento de la temperatura siguiendo la secuencia blanco-amarillo-naranja-rojo-negro.

15 Por semiconductor (SC) termocrómico, por lo tanto, se entiende, en el sentido de la presente invención, un compuesto semiconductor que presenta un cambio de color durante un aumento de temperatura. El carácter termocrómico progresivo y perfectamente reversible de estos compuestos semiconductores se relaciona con la disminución de la anchura de la banda prohibida del semiconductor debido a la dilatación del material.

20 En los campos de aplicación contemplados por la presente invención, un artículo de calentamiento del tipo de utensilio de cocina o plancha se utiliza típicamente en un intervalo de temperatura entre 100°C y 300°C. Ahora bien, en este intervalo de temperaturas, los cambios de coloración de los SC son limitados y poco marcados y se limitan a las siguientes evoluciones: de amarillo claro a amarillo vivo (Bi_2O_3), amarillo-anaranjado a rojo-naranja (V_2O_5), de rojo-anaranjado a rojo muy oscuro (Fe_2O_3), etc. Se ve por lo tanto que, aunque es posible conseguir diferentes colores de rojo, la percepción del efecto termocrómico sigue siendo difícil e imprecisa.

25 Para solucionar estos problemas de percepción del efecto termocrómico de los semiconductores, en particular en los intervalos de temperatura (comprendidos entre 100°C y 300°C), que son típicamente los intervalos de temperatura de uso de los artículos de calentamiento tales como utensilios de cocina o planchas, es conocido asociar uno o más SC termocrómicos a uno o más SC termoestables.

30 Esta asociación de semiconductores termocrómicos y de semiconductores termoestables tiene el efecto principal de que la gama de colores disponibles se extiende así notablemente. Pero, además, la percepción del cambio de color también se incrementa: la mezcla de un semiconductor termocrómico que virará de blanco roto a amarillo vivo podrá entonces, si se asocia con un pigmento azul, virar de azul-cian a verde limón. Como la sensibilidad máxima del ojo humano se centra en longitudes de onda correspondientes al verde, esta mezcla no presentará necesariamente cambios de parámetro colorimétrico más elevados que sólo la termocrómica, pero el ojo humano percibirá este cambio mejor.

35 La patente europea EP 0 287 336 y la solicitud de patente europea EP 1 405 890 describen la preparación de mezclas constituidas por uno o más semiconductores termocrómicos y uno o más pigmentos estables para obtener composiciones complejas con propiedades termocrómicas aumentadas. Más particularmente, en la patente EP 1 405 890, se asocia óxido de bismuto Bi_2O_3 (termocrómico) con CoAl_2O_4 (termoestable, de color azul) en una relación 15: 1, estando unidos los pigmentos por un silicato de potasio. El recubrimiento que contiene esta mezcla es azul a temperatura ambiente y se vuelve naranja a 400°C.

40 Ciertamente es que estas mezclas de semiconductores termocrómicos con pigmentos termoestables tienen la ventaja de conferir a los recubrimientos que los contienen un termocromismo reversible con una visibilidad y precisión mejoradas.

45 Sin embargo, algunos pigmentos semiconductores termocrómicos presentan el importante inconveniente de no ser compatibles, cuando se utilizan en una superficie calentada, con aceites o grasas: son llamados liposensibles al calor. De hecho, por ejemplo, los óxidos de metales semiconductores son fácilmente reducibles al calor en presencia de aceite o grasa y los compuestos formados después de esta reacción de reducción ya no son termocrómicos.

Por lo tanto, es necesario proteger los pigmentos semiconductores termocrómicos liposensibles al calor, de manera que sean inertes frente a un aceite o grasa susceptible de reducir los SC termocrómicos.

50 Es conocido por los expertos en la técnica, especialistas en composiciones a base de pigmentos, proteger los pigmentos recubriéndolos de una cubierta (o envoltura) mineral. Dicha técnica se utiliza comúnmente en muchos campos, tales como por ejemplo los cosméticos o las pinturas. Así, la patente francesa FR 2 858 768 describe una formulación de cuidado del cabello, que comprende como pigmentos partículas metálicas recubiertas por una cubierta de óxido (partículas de plata recubiertas de SiO_2). Estos pigmentos confieren al cabello un alto brillo durante un tiempo prolongado. En las pinturas, disminuye el efecto fotocatalítico del óxido de titanio por recubrimiento con

ayuda de una envoltura mineral de sílice y se mejora la resistencia a los ácidos de los pigmentos azul marino (pigmentos minerales artificiales obtenidos por calentamiento de sosa, arcilla y azufre).

5 Finalmente, en este campo también, es posible crear pigmentos de efecto (metalizado, perlados, etc.) con una durabilidad mejorada, recubriéndolos con una envoltura mineral a base de sílice, óxido de cerio o de hierro, por ejemplo.

10 Por otra parte, también es conocido por la persona experta en la técnica que la protección proporcionada por el recubrimiento a base de sílice a pigmentos amarillos comerciales a base de óxido mixto de bismuto y de vanadio BiVO_4 (especialmente los pigmentos comercializados bajo las denominaciones comerciales Sicopal Yellow K1160FG® de BASF, Lysopac Yellow 6613P® de CAPPELLE y Vanadur Plus 9010® de HEUBACH, etc.) permiten una mejor estabilidad del color a la temperatura y hacen posible su uso en plásticos extruidos. Los procesos de fabricación de estos pigmentos protegidos se describen en las patentes US 4,063,956 de la firma Du Pont, US 4,851,049 de la firma BASF, US 5,851,587 de la firma Bayer AG, y EP 1086994 de la firma Cappelle. Los revestimientos de los pigmentos, que son revestimientos densos y continuos contienen en particular sílice, se depositan por precipitación. Por supuesto, los pigmentos amarillos dentro del revestimiento tienen un carácter termocrómico que va del amarillo vivo a temperatura ambiente al anaranjado-rojo a 300°C, pero no se pueden utilizar en una mezcla combinando un termocrómico con un termoestable porque su color es tan vivo e intenso que neutraliza el color de cualquier pigmento añadido.

