

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 348**

51 Int. Cl.:

B05D 7/14 (2006.01)

B21D 51/22 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

C23C 18/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/FR2014/053476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092332**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14830845 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3083082**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un artículo calefactor provisto de un revestimiento sol-gel**

30 Prioridad:

20.12.2013 FR 1363221

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

06.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERRUX, AURÉLIEN;
DUBANCHET, AURÉLIEN y
RUBIO, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 680 348 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

Procedimiento de fabricación de un artículo calefactor provisto de un revestimiento sol-gel

La presente invención se refiere de manera general a un procedimiento de fabricación de un artículo que comprende un soporte provisto de un revestimiento sol-gel. La presente invención se refiere en particular a un procedimiento que comprende una etapa de embutición realizada después de la aplicación del revestimiento sol-gel sobre el soporte.

El campo considerado es en primer lugar el de los artículos calefactores, y en particular el de los artículos culinarios.

Por artículo calefactor se entiende, en el sentido de la presente invención, un artículo que posee su propio sistema de calefacción o un artículo que es calentado por un sistema exterior y que es apto para transmitir energía calorífica aportada por este sistema a un material o tercer objeto en contacto con dicho artículo o incluso un artículo que está destinado a recibir otro artículo previamente calentado.

Por revestimiento sol-gel se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento sintetizado por vía sol-gel a partir de una solución a base de precursores en fase líquida, que se transforma en un sólido por un conjunto de reacciones químicas (hidrólisis y condensación) a baja temperatura. El revestimiento así obtenido puede ser bien órgano-mineral o bien completamente mineral.

Por revestimiento órgano-mineral se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento cuyo retículo es esencialmente inorgánico, pero que comprende grupos orgánicos, principalmente a causa de los precursores utilizados y a la temperatura de cocción del revestimiento o a causa de la incorporación de cargas orgánicas.

Por revestimiento completamente mineral se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento constituido por un material completamente inorgánico, exento de cualquier grupo orgánico. Dicho revestimiento se puede obtener igualmente por vía sol-gel con una temperatura de cocción de al menos 400°C, o a partir de precursores de tipo tetraetoxisilano (TEOS) con una temperatura de cocción que puede ser inferior a 400°C.

Desde hace algunos años, se recurre cada vez más a los revestimientos sol-gel en lugar de los revestimientos a base de resinas fluorocarbonadas como el politetrafluoroetileno (PTFE), para realizar revestimientos antiadhesivos de artículos culinarios. Pero los revestimientos de tipo sol-gel se aplican siempre sobre artículos con forma, embutidos previamente, pues el retículo inorgánico no se puede deformar sin fisurarse. Esto se traduciría en una baja significativa de la adherencia al sustrato del revestimiento sol-gel, así como a una resistencia menos buena a la penetración de las grasas en el caso de un artículo culinario durante su uso. En el plano industrial, los revestimientos sol-gel se aplican a artículos ya embutidos. Por consiguiente, no pueden ser aplicados por las numerosas técnicas de recubrimiento en plano (serigrafía, rodillo, chorro de tinta, cortina...), y son recubiertos generalmente por pulverización con pistola neumática. Esto da como resultado una pérdida importante de producto durante la pulverización (según la forma de la pieza, la pérdida puede representar entre 30 y 70% de la composición sol-gel aplicada), y un problema de sobrepulverización en la cara opuesta a la cara recubierta que puede ser complicado de manejar.

No es el caso de los revestimientos fluorocarbonados (que presentan una capacidad de deformación, principalmente al estiramiento), que pueden ser deformados y embutidos y por consiguiente ser aplicados sobre soportes planos por procedimientos de recubrimiento en plano, antes de ser tratados térmicamente, y luego embutidos para obtener la forma deseada.

El documento EP 1457266 describe principalmente un procedimiento de revestimiento que aplica un precursor sol-gel de tipo alcóxido metálico.

Para remediar estos inconvenientes, la sociedad solicitante ha puesto a punto un procedimiento en el que se realiza la conformación del artículo por una etapa de embutición de una pieza metálica previamente revestida en al menos una de sus caras por un revestimiento sol-gel, gracias a un tratamiento de precondensación adaptado de la capa sol-gel previamente a la embutición.

Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo culinario, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- a) el suministro de un soporte en forma de una preforma que presenta al menos dos caras opuestas;
- b) la preparación de una composición sol-gel que comprende al menos un precursor sol-gel de tipo alcóxido metálico;
- c) la hidrólisis de dicho precursor sol-gel por introducción de agua y un catalizador ácido o básico, seguida de una reacción de condensación;
- d) la aplicación sobre al menos una de las caras del soporte de al menos una capa de dicha composición sol-gel de espesor comprendido entre 5 y 120 μm , para realizar una capa de revestimiento sol-gel; y luego
- e) el tratamiento térmico de solidificación de dicha capa de revestimiento sol-gel.

Según la invención, el procedimiento comprende además, entre la etapa d) de aplicación de la composición sol-gel y la etapa e) de tratamiento térmico, las dos etapas sucesivas siguientes:

d') la pre-densificación de la preforma así revestida para obtener una capa de revestimiento sol-gel que presenta una dureza al lápiz comprendida en el intervalo 4B a 4H; y luego

5 d'') la embutición de dicha preforma hasta obtener la forma final del artículo culinario, con una cara interior apta para recibir alimentos y una cara exterior destinada a ser colocada sobre una fuente de calor, pudiendo ser la cara embutida bien la cara provista de la capa de revestimiento sol-gel o bien la cara opuesta.

La posibilidad de poder embutir (o la aptitud para la embutición) una preforma revestida de al menos una capa de revestimiento sol-gel, gracias al procedimiento según la invención, aporta numerosas ventajas tanto en el plano industrial como en el plano de posibilidades estéticas conferidas a los artículos culinarios.

10 Así, gracias al procedimiento según la invención, es posible utilizar para la realización de la etapa d) de aplicación de la composición sol-gel, las técnicas de recubrimiento en plano, que permiten por una parte una economía importante de consumo de revestimiento desde un punto de vista industrial, y por otra parte la supresión de los problemas de pulverización fuera del artículo (u "overspray" en inglés).

15 Además, trabajar sobre metal plano antes de la aplicación del revestimiento simplifica las etapas de preparación de la superficie (tratamiento con chorro de arena, desengrasado, decapado químico...).

En el plano estético, es igualmente muy ventajoso proceder al recubrimiento de la composición sol-gel sobre la preforma por las técnicas en plano, pues estas técnicas dan acceso a posibilidades de decoración muy importantes. En efecto, es mucho más fácil crear un decorado sobre discos planos (por flexografía, rodillo, chorro de tinta, o con ayuda de varias capas de serigrafía...), que con la técnica de pulverización (que necesita la utilización de máscaras) o la técnica de inserción del decorado por tampografía sobre el fondo del artículo...).

20 En el procedimiento según la invención, se utiliza como soporte una preforma que presenta al menos dos caras opuestas.

Ventajosamente, se trata de un soporte metálico. El soporte puede ser ventajosamente de aluminio, o de acero, principalmente inoxidable, o de cobre o titanio o una multicapa de los metales antes citados.

Preferiblemente, la preforma, principalmente metálica, puede ser un soporte plano (por ejemplo, en forma de un disco).

30 Ventajosamente, el procedimiento según la invención podrá comprender además, previamente a la etapa d) de aplicación de la composición sol-gel, una etapa a') de tratamiento de la superficie de la cara destinada a ser revestida. Este tratamiento de la superficie puede consistir en un tratamiento químico (principalmente decapado químico) o mecánico (por ejemplo, tratamiento con chorro de arena, cepillado, esmerilado, granallado) o incluso físico (principalmente por vía de plasma), con el fin de crear una rugosidad que sea favorable a la adherencia de la capa de revestimiento sol-gel. El tratamiento de la superficie puede ser además precedido ventajosamente por una operación de desengrasado destinada a limpiar la superficie.

35 La composición sol-gel del procedimiento según la invención se obtiene por hidrólisis del precursor sol-gel añadiendo agua y un catalizador ácido o básico, y luego por la reacción de condensación que conduce a la obtención de la composición sol-gel.

La composición sol-gel del procedimiento según la invención comprende al menos un precursor sol-gel del tipo alcóxido metálico.

40 Se utiliza preferiblemente como precursor un alcóxido metálico que responde a la fórmula general (1):



- designando R un grupo alquilo o fenilo,
- designando R' un grupo alquilo,
- designando M un metal o un no metal elegido entre Si, Zr, Ti, Al, V, Ce o La, y
- estando comprendido n entre 0 y 3.