20 Finalmente, la Patente de Estados Unidos N° 2,285,366 describe diferentes vías de síntesis de una envoltura de sílice impenetrable alrededor de partículas de todo tipo de composiciones. El recubrimiento se puede realizar por condensación de ácido silícico ("sílice activa") a partir de silicato de sodio por precipitación, o a partir de ortosilicato de metilo (o TMOS) por vía sol-gel, o también a partir de SiCl_4 hidrolizado. Estas técnicas de recubrimiento por precipitación o por vía sol-gel se utilizan ampliamente todavía debido a que permiten crear cubiertas (o envolturas) de naturaleza muy variada: óxidos metálicos (de los metales Al, Si, Ti, B, Mg, Sn, Mn, Hf, Th, Nb, Ta, Zn, Mo, Ba, Sr, Ni, Sb), fosfato o pirofosfato de Zn, Al, Mg, Ca, Bi, Fe, Cr, etc.

25 Sin embargo, no se dice nada en todos estos documentos sobre una protección transparente, que presente características específicas para resistir térmicamente a temperaturas que pudieran ser muy elevadas en presencia de aceite o grasa.

30 Ahora bien, para desempeñar correctamente su papel en las aplicaciones previstas, tales como un indicador de temperatura dispuesto sobre la superficie destinada a ser calentada de artículos de calentamiento (por ejemplo, utensilios de cocina), la solicitante ha descubierto que los pigmentos semiconductores termocrómicos liposensibles en caliente deben protegerse por un envoltorio y que debe ser transparente y continuo con un espesor de al menos 5 nm para hacer que el pigmento recubierto sea estanco al aceite hasta una temperatura de al menos 450°C. Además, la granulometría de los pigmentos termocrómicos así recubiertos deberá ser suficientemente fina para dispersarse fácilmente en formulación y permitir una buen poder cubriente del revestimiento obtenido.

35 Por artículo calefactor se entiende en el sentido de la presente invención, un artículo que tiene su propio sistema de calefacción, o que se calienta por un sistema externo y que está adaptado para transmitir la energía calorífica proporcionada por este sistema a un material o tercer objeto en contacto con dicho artículo.

40 Por poder cubriente se entiende en el sentido de la presente invención, la capacidad de un revestimiento para enmascarar cualquier cambio de color o de tono de la superficie del soporte sobre el que se aplica este revestimiento, y esto, con el espesor más bajo posible.

Estas limitaciones hacen que la etapa de protección sea bastante delicada, y requiriendo particularmente una activación inicial de la superficie de las partículas (que puede ser o bien un tratamiento térmico o una etapa de molienda, o ambos), que tiene un tamaño suficientemente pequeño, un espesor y una homogeneidad de la envoltura controlada, así como una densificación suficiente de la envoltura.

45 Así, la invención consiste en la aplicación de esta protección de manera eficiente sobre un pigmento semiconductor termocrómico liposensible al calor, de manera que se hagan inertes frente a un aceite a temperatura elevada (es decir, para evitar una reducción de estos semiconductores por el aceite). En el caso de un pigmento en polvo, también hara falta asegurarse que se conserva una granulometría suficientemente fina para asegurar una buena cobertura colorimétrica del revestimiento en la que se formulan estos pigmentos.

50 Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un artículo calefactor que contiene:

- un soporte que presenta una superficie destinada a ser calentada en un intervalo de temperatura T_1 de utilización comprendido entre 50°C y 400°C, y

- una decoración aplicada sobre al menos una parte de dicha superficie, presentándose dicha decoración en forma de una capa de revestimiento con al menos un motivo, que contiene una composición de pigmento termocrómico con al menos un pigmento semiconductor termocrómico liposensible en caliente.

55

Según la invención, la composición de pigmento termocrómico comprende:

- al menos un pigmento termoestable, y:

- los granos de pigmentos de material compuesto de estructura núcleo-revestimiento (comúnmente designados en Inglés como "core-shell"), cuyo diámetro está comprendido entre 20 nm y 25.000 nm y que comprenden cada uno:

- 5 ■ un núcleo que comprende el pigmento semiconductor termocrómico liposensible al calor, y
- una envoltura sólida, transparente y continua, que está constituida por un material mineral o un material híbrido organo-mineral, y

Presentando esta composición de pigmento termocrómico un cambio de color reversible en una zona de cambio térmico de amplitud como máximo 40°C en el interior del intervalo de variación de la temperatura T_1 de utilización.

- 10 Los granos de pigmento de material compuesto de acuerdo con la invención presentan la propiedad de ser inertes frente a un aceite hasta una temperatura del orden de 450°C, y más particularmente frente a aceites de tipo triglicéridos de ácidos grasos de origen vegetal, animal o sintético, y por extensión frente a ésteres de ácidos grasos (mono-, di- pluri ésteres de ácidos grasos con grupos alquilo en los que al menos uno es C_n con n mayor o igual a 8

- 15 El pigmento semiconductor termocrómico liposensible al calor se puede presentar en forma líquida o en forma sólida. Preferiblemente, el pigmento semiconductor termocrómico liposensible en caliente se presenta en estado dividido en forma de partículas sólidas, comprendiendo cada grano de pigmento de material compuesto al menos una partícula de pigmento.

- 20 La composición de pigmento termocrómico puede comprender además uno o más pigmentos termocrómicos no recubiertos si no son liposensibles al calor.

De una manera ventajosa, el envoltorio de los granos de pigmento de material compuesto tiene un espesor comprendido entre 5 nm y 100 nm. En efecto, por debajo de 5 nm, el espesor del envoltorio no permite cubrir todas las irregularidades de la superficie de las partículas de pigmento. Por encima de 100 nm, es demasiado grueso y corre el riesgo de reducir la intensidad colorimétrica del pigmento termocrómico.

- 25 Preferiblemente, la envoltura de los granos de material compuesto está comprendida entre 20 y 50 nm, y más preferiblemente, es del orden de 30 nm: los mejores resultados se obtienen con estos valores preferentes en términos de resistencia al aceite al calor.

- 30 El artículo de calefacción de la invención presenta la importante ventaja de estar bien equipado con un indicador térmico coloreado reversible con visibilidad y precisión mejoradas, además de ser particularmente resistente a altas temperaturas. En efecto, en el artículo de calefacción de acuerdo con la invención, el indicador de temperatura está de hecho constituido por la capa decorativa, que incorpora las partículas de material compuesto de pigmento con estructura núcleo-envoltura a base de pigmentos inorgánicos en el núcleo y de una envoltura mineral o híbrida organo-mineral. Los granos de pigmento de material compuesto son significativamente más resistentes a la temperatura que los compuestos termocrómicos que contienen en su núcleo.

- 35 La envoltura de los granos de material compuesto puede ser mineral u organo-mineral. Típicamente se sintetiza por vía sol-gel a partir de al menos un poliacoxilato metálico.

- 40 Esta envoltura es preferiblemente mineral. Por ejemplo, ventajosamente puede estar constituida por uno o más óxidos metálicos seleccionados entre los óxidos de los siguientes elementos Al, Si, Ti, B, Mg, Fe, Zr, Ce, Sn, Mn, Hf, Th, Nb, Ta, Zn, Mo, Ba, Sr, Ni, Sb. La envoltura mineral de una partícula de material compuesto también puede ser seleccionada entre fosfatos o pirofosfatos de los siguientes elementos: Zn, Al, Mg, Ca, Bi, Fe, Cr, etc....

Preferiblemente, el núcleo de los granos de pigmento de material compuesto comprenden, además del pigmento termocrómico, al menos un pigmento termoestable en forma líquida o en un estado dividido en forma de partículas sólidas.

- 45 Por otra parte, la decoración puede cubrir sólo una pequeña área de la superficie que se vaya a calentar, aunque puede también cubrir su totalidad. La decoración puede ser discontinua o continua (color sólido).

- 50 La decoración se puede aplicar directamente a la superficie del soporte que vaya a ser calentado (y del que el usuario busca estimar la temperatura durante el uso). En efecto, la protección de los pigmentos semiconductores termocrómicos liposensibles en caliente por una cubierta (o envoltura) transparente y continua de espesor adecuado permite que sean inertes con respecto a los aceites o grasas, y en particular cuando éstos se calientan a temperaturas del orden de 300°C-450°C sin que se observe un envejecimiento prematuro del indicador.

Sin embargo, puede ser ventajoso que la superficie que se va a calentar esté recubierta al menos parcialmente por un recubrimiento de base continua o discontinua, sobre la cual se aplica, al menos en parte, la capa decorativa, el revestimiento de base que comprende al menos un aglutinante termoestable resistente a al menos 200°C.

5 Por otra parte, la capa decorativa, así como la superficie de soporte que va a ser calentada y/o el revestimiento de base si es necesario, ventajosamente pueden estar recubiertos con una capa continua de acabado continuo y transparente que comprende al menos un aglutinante termoestable resistente a al menos 200°C. Esta capa de acabado proporciona al usuario una visibilidad perfecta del decorado mientras que lo protege de la abrasión mientras que proporciona propiedades antiadherentes según sea necesario (revestimiento de acabado a base de resina fluorocarbonada, por ejemplo).

10 Ventajosamente, si el artículo de calentamiento de acuerdo con la invención comprende tres capas sucesivas que recubren la superficie del sustrato que va a ser calentado, el aglutinante termoestable de la capa de acabado y el de la capa de revestimiento de base son idénticos. Preferiblemente, el revestimiento de la base, la decoración y la capa de acabado son cocidas simultáneamente, lo que permite una sinterización simultánea de los aglutinantes termoestables de cada capa y por lo tanto facilita la cohesión de las partículas de material compuesto de la
15 decoración entre ellas.

De acuerdo con una primera forma de realización particularmente ventajosa de la presente invención, la decoración puede comprender, además de los pigmentos de material compuesto, un aglutinante termoestable a por lo menos 300°C, que ventajosamente puede ser seleccionado a partir de resinas fluorocarbonadas, solas o mezcladas con otras resinas fluorocarbonadas, resinas de poliéster-siliconas y resinas de silicona, y materiales de sol-gel.

20 En esta primera forma de realización con, como aglutinante, un material sol-gel, este último podrá comprender ventajosamente una matriz de al menos un polialcoxilato metálico y al menos 5% en peso con respecto al peso total del revestimiento de al menos un óxido de metal coloidal disperso en dicha matriz.

En este caso, con tal aglutinante, la envoltura de las partículas de material compuesto es preferiblemente una envoltura de sílice, que forma una barrera aislando el pigmento de la acción potencial de un aceite o grasa caliente.
25 Esta envoltura puede llevarse a cabo como sigue (de acuerdo al proceso de la invención descrito en más detalle más adelante): después de la activación de la superficie del pigmento y su molienda para obtener una granulometría satisfactoria, se forma una envoltura (o cáscara) de sílice por vía sol-gel a partir de precursores alcoxisilanos en condiciones básicas. Esta envoltura se densifica posteriormente mediante un tratamiento térmico para hacerla totalmente impermeable a las grasas.

30 En este primer modo de realización, también es posible utilizar como aglutinante termoestable una resina fluorocarbonada o una mezcla de resinas fluorocarbonadas, solas o mezcladas con otras resinas termoestables.

Esta resina fluorocarbonada puede ser politetrafluoroetileno (PTFE), copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoropropilviniléter (PFA) o copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP) o una mezcla de estas resinas fluorocarbonadas.

35 Otras resinas termoestables resistentes a al menos 200°C pueden ser una poliamida imida (PAI), una sulfona de polietileno (PES), un sulfuro de polifenileno (PPS), una polietercetona (PEK), polieteretercetona (PEEK) o una silicona.

Finalmente, aún en esta primera forma de realización (con aglutinante termoestable), es posible utilizar como un aglutinante termoestable, una resina de silicona o una resina de poliéster-silicona.

40 En este primer modo de realización (capa decorativa con aglutinante termoestable), y si el artículo de calentamiento de la invención comprende al menos dos capas sucesivas que recubren la superficie del sustrato que se va a calentar en particular (ya sea un revestimiento de base recubierta de una decoración o la decoración recubierta de la capa de acabado, o incluso el revestimiento de base recubierta de la decoración, ella misma recubierta con una capa de acabado), es necesario que estas capas diferentes (y por tanto sus respectivos aglutinantes termoestables)
45 sean compatibles entre sí. Pero no es indispensable que los aglutinantes sean idénticos. Por lo tanto, es posible tener un aglutinante de tipo resina de silicona en la capa decorativa, mientras que el aglutinante de la capa de base y/o la capa de acabado es un material sol-gel.

De acuerdo con una segunda forma de realización particularmente ventajosa de la presente invención, la decoración está libre de aglutinante termoestable.

50 Para algunos tipos de aplicaciones, la adición de aditivos de formulación, puede ser necesaria para adaptar las propiedades de la composición al proceso de aplicación. Por lo tanto, para aplicaciones de serigrafía o tampografía, se requiere la presencia de al menos un agente espesante en la composición de la capa de la decoración, este espesante puede ser de naturaleza orgánica (base de uretano, base de acrílico, base de celulosa...) o inorgánico (sílice pirogénica, Laponite®...).