45 Ventajosamente, el grupo alcoxilo OR' del alcóxido metálico de fórmula (1) es un metoxi o un etoxi.

Preferiblemente, el alcóxido metálico que responde a la fórmula general (1) es un alcóxidosilano, debido a la reactividad elevada de los silanos, su estabilidad de reacción y su bajo coste.

50 Con el fin de mejorar las propiedades de deformación de la (o de las) capa(s) del revestimiento sol-gel, así como su adherencia al sustrato metálico, en un modo de realización de la invención, la composición sol-gel puede comprender además al menos un alcóxido metálico con una función no hidrolizable al nivel del elemento M, por ejemplo, un grupo de tipo alquilo o fenilo.

Según una primera variante de este modo de realización, el grupo alquilo de la función no hidrolizable puede ser un grupo metilo, lo que corresponde al alcoxisilano MTES (metiltrietoxisilano).

Según una segunda variante de este modo de realización, el procedimiento se caracteriza porque la composición sol-gel comprende además al menos un alcóxido metálico que responde a la fórmula general (1):



- designando R' un grupo alquilo,
- designando M un metal o un no metal elegido entre Si, Zr, Ti, Al, V, Ce o La, y
- estando comprendido n entre 0 y 3; y
- representando R una función no hidrolizable, siendo la función no hidrolizable un grupo de tipo fenilo o una cadena de alquilo terminada por un grupo de tipo amino, vinilo, metacrilato, epoxi.

Según esta segunda variante, el grupo alquilo de la función no hidrolizable puede comprender un doble enlace etilénico, una función amina, una función metacrílica o una función epóxido. En dicho modo de realización, el grupo alquilo puede ser elegido ventajosamente entre aminopropilo, metacriloxipropilo, glicidoxipropilo, que corresponde respectivamente a los alcoxisilanos siguientes: APTES (3-amino-propiltrietoxisilano), VTEO (viniltrietoxisilano), MPTES (3-metacriloxipro-piltrietoxisilano), GPTES (3-glicidoxipropiltrietoxisilano).

Otra alternativa para la composición sol-gel puede ser ventajosamente la utilización de un silano con una función fenicada, por ejemplo, un feniltrietoxisilano (respondiendo el silano a la fórmula general (1) en la que R designa un grupo fenilo), que por repulsión estérica ofrecerá una flexibilidad mayor durante la fase de recubrimiento.

Además, con el fin de mejorar la flexibilidad de la capa de revestimiento sol-gel (película seca antes de la cocción) y por consiguiente su aptitud para la deformación en la etapa de recubrimiento, se pueden incorporar ventajosamente a la composición sol-gel del procedimiento de la invención cargas orgánicas o inorgánicas capaces de absorber las tensiones.

Como ejemplos de cargas orgánicas utilizables en el marco del procedimiento según la invención, se pueden citar principalmente polvo de PTFE (por ejemplo el comercializado con la denominación comercial BYK CERAFLOR 998® por la sociedad BYK-Chemie), bolas de silicona (por ejemplo, las comercializadas por SHIN ETSU con la denominación comercial X52 7030), resinas de silicona (por ejemplo la comercializada por la sociedad WACKER bajo las denominaciones comerciales WACKER HK y SILRES® 610), epoxi-siliconas híbridas (Tego Silikonon EF), siliconas fluoradas, polisilsesquioxanos lineales o tridimensionales (principalmente en forma líquida o pulverulenta, por ejemplo los comercializados por SHIN ETSU con las denominaciones comerciales KMP 594, X52 854), polvo de polisulfuro de etileno (PES), polvo de polieterecetona (PEEK), polvo de polisulfuro de fenilo (PPS) o perfluoropropilviniléter (PFA), polvo de hexafluoropropeno (FEP), resinas en polvo de poliuretanos, resinas acrílicas y sus mezclas.

Como ejemplos de cargas inorgánicas utilizables en el marco del procedimiento según la invención, se pueden citar principalmente las cargas inorgánicas de tipo cargas lubricantes, que se presentan preferiblemente en forma de laminillas. Se trata por ejemplo de cargas elegidas entre alúmina, nitrato de boro, sulfuro de molibdeno o grafito.

Una primera composición sol-gel, utilizable en el procedimiento según la invención y destinada a ser aplicada por serigrafía sobre la preforma, podrá comprender ventajosamente una mezcla de metiltrietoxisilano (MTES) y tetraetoxisilano (TEOS) y preferiblemente una mezcla de MTES, TEOS y feniltrietoxisilano como precursores del sol-gel.