Otros modos de aplicaciones de decoración también son posibles, por ejemplo por pulverización, cortina, rodillo, inmersión, brocha, etc.

En lo que respecta más particularmente a los granos de material compuesto de pigmento de estructura núcleo-envoltura se utiliza como pigmento(s) termocrómico(s) que constituye(n) el núcleo, óxidos metálicos semiconductores, que se seleccionan preferiblemente de entre los semiconductores siguientes:

- 5 - V_2O_5 , que presenta a temperatura ambiente un color amarillo anaranjado,
- Bi_2O_3 , que presenta a temperatura ambiente un color blanco roto, muy ligeramente amarillo,
- $BiVO_4$, que es amarillo a temperatura ambiente,
- WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 , muy similar a Bi_2O_3 , y
- 10 - Fe_2O_3 , que puede ser de anaranjado a marrón a temperatura ambiente, y
- SC pirocloro $Y_{1,84}Ca_{0,16}Ti_{1,84}V_{0,16}O_{1,84}$ que es amarillo-anaranjado a temperatura ambiente.

La composición de pigmento termocrómico de la decoración comprende otros granos de pigmento de material compuesto al menos un pigmento termoestable.

15 Con relación a un indicador de temperatura constituido por un pigmento termocrómico utilizado solo como se describe en la patente EP 1121576, el uso de pigmentos termoestables asociados a granos de pigmento de material compuesto permite lograr una gama de tonos particularmente amplia y aumentar la percepción del cambio de tono. El indicador de temperatura del artículo de calentamiento según la invención es entonces más visible (en el sentido de perceptible por un usuario durante su uso), más legible (es decir, más fácil de entender por el consumidor) y más preciso que el que se describe en la patente EP 1121576.

20 Así por ejemplo, la composición de pigmento termocrómico puede comprender una mezcla de al menos un pigmento termoestable y, al menos, una partícula de material compuesto de pigmento que encapsula un pigmento termocrómico, pudiendo ser ventajosamente elegida esta mezcla a partir de las siguientes mezclas:

- Bi_2O_3 recubierto + $Co_3(PO_4)_2$,
- Bi_2O_3 recubierto + $LiCoPO_4$,
- 25 ■ Bi_2O_3 recubierto + $CoAl_2O_4$, y)
- V_2O_5 recubierto + Cr_2O_3 .
- $YCaTiVO$ recubierto + $Co_3(PO_4)_2$

30 Las relaciones en peso entre las cantidades respectivas de pigmento(s) termocrómico(s) recubierto(s) (es decir, de hecho las partículas de pigmento de material compuesto cuyo núcleo comprende pigmento(s) termocrómico(s)) y pigmento(s) termoestable(s) se indican a continuación, con la evolución del color y el color final:

- mezcla de Bi_2O_3 recubierto (amarillo pálido a temperatura ambiente) y $Co_3(PO_4)_2$ (violeta termoestable), con una relación en peso de Bi_2O_3 sobre $Co_3(PO_4)_2$ de 3:1; esta mezcla es malva a temperatura ambiente, después se vuelve verde a 200°C;
- 35 ■ mezcla de Bi_2O_3 recubierto (amarillo pálido a temperatura ambiente) y de $LiCoPO_4$ (violeta termoestable), con una relación en peso de Bi_2O_3 sobre $LiCoPO_4$ de 1:3; esta mezcla es malva a temperatura ambiente, después se vuelve verde a 200°C;
- mezcla de Bi_2O_3 recubierto (amarillo pálido a temperatura ambiente) y de $CoAl_2O_4$ (azul termoestable), con una relación en peso de Bi_2O_3 sobre $CoAl_2O_4$ de 30:1; esta mezcla es azul a temperatura ambiente, después se vuelve verde a 200°C;
- 40 ■ mezcla de V_2O_5 (amarillo anaranjado a temperatura ambiente) y de Cr_2O_3 (verde termoestable), con una relación en peso de V_2O_5 sobre Cr_2O_3 de 1:1; esta mezcla es verde a temperatura ambiente, después se vuelve marrón a 200°C;
- 45 ■ mezcla de $Y_{1,84}Ca_{0,16}Ti_{1,84}V_{0,16}O_{1,84}$ recubierto (amarillo anaranjado a temperatura ambiente) y $Co_3(PO_4)_2$ (violeta termoestable), con una relación en peso de $Y_{1,84}Ca_{0,16}Ti_{1,84}V_{0,16}O_{1,84}$ sobre $Co_3(PO_4)_2$ de 1:4; esta mezcla es verde a temperatura ambiente, después se vuelve gris a 200°C;

De acuerdo con un modo de realización particularmente ventajoso de la presente invención, el artículo de calentamiento puede comprender al menos dos motivos que comprenden cada uno una composición de pigmento,

siendo al menos una de las composiciones de pigmentos de los motivos termocrómica. Preferiblemente, los motivos de la composición de pigmento termocrómico idénticos están dispuestos de modo que sea posible encontrar al menos una sección transversal según la cual sean estén separados. Por contra, en la vista superior, estas unidades pueden estar unidas entre sí o igualmente separadas.

5 Según una primera variante de este modo de realización, estos motivos presentan:

- a temperatura ambiente una diferencia colorimétrica inicial perceptible a temperatura ambiente por el ojo humano, y

- a la temperatura T^1 de uso del artículo de calentamiento, que está comprendida entre 60°C y 350°C (y más específicamente, por lo general, comprendida entre 200°C y 300°C para un utensilio de cocina), un color final sensiblemente idéntico.

10

Por ejemplo, una combinación posible es la siguiente:

- uno de los motivos del artículo de calentamiento comprende la mezcla de Bi_2O_3 recubierto (amarillo pálido a temperatura ambiente) y LiCoPO_4 (violeta termoestable), con una relación en peso de Bi_2O_3 sobre LiCoPO_4 de 1:3; esta mezcla es violeta a temperatura ambiente, a continuación se vuelve gris a 200°C;

- mientras que el otro motivo comprende la mezcla de $\text{Y}_{1,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{V}_{0,16}\text{O}_{1,84}$ recubierto (amarillo-anaranjado a temperatura ambiente) y $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (violeta termoestable), con una relación en peso de $\text{Y}_{1,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{V}_{0,16}\text{O}_{1,84}$ sobre $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ de 1:4; esta mezcla es verde a temperatura ambiente, luego se vuelve gris a 200°C.

15

De acuerdo con otro modo de realización de la presente invención, la inversa también puede ser considerada: a temperatura ambiente, los dos motivos tienen el mismo color (por ejemplo, uno de los motivos termocrómicos y el otro termoestable o ambos motivos termocrómicos). Cuando aumenta la temperatura del artículo, se observa la aparición de una diferencia colorimétrica entre los dos motivos (que constituye la indicación de la elevación de la temperatura).

20

Según una segunda variante de este modo de realización, uno de los motivos comprende una composición de pigmento que presenta un cambio de color reversible alrededor de la temperatura de utilización T_1 , mientras que el otro motivo comprende una composición de pigmento que presenta un cambio de color reversible alrededor de una temperatura T_2 superior a la temperatura T_1 de uso de al menos 40°C. De acuerdo con esta segunda variante de realización, el artículo de calentamiento tiene múltiples indicadores de temperaturas.

25

En efecto, es particularmente interesante para un consumidor ser notificado cuando un elemento de calentamiento alcanza su temperatura de utilización óptima:

- para un utensilio de cocina, la temperatura óptima de cocción es diferente según el alimento (pescado, verduras, carnes rojas, carnes blancas),

30

- en el campo de aplicación de las planchas, esta temperatura es diferente dependiendo del tejido con el que se va a trabajar.

También es útil que el consumidor sea avisado cuando se alcance una temperatura máxima. Puede tratarse en este caso de una temperatura máxima para la conservación del objeto tratado (nutrientes en el caso de utensilios de cocina, fibra textil para planchas...) o para la conservación del revestimiento de la herramienta. La advertencia de un peligro también es particularmente útil (prevención de un riesgo de quemaduras...).

35

Así, en el caso de un artículo de calentamiento del tipo de un utensilio de cocina para cocción cuya decoración presenta dos motivos, se podrá considerar que este último está provisto de al menos dos indicadores de temperatura distribuidos como sigue:

40

- la composición de pigmento de uno de los motivos, que presenta un cambio de color reversible en torno a la temperatura de uso T_1 , constituye un indicador llamado "baja temperatura" que tiene como función advertir al consumidor de que la superficie de soporte destinada a ser calentada ha alcanzado una temperatura de utilización óptima, mientras que

- la composición de pigmento del otro motivo, que presenta un cambio de color reversible alrededor de una temperatura T_2 de comienzo de la degradación del artículo de calentamiento, constituye un indicador de "alta temperatura" cuya función es advertir al usuario de una posible degradación del objeto tratado (nutrientes en el caso de utensilios de cocina, fibra textil para planchas ...) y de la necesidad de regular el calentamiento del artículo.

45

En cuanto a la naturaleza del soporte que presenta la superficie que se va a calentar, éste puede realizarse de un material seleccionado de entre metales, madera, vidrio, cerámicas y materias plásticas.

50

Preferiblemente, se utiliza en el marco de la presente invención los soportes metálicos, y en particular de aluminio, acero inoxidable, fundición, hierro o cobre.

5 Para una mejor adherencia del recubrimiento (es decir, o bien la capa decorativa aplicada directamente sobre esta superficie, o en su caso, una capa de revestimiento de base) sobre la superficie del soporte que se va a calentar, éste último puede ventajosamente ser tratado con el fin de aumentar su superficie específica:

■ para el aluminio, este tratamiento se puede hacer por anodización (creación de una estructura tubular de alúmina), por ataque químico o incluso por chorreo con arena ..., por aporte de materia de forma continua o discontinua según una técnica de proyección en caliente (proyección de plasma, llama o pulverización con arco),

10 ■ los otros sustratos metálicos también se pueden pulir, chorrear con arena, cepillar, o microgranallar, o incluso ser objeto de un aporte de materia como se describe anteriormente.

Como ejemplos de artículos de calentamiento de la invención, se pueden mencionar en particular los utensilios de cocina, parrillas de barbacoa, equipo eléctrico para cocinar (planchas de crepes, planchas de gofres, parrillas de mesa, raclette, fondue, ollas arroceras, recipientes para preparar confitura, cubas para el horneado de pan...) , suelas de planchas, placas de alisadores de pelo,

15 Los granos del pigmento de material compuesto de estructura núcleo-envoltura según la invención puede fabricarse mediante un proceso que comprende las etapas siguientes:

■ una etapa de provisión de un polvo de partículas de pigmento semiconductor termocrómico , particularmente Bi_2O_3 ;

20 ■ un etapa de activación al menos parcial de la superficie de dichas partículas de pigmento semiconductor termocrómico;

■ una etapa de mezcla de al menos polialcoxilato metálico con un alcohol para iniciar una fase de hidrólisis-condensación de dicho precursor de sílice, que se continua con agitación durante algunas horas, para llevar a la formación de los granos pigmentarios de material compuesto (43);

25 ■ una etapa de filtrado para recuperar dichas partículas (430) y separarlas de los reactivos y disolventes que no han reaccionado; y

■ una etapa de densificación de la envoltura de dichas partículas a una temperatura entre 200°C y 600°C durante al menos 10 minutos.

La etapa de activación puede ser un tratamiento térmico o molienda, o incluso ambos a la vez (dependiendo del tamaño inicial de las partículas de pigmento).

30 Preferiblemente, el polialcoxilato metálico es un TEOS y el alcohol utilizado para la hidrólisis-condensación es isopropanol.

Las diferentes etapas del proceso según la invención se describen en detalle en el Ejemplo 2.

35 Los granos de pigmento de material compuesto obtenidos por el proceso según la invención presentan una estructura núcleo-envoltura con un núcleo que contiene un SC termocrómico (típicamente Bi_2O_3) y una envoltura de sílice. Esta envoltura es continua, estanca al aceite, transparente, resistente térmicamente a al menos a 450°C , compatible con la formulación en la que se van a incorporar las partículas y la granulometría final del polvo permite una buena dispersión y formulación y una buena cobertura colorimétrica del revestimiento obtenido.

Otras particularidades y ventajas de la invención resultarán evidentes en los ejemplos y el modo de realización (representado por la figura única 1 a continuación).

40 La invención se ilustra adicionalmente en detalle en los siguientes ejemplos. En los ejemplos, a menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes se expresan en peso.