Una segunda composición sol-gel, utilizable en el procedimiento según la invención y destinada a ser aplicada por serigrafía sobre la preforma, podrá comprender ventajosamente una mezcla de metiltrietoxisilano (MTES) y tetraetoxisilano (TEOS) como precursores de sol-gel, y alúmina como carga.

Una tercera composición sol-gel, utilizable en el procedimiento según la invención y destinada a ser aplicada por pulverización sobre la preforma, podrá comprender ventajosamente MTES como precursor del sol-gel, alúmina y polvo de PTFE como cargas.

Una vez finalizada la formulación de la composición sol-gel del procedimiento según la invención se aplica, sobre una al menos de las caras del soporte, al menos una capa de dicha composición sol-gel con un espesor comprendido entre 5 y 120 μm (intervalo indicado para una capa de revestimiento húmedo, antes de secado y cocción), para realizar una capa de revestimiento sol-gel.

Esta aplicación se puede realizar por serigrafía, con rodillo, con chorro de tinta, por pulverización o por cortina.

Después de la aplicación de la composición sol-gel sobre al menos una de las caras de la preforma, se realiza una etapa de pre-densificación de la preforma así revestida para llevar la película a una dureza al lápiz comprendida entre 4B y 4H.

Por dureza al lápiz se entiende, en el sentido de la presente invención, la resistencia de los revestimientos o de las lacas a rayaduras superficiales. Esta dureza traduce por tanto de manera indirecta un estado de progreso de la condensación del sol-gel. Esta etapa de pre-densificación de la capa de revestimiento sol-gel puede consistir ventajosamente

samente en una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 20°C y 150°C, y más particularmente en una etapa de secado forzado a una temperatura comprendida entre 90°C y 150°C en un horno de cocción clásico. Preferiblemente, en dicha configuración con secado forzado del procedimiento según la invención, la duración del secado podrá estar comprendida entre 30 segundos y 5 minutos.

5 Pero, para realizar esta etapa de pre-densificación, es igualmente posible utilizar las técnicas siguientes: secado en estufa, secado por radiación ultravioleta, secado por radiación infrarroja, secado por plasma...

Esta etapa de pre-densificación va seguida inmediatamente por la etapa de embutición de dicha preforma que conduce a la obtención de la forma final del artículo culinario, con una cara interior apta para recibir alimentos y una cara exterior destinada a ser colocada sobre una fuente de calor. Con el procedimiento según la invención, es posible embutir la preforma bien del lado de la cara provista de la capa de revestimiento sol-gel o bien del lado de la cara opuesta.

La embutición es un procedimiento de conformación que consiste en transformar una chapa plana en una forma hueca de geometría más o menos compleja. Este procedimiento necesita típicamente una prensa hidráulica o mecánica equipada de un utillaje constituido esencialmente por un troquel 10 y una matriz 11, como se ilustra en la figura 1. En general, se añade un pisador 12 para prevenir el plegamiento de la chapa en la periferia del troquel 10. El material constitutivo de la preforma 2 (en general un metal) experimenta una deformación permanente cuando la chapa es introducida por el troquel 10 en la matriz 11. Se denomina "embutido" 1 el cuerpo hueco con una pared más o menos cilíndrica y un fondo, obtenido por embutición.

Si no hay variación del espesor del flanco al nivel de las paredes del embutido, se habla de embutición sin estiramiento.

Sin embargo, en ciertos casos, se realiza una embutición con estiramiento, lo que presenta la ventaja, para un diámetro de embutido dado, de poder partir de un flanco de diámetro inferior.

Después de la etapa de conformación del artículo, se realiza por último la etapa de cocción final de la capa de revestimiento sol-gel, que finaliza la densificación del retículo. Se procede por tanto a un tratamiento térmico del artículo a una temperatura comprendida entre 150 y 350°C.

La presente invención tiene igualmente por objeto un artículo calefactor susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención.

Como ejemplos de artículos calefactores utilizables según la presente invención, se pueden citar principalmente los artículos culinarios (tales como sartenes para saltear, cacerolas, *wok*, sartenes para hacer crepes, ollas, marmitas, cazuelas...), o las tapas calefactoras y los boles mezcladores calefactores de aparatos de preparación de comida o bebida. Pero la presente invención se puede referir igualmente a otro tipo de superficies y artículos, tales como artículos de mesa como salvamanteles, suelas de una plancha, planchas rizadoras y planchas de pelo, radiadores, toalleros o estufas de leña o placas para barbacoa, cajones para barbacoa o cubas para barbacoa y tapas de calentaplatos.

35 Otras ventajas y particularidades de la presente invención resultarán de la siguiente descripción, dada como ejemplo no limitativo y con referencia a los ejemplos y a las figuras anexas correspondientes:

- la figura 1 represente una vista esquemática en sección de una prensa hidráulica típica en diferentes estados de embutición de una preforma;
- la figura 2 es una ilustración del ensayo de Erichsen utilizado en los ejemplos;
- la figura 3 es una ilustración del ensayo de Swift utilizado en los ejemplos; y
- la figura 4 es una ilustración del ensayo de dureza al lápiz utilizado en los ejemplos.

Los elementos idénticos representados en las figuras 1 a 3 se identifican por referencias numéricas idénticas.

La invención se ilustra con más detalle en los ejemplos siguientes.

En estos ejemplos, salvo indicación contraria, todos los porcentajes y partes se expresan en porcentajes en masa.

45 EJEMPLOS

Productos

Soportes: soportes planos de aluminio

Composiciones:

Composición sol-gel SG1 de color negro (para aplicación por serigrafía) a base de MTES y TEOS.

50 A continuación, se recoge en la tabla 1 siguiente la composición de SG1:

Componentes	Porcentajes en masa
-------------	---------------------

ES 2 680 348 T3

MTES	38,5
TEOS	13,3
Propan-2-ol	1,9
Terpineol	8,5
Sílice coloidal al 40%	22,2
Ácido clorhídrico	0,4
Aditivo humectante	0,9
Aceite de silicona reactivo	0,9
Pigmento negro (óxido de hierro)	7,7
Carga inorgánica: alúmina	0,9
Bolas de acero inoxidable	2,1
Aditivo reológico celulósico (Dow Ethocel STD 20)	2,7
TOTAL	100

Composición sol-gel SG2 de color cobrizo (para aplicación por serigrafía) a base de MTES y TEOS y un silano fenilado.

A continuación, se recoge en la tabla 2 siguiente la composición de SG2:

Componentes	Porcentajes en masa
MTES	35,5
TEOS	10,3
Fenil-silano	5
Propan-2-ol	1,9
Terpineol	8,5
Sílice coloidal al 40%	22,2
Ácido clorhídrico	0,4
Aditivo humectante	0,9
Aceite de silicona reactivo	0,9
Escamas de mica-titanio cobrizas	4,5
Carga inorgánica: alúmina	0,4
Bolas de acero inoxidable	4,4
Aditivo reológico celulósico (Dow Ethocel STD 20)	2,6
TOTAL	100

5

Composición sol-gel SG3 de color cobrizo (para aplicación por serigrafía) a base de MTES y TEOS y cargas poliméricas (para refuerzo físico).

A continuación, se recoge en la tabla 3 siguiente la composición de SG3:

Componentes	Porcentajes en masa
MTES	38,5
TEOS	13,3
Propan-2-ol	1,9
Terpineol	8,5
Sílice coloidal al 40%	22,2
Ácido clorhídrico	0,4
Aditivo humectante	0,9
Aceite de silicona reactivo	0,9
Pigmento negro (óxido de hierro)	7,7
Cargas orgánicas: polisilsesquioxanos	0,5
Carga inorgánica: alúmina	0,4
Bolas de acero inoxidable	2,1
Aditivo reológico celulósico (Dow Ethocel STD 20)	2,7
TOTAL	100

10 Composición sol-gel de acabado SF1 incolora (para aplicación por serigrafía) a base de MTES y TEOS.

ES 2 680 348 T3

A continuación, se recoge en la tabla 4 siguiente la composición de SF1:

Componentes	Porcentajes en masa
MTES	45,5
TEOS	17,1
Propan-2-ol	1,9
Terpineol	8,5
Sílice coloidal al 40%	22,2
Ácido clorhídrico	0,4
Aditivo humectante	0,9
Aceite de silicona reactivo	0,9
Aditivo reológico celulósico (Dow Ethocel STD 20)	2,6
TOTAL	100

Composición sol-gel SG4 (para aplicación por pulverización) a base de MTES únicamente.