EJEMPLOS

Productos

Pigmentos

45 Pigmentos termoestables

■ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (violeta a temperatura ambiente), comercializado por la compañía FERRO con la denominación comercial PK5033,

Pigmento termocrómico

■ Bi₂O₃ (que es de blanco roto, ligeramente teñido de amarillo a temperatura ambiente), en forma de polvo, comercializado por la compañía Fluka con la denominación "Óxido de bismuto (III)."

Envoltura de sílice

5 ■ obtenida por vía sol-gel a partir de TEOS como precursor.

Capas de revestimiento de base y de acabado

PARTE A

■ sílice coloidal en forma de una disolución acuosa al 30% de sílice, comercializada por la compañía Clariant bajo el nombre comercial Klebosol,

10 ■ isopropanol

■ pigmentos negros de calidad alimentaria vendidos por la empresa FERRO con la denominación comercial FA1220 de Ferro.

PARTE B

■ precursor de polimerización sol-gel: metiltrimetoxisilano (MTMS) o MTES;

15 ■ ácido orgánico: ácido acético ;

Capa decorativa

■ espesante: copolímero de ácido metacrílico y de éster acrílico

■ disolvente: propilenglicol.

Método de verificación del termocromismo del artículo de calentamiento y ensayo del aceite

20 Para evaluar de forma macroscópica la calidad del envoltorio de las partículas de material compuesto, se realizan dos tipos de observaciones:

■ verificación de la conservación de las propiedades colorimétricas y termocrómicas de las partículas de material compuesto: esta verificación se basa en la comparación, a temperatura ambiente y después de un calentamiento entre 100°C y 300°C, del color del polvo en bruto (es decir, un polvo de pigmentos sin recubrir), y de éste cubierto, debiendo ser mínimas las diferencias de color,

25 ■ ensayo del aceite del polvo de partículas de material compuesto: este ensayo consiste en evaluar la eficacia de la protección aportada a los pigmentos en bruto (es decir, no recubiertos) simulando las condiciones de uso de un utensilio de cocina, por una cocción con grasas). Para ello, se procede de la siguiente manera:

30 - el polvo se sumerge en el aceite y se calienta a 200°C durante 9 h, o se calienta a 270°C durante 2 horas para un ensayo acelerado;

- después de la filtración y limpieza de este polvo, se verifican el color del polvo y su termocromismo, la variación del termocromismo (entre un polvo protegido y un polvo no protegido) debe ser mínimo.

EJEMPLO 1: Realización de un utensilio de cocina según la invención

35 Se realiza un recipiente de cocción de acuerdo con la invención como se describe a continuación, haciendo referencia a las figuras adjuntas dadas como ejemplos no limitativos:

La Figura 1 es una vista en sección transversal parcial de un recipiente de cocción de acuerdo con la invención, cuya superficie interior está provista de una decoración termocrómica,

la figura 2 muestra esquemáticamente la distribución de los pigmentos de material compuestos y termoestables en el interior de la decoración que recubre la superficie interna del recipiente de cocción como se ilustra en la Figura 1,

40 - la figura 3 muestra esquemáticamente un pigmento compuesto de una estructura núcleo-envoltura, presente en la decoración representada en las Figuras 1 y 2.

El recipiente para cocinar representado en la Figura 1 está constituido por una sartén 1 con un soporte 2 que tiene una superficie interior 21 para ser calentada y para recibir los alimentos para cocinar.

Esta superficie interior 21 está recubierta por una capa continua de revestimiento de base 3.

Una decoración 4 discontinua que comprende una pluralidad de motivos 41, 42, se aplica sobre al menos una parte del revestimiento de base 3, que comprende, como aglutinante termoestable resistente al calor a al menos 200°C, un material sol-gel obtenido de acuerdo con el modo de realización descrito en el ejemplo 5.

- 5 La composición de la decoración comprende la pasta de pigmento del Ejemplo 4, basado en pigmentos de material compuesto termocrómicos 43 y pigmentos termoestables 44.

Los pigmentos de material compuesto 43 son granos de pigmento de estructura núcleo-envoltorio, como se muestra en la Figura 3: el núcleo 430 comprende el (o los) SC termocrómico(s) y la envoltura 431 está hecha de un material mineral o híbrido organo-mineral.

- 10 La distribución de los pigmentos de material compuesto termocrómicos 43 y los pigmentos termoestables 44 en un motivo 41 de la decoración 4 se ilustra en la Figura 2.

La decoración 4 puede aplicarse por serigrafía de acuerdo con el proceso descrito en la patente francesa 2 576 253 o por tampografía, o por cualquier otro medio (pulverización, cortina, rodillo, inmersión).

- 15 Después de la aplicación de la decoración 4, se aplica una capa continua y transparente de acabado que recubre por completo la decoración 4 y la capa de revestimiento de base 3, de acuerdo con el proceso de realización descrito en el Ejemplo 5, éste se somete a una cocción, que se puede llevar a cabo sucesivamente después de la del revestimiento de base de 3. Sin embargo, es preferible que las cocciones del revestimiento 3 y la decoración 4 se realicen en una sola cocción simultánea.

EJEMPLO 2: realización de la protección del pigmento termocrómico Bi_2O_3 en una envoltura de sílice

- 20 Después de la activación de la superficie del pigmento SC termocrómico (Bi_2O_3) y su molienda para obtener una granulometría satisfactoria, se forma una cubierta de sílice por vía sol-gel a partir de precursores alcoxisilanos en condiciones básicas. Esta envoltura se densifica posteriormente mediante tratamiento térmico para hacerla totalmente impermeable a la grasa. El modo de operación de síntesis de la cubierta se describe a continuación.

Activación

- 25 Se lleva a cabo antes de una activación de la superficie del pigmento termocrómico en forma de polvo, mediante un calentamiento del polvo a 430°C.

Molienda

Los tamaños de partículas de material compuesto deben ser suficiente finos para que se dispersen fácilmente en la formulación y permitir una buena cobertura colorimétrica del revestimiento obtenido.

- 30 Ahora bien, dado que después de la encapsulación, el polvo de Bi_2O_3 revestido no puede molerse para no correr el riesgo de romper la envoltura de protección recién formada, por lo que es necesario obtener, antes de la síntesis de la envoltura, un tamaño de partícula de polvo Bi_2O_3 adaptado. Para este propósito, el análisis granulométrico (establecido con un granulómetro por difracción láser por ejemplo) del polvo Bi_2O_3 sin revestir y molido debe mostrar que el polvo tiene un diámetro medio de menos de 5 μm .