A continuación, se recoge en la tabla 5 siguiente la composición de SG4:

Componentes	Solución	Porcentajes en masa
Sílice coloidal al 30% en agua	A	27
Agua destilada	A	7
Isopropanol	A	5
Butilglicol	A	3
Pigmente negro FA1220	A	12
Alúmina	A	8,3
Tensioactivo fluorado	A	2
PTFE en polvo	A	3
MTES	B	32,2
Ácido fórmico	B	0,5
TOTAL		100

5

Composición sol-gel de acabado SF2 incolora (para aplicación por pulverización) a base de MTES únicamente.

A continuación, se recoge en la tabla 6 siguiente la composición de SF2:

Componentes	Solución	Porcentajes en masa
Sílice coloidal al 30% en agua	A	27,5
Agua destilada	A	10
Isopropanol	A	5
Butilglicol	A	9
MTES	B	35,1
TEOS	B	13
Ácido fórmico	B	0,4
TOTAL		100

10 Ensayos

Ensayo de Erichsen:

Este ensayo consiste en embutir plaquetas 2 de aluminio bloqueadas entre un pisador 12 y una matriz 11 sobre un troquel 10 terminado en un casquete esférico, como se ilustra en la figura 2.

15 El ensayo de Erichsen utilizado en el marco de la presente invención consiste en realizar ensayos con diferentes alturas de penetración (H) del troquel 10. Al finalizar cada ensayo, se evalúa el comportamiento del revestimiento sol-gel.

La altura máxima de penetración es variable en función del espesor (a) del flanco de aluminio pues no se debe producir estricción del metal.

ES 2 680 348 T3

Para los ensayos de la presente invención, se han evaluado revestimientos sol-gel para las alturas de Erichsen siguientes: 3, 5, 7 y 9 mm, siempre sobre las mismas plaquetas de aluminio (matiz 3003 recocido, espesor 2,4 mm) previamente tratadas con chorro de arena y desengrasadas.

Ensayo de Swift:

- 5 Este ensayo consiste en embutir una copa cilíndrica en un paso. Generalmente, el diámetro del troquel 10 es 33 mm y la presión del pisador 12 se ajusta para evitar la formación de pliegues durante la deformación de la chapa 2, como se ilustra en la figura 3.

El diámetro de la matriz 11 es variable según el espesor (a) del flanco y la tasa de estiramiento deseada, como se indica en la tabla 7 siguiente:

% de estiramiento	Diámetro de la matriz en mm
0	$33 + 2a$
5	$33 + 2 \times 0,95a$
10	$33 + 2 \times 0,90a$
15	$33 + 2 \times 0,85a$

- 10 El ensayo de Swift consiste en evaluar el comportamiento del revestimiento sol-gel después de la embutición de plaquetas de aluminio con ayuda de un dispositivo ilustrado en la figura 3 según las condiciones siguientes: 0%, 5% y 10% de estiramiento. Se utiliza el mismo tipo de plaquetas de aluminio que para el ensayo de Erichsen.

Dureza al lápiz según la norma ISO 15184 (Wolf Wilburn):

- 15 El objetivo pretendido por este ensayo destructivo de dureza normalizada es determinar la resistencia del revestimiento sol-gel a las rayaduras superficiales. Este ensayo proporciona una medida rápida que permite validar que están adaptadas las condiciones seleccionadas (par tiempo-temperatura).

- 20 En el marco de la presente invención, este ensayo se ha adaptado y utilizado para cuantificar la dureza de la superficie de la capa de revestimiento sol-gel inmediatamente después de la etapa de pre-densificación d') y antes de la operación de embutición d'').

Esta cuantificación de la dureza se correlaciona con el estado físico del revestimiento después de la densificación (observación macro y microscópica). La cuantificación de la dureza después de la pre-densificación permite eliminar múltiples técnicas de pre-densificación posibles en el marco de la presente invención (secado en estufa, UV, IR, plasma e incluso secado prolongado a temperatura ambiente).

- 25 El principio del ensayo es aplicar sobre la superficie de ensayo, por medio de un lápiz de dureza dada (véase a continuación) que está dispuesto en un aparato móvil (como se ilustra en la figura 4), una presión fija de 7,5 N y un ángulo fijo de 45 grados.