- 35 Para ello, se procede de la siguiente manera: el polvo previamente activado se introduce muy rápidamente en una trituradora de bolas de tipo Discontimill con isopropanol, en una proporción de 70g de polvo por 30g de disolvente. La molienda dura 2h30.

Iniciación

- 40 Esta etapa corresponde a la iniciación de la hidrólisis-condensación de los precursores de sílice, que tiene lugar como sigue:

1. se añade primero ortosilicato de tetraetilo (TEOS), con agitación, a la dispersión molida de Bi_2O_3 en isopropanol; la cantidad de TEOS se define como sigue:

- 45 por 100 g de polvo de Bi_2O_3 molido con un área específica de 0,14m²/g (que corresponde a partículas con un radio de 2,5 μm), hay que añadir 2,4 g de TEOS a la dispersión para obtener una envoltura de aproximadamente 30 μm de espesor;

2. se inicia la hidrólisis del silano, añadiendo agua, cuyo pH se ha ajustado a 11 mediante la adición de amoníaco a la dispersión, lentamente y con agitación. Se añade agua en exceso estequiométrico razonable con relación a la cantidad de silano (relación estequiométrica R de aproximadamente 3).

Maduración

La hidrólisis-condensación de TEOS se continúa con agitación, a temperatura ambiente durante algunas horas.

Filtración

Las partículas recubiertas con sílice (no totalmente densificada todavía) se extraen entonces por filtración del disolvente de síntesis y de los reactivos que no han reaccionado.

5 Densificación

Con el fin de que la cáscara de sílice formada sea lo más estanca como sea posible se realiza una etapa de densificación térmica final.

10 Una densificación a 500°C durante 30 minutos permite obtener una protección efectiva frente a aceites o grasas a temperatura muy alta. Duraciones o temperaturas de densificación inferiores no son suficientes para reticular y densificar eficazmente la red de sílice. Por contra, duraciones o temperaturas muy altas degradan la eficacia de la protección.

EJEMPLO 3: realización de una capa de revestimiento de base 3 sobre la superficie interior 21 de cocción del utensilio de cocina según la invención del Ejemplo 1.

Se prepara una composición de sol-gel en la forma de un bicomponente que comprende una Parte A y una Parte B:

15 - la parte A comprende una dispersión de sílice coloidal, agua para permitir la hidrólisis de los precursores metálicos de la Parte B, isopropanol para permitir una buena compatibilidad de las partes A y B y pigmentos negros de calidad alimentaria.

20 - la parte B contiene, como precursor sol-gel, metiltrimetoxisilano, que permite la formación de la matriz del recubrimiento, emitiendo únicamente etanol, que es un compuesto órgano-volátil (COV) no tóxico, a diferencia del metiltrimetoxisilano que conduce a la formación de metanol, que a su vez es un CPV tóxico, así como a un ácido orgánico que permite catalizar la reacción sol-gel.

Estas dos partes A y B se pueden conservar durante más de 6 meses en esta forma separada.

25 Antes de la aplicación sobre la superficie interior del utensilio de cocina tal como se representa en la Figura 1, las partes A y B se reúnen en un mezclador para crear una mezcla íntima y permitir la iniciación de la reacción de hidrólisis. Es entonces necesario dejar que madure esta mezcla durante al menos 24 horas antes de la aplicación propiamente dicha, a fin de hacer progresar suficientemente las reacciones de hidrólisis y condensación. La vida útil para el empleo de la mezcla es al menos de 72 horas.

30 A continuación, la mezcla se filtra a través de una malla de acero inoxidable que tiene aberturas de 40 micras de diámetro, antes de ser aplicada con pistola de aire sobre la superficie interior de una tapa preformada de aluminio, que ha sido previamente al menos desengrasada y despolvada. Para favorecer la adhesión del recubrimiento, se trató previamente la superficie interna del soporte (por ejemplo, mediante chorro de arena) a fin de aumentar su superficie específica.

El recubrimiento de base 3 se aplica entonces en al menos una capa de espesor de 5 a 50 micras. En el caso de una aplicación en varias capas, cada capa se seca antes de la aplicación de la siguiente.

35 EJEMPLO 4: producción de una capa decorativa 4 sobre la capa de revestimiento de base 3 realizada en el Ejemplo 3.

Se prepara previamente una pasta de pigmento dispersando 37,5 g Bi_2O_3 recubierto y 12,5 g de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ en 50 g de agua.

40 La composición decorativa se compone de la pasta de pigmento diluida con agua y una mezcla de disolventes más pesados, tales como propilenglicol y etilenglicol para controlar el secado de la fórmula. Esta dispersión se espesa a continuación suficientemente con un polielectrolito aniónico (copolímero de ácido metacrílico y éster acrílico) para tener una reología adaptada a una aplicación por tampografía.

45 La composición decorativa así espesada se aplica de forma discontinua en forma de motivos (separados en sección transversal, pero que pueden estar unidos en una vista superior): en al menos una capa 4. En el caso de una aplicación en varias capas, cada capa se seca antes de la aplicación de la siguiente.

EJEMPLO 5: realización de la capa de acabado sobre la capa decorativa producida en el Ejemplo 3 y cocción.

Una capa de acabado 5 se realiza de la misma manera que la capa de revestimiento de base 3, siendo la única diferencia que 5 debe seguir siendo transparente y por lo tanto no comprende pigmentos (opcionalmente escamas incoloras).

La formulación de las partes A y B, el modo de operación y la aplicación son idénticos a los descritos en el Ejemplo 3.

5 Los grupos metilo de la matriz del revestimiento a base de metiltrimetoxisilano confieren a esta capa 5 propiedades antiadherentes. Estas propiedades se pueden mejorar mediante la adición de aceite de silicona como se describe en la Solicitud de Patente Europea EP 2 139 964.

Una vez que se han aplicado y secado todas las capas, el artículo 1 se cuece a 250°C durante 15 minutos.

Por supuesto, la invención no se limita a los ejemplos que se acaban de describir (principalmente utensilios de cocina) y es posible considerar otros tipos de artículos de calentamiento (por ejemplo suelas de planchas, parrillas de barbacoa, etc.) sin salirse del marco de la invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Artículo de calentamiento (1) que comprende un soporte (2) que presenta una superficie (21) destinada a ser calentada en un intervalo de temperatura de uso T_1 entre 50°C y 400°C y una decoración (4) aplicada sobre al menos una parte de dicha superficie (21), presentándose dicha decoración (4) en forma de una capa de revestimiento con al menos un motivo (41, 42) que comprende una composición de pigmento termocrómico con al menos un pigmento semiconductor liposensible termocrómico en caliente,
- 5 caracterizado porque dicha composición de pigmento termocrómico comprende:
- granos de pigmento de material compuesto (43) de estructura núcleo-envoltorio, cuyo diámetro está comprendido entre 20 nm y 25.000 nm y que comprenden cada uno:
- 10 ■ un núcleo (430) que comprende dicho pigmento semiconductor termocrómico, y
- una envoltura (431) sólida, transparente y continua, que está constituida por un material mineral o un material híbrido organo-mineral, y
- al menos un pigmento termoestable,
- 15 y estando dicho artículo (1) también caracterizado porque dicha composición de pigmento termocrómico presenta un cambio de color reversible en una zona de viraje térmico de amplitud como máximo de 40°C, dentro del intervalo de variación de dicha temperatura de uso T_1 .
2. Artículo de calentamiento (1) según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho pigmento semiconductor termocrómico liposensible en caliente se produce en un estado dividido en forma de partículas sólidas, y cada grano del pigmento de material compuesto (43) comprende al menos una partícula de pigmento.
- 20 3. Artículo de calentamiento (1) según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la envoltura (431) de los granos de pigmento de material compuesto presenta un espesor comprendido entre 5 nm y 100 nm.
4. Artículo de calentamiento (1) según la reivindicación 3, caracterizado porque la envoltura (431) de los granos de pigmento de material compuesto tiene un espesor comprendido entre 20 y 50 nm, y preferiblemente del orden de 30 nm.
- 25 5. Artículo de calentamiento (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el envoltorio (431) de los granos de pigmento de material compuesto es un envoltorio mineral constituido por uno o más óxidos metálicos seleccionados de entre los óxidos de los siguientes elementos: Al, Si, Fe, Zr, Ce, Ti, B, Mg, Sn, Mn, Hf, Th, Nb, Ta, Zn, Mo, Ba, Sr, Ni, Sb.
- 30 6. Artículo de calentamiento (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el envoltorio (431) de los granos de pigmento de material compuesto es un envoltorio mineral constituido por uno o más fosfatos o pirofosfatos de Zn, Al, Mg, Ca, Bi, Fe, Cr.
7. Artículo de calentamiento (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el núcleo (430) de los granos de pigmento de material compuesto (43) comprende además al menos un pigmento termoestable en forma líquida o en un estado dividido en forma de partículas sólidas.
- 35 8. Artículo de calentamiento (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la decoración (4) comprende al menos un aglutinante termoestable a por lo menos 300°C.
9. Artículo de calentamiento (1) según la reivindicación 8, caracterizado porque dicha decoración (4) comprende como agente aglutinante un material sol-gel que comprende una matriz de al menos un polialcoxilato metálico y, al menos 5% en peso con relación al peso total del recubrimiento de por lo menos un óxido metálico coloidal disperso en dicha matriz.
- 40 10. Artículo de calentamiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el aglutinante termoestable de la decoración (4) es una resina fluorocarbonada o una mezcla de resinas fluorocarbonadas, sola o mezclada con otras resinas termoestables.
11. Artículo de calentamiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el aglutinante termoestable de la decoración (4) es una resina de silicona o una resina de poliéster de silicona.
- 45 12. Artículo de calentamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la superficie (2) que se va a calentar está recubierta al menos parcialmente por un revestimiento de base (3) continuo o discontinuo, sobre el que se aplica la decoración (4), comprendiendo dicho revestimiento de base (3) al menos un aglutinante termoestable resistente al menos a 200°C.

13. Artículo de calentamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la decoración (4), y la superficie que se va a calentar (2) y/o el recubrimiento de base (3) si es necesario están recubiertos con una capa continua de acabado (5) transparente, que comprende al menos un aglutinante termoestable resistente al menos a 200°C.
- 5 14. Artículo de calentamiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la decoración (4) está libre de aglutinante termoestable.
15. Artículo de calentamiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque el aglutinante termoestable del revestimiento de base (3) y/o la capa de acabado (5) son idénticos y están constituidos por un material sol-gel que comprende una matriz de al menos un polialcoxilato metálico y al menos 5% en peso con respecto al peso total del revestimiento, de al menos un óxido metálico coloidal disperso en dicha matriz.
- 10 16. Artículo de calentamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 15, caracterizado porque la envoltura (431) de los granos de pigmento de material compuesto es una cubierta de sílice.
- 15 17. Artículo de calentamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el pigmento semiconductor termocrómico liposensible en caliente contenido en el núcleo (431) de los granos de pigmento de material compuesto (43) es un óxido metálico.
18. Artículo de calentamiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el pigmento semiconductor termocrómico liposensible en caliente se selecciona de Bi_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 , SC pirocloro $\text{Y}_{1,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{V}_{0,16}\text{O}_{1,84}$, y BiVO_4 .
- 20 19. Artículo de calentamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la mezcla de un pigmento termoestable y de un pigmento semiconductor termocrómico liposensible en caliente en la composición de pigmento termocrómico se selecciona de entre las mezclas $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2)$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{LiCoPO}_4)$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CoAl}_2\text{O}_4)$ ($\text{Y}_{1,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{V}_{0,16}\text{O}_{1,84} + \text{CO}_3(\text{PO}_4)_2$) y $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$.
- 25 20. Artículo de calentamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque comprende al menos dos motivos (41, 42) que comprenden una composición de pigmento, siendo al menos una de dichas composiciones de pigmentos de los dos motivos (41) termocrómica.
21. Artículo calentador de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque dichos motivos (41, 42) presentan:
- a temperatura ambiente una diferencia colorimétrica inicial perceptible a temperatura ambiente, y
 - a una temperatura de uso T_1 comprendida entre 50°C y 400°C un color final sensiblemente idéntico.
- 30 22. Artículo de calentamiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque dichos motivos (41, 42) presentan a temperatura ambiente un color idéntico, y a una temperatura T_1 de uso (4) comprendida entre 50°C y 400°C una diferencia colorimétrica final perceptible para el ojo humano.
- 35 23. Artículo de calentamiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque uno de los motivos (41) comprende una composición de pigmento que presenta un cambio de color reversible alrededor de la temperatura de uso T_1 , mientras que el otro motivo (42) comprende una composición de pigmento que presenta un cambio de color reversible alrededor de una temperatura T_2 superior a la temperatura T_1 de uso al menos 40°C.