- 30 La superficie del revestimiento sobre la que se analiza la dureza debe ser lisa. Se comienza el primer ensayo con ayuda de un lápiz de grado medio, por ejemplo, 2H, y luego se examina el revestimiento (en términos de penetración y destrucción). Si el revestimiento analizado está intacto después del primer ensayo, es preciso volver a comenzar el ensayo con un lápiz de dureza superior según la escala indicada a continuación.

Es necesario repetir el ensayo utilizando diferentes minas, hasta que se encuentren dos lápices de durezas próximas límites: uno que destruye el revestimiento y el otro que no lo destruye.

- 35 El resultado recogido en la tabla de los resultados siguientes es el que raya la superficie analizada. La dureza de un lápiz se evalúa según la escala siguiente:

9H mina muy dura (o seca)

8H

7H

6H

- 40 5H mina dura

4H

3H

2H

H

- 45 F

HB mina de dureza media

- B
- 2B
- 3B
- 4B
- 5 5B
- 6B
- 7B
- 8B
- 9B mina muy blanda (o grasa)

10 **Ejemplo 1:**

Preparación y aplicación por serigrafía de una capa de composición sol-gel SG1, SG2 o SG3, sobre la que se aplica de manera opcional una capa de acabado incolora SF1.

Las composiciones sol-gel SG1, SG2, SG3 y SF1 se preparan como sigue:

- 15 • se hacen reaccionar los silanos con agua, ácido y sílice coloidal con el fin de obtener el aglutinante del revestimiento sol-gel serigrafiable según la invención (la reacción es bastante rápida (de algunos minutos a 1 hora en función de la cantidad de composición que se desee producir));
- después de estabilización y enfriamiento del aglutinante sol-gel así formado, se añaden progresivamente los pigmentos y cargas, con dispersión;
- y luego, se incorporan los diferentes aditivos y tensioactivos;
- 20 • después de algunas horas de reposo, la pasta está lista para ser serografiada;
- la pasta se puede conservar en refrigerador o a temperatura ambiente con el fin de garantizar una estabilidad reológica máxima de varios días, incluso varias semanas.

25 El revestimiento se aplica por serigrafía en al menos una capa de espesor de 2 a 40 micrómetros. Se pueden aplicar varias capas sucesivamente sobre una de las caras de la plaqueta de aluminio, con un secado opcional entre cada capa.

Opcionalmente se puede aplicar una capa de la composición de acabado sol-gel translúcida SF1 sobre la o las capas de la composición de revestimiento sol-gel SG1, SG2 o SG3 coloreadas descritas anteriormente.

Igualmente, se puede incorporar de manera opcional una decoración funcional o no funcional entre la capa sol-gel coloreada SG1, SG2 o SG3 y la capa de acabado SF1.

30 Para realizar la adición de esta decoración entre las capas, se podrá aplicar sobre la primera capa coloreada del revestimiento sol-gel una decoración que se presenta en forma de al menos una capa discontinua que comprende al menos una sustancia química ópticamente no transparente.

35 Como sustancias químicas ópticamente no transparentes utilizables en la capa de decoración según la invención, se pueden citar pigmentos termoestables, pigmentos termocromos, escamas y sus mezclas. Las pastas de decoración se pueden formular con aglutinantes de tipo alcoxisilanos (se hablará entonces de pasta de decoración sol-gel), aglutinantes de tipo resinas de siliconas, poliésteres, silicona-poliésteres, acrílicas o incluso sin aglutinante particular.

El o las capas de decoración se pueden aplicar por ejemplo por tampografía, pulverización, serigrafía, rodillo o por chorro de tinta.

Ejemplo 2:

40 **Preparación y aplicación por serigrafía de una capa de composición sol-gel SG4, sobre la que se aplica opcionalmente una capa de acabado incolora SF2.**

Las composiciones sol-gel SG4 y SF2 se preparan como sigue:

- 45 • se prepara la solución A introduciendo sucesivamente la carga coloidal (alúmina o sílice), agua, un alcohol (destinado a mejorar la compatibilidad de las partes A y B) y el o los pigmentos o cargas en un mezclador planetario con el fin de obtener la dispersión del pigmento y una pasta homogénea;
- se prepara por separado la solución B mezclando el o los silanos con ácido orgánico (ácido acético, ácido fórmico...) o la base (sosa, potasa...) con el fin de limitar la reactividad del silano. El contenido de ácido o base está comprendido entre 0,1 y 10% en peso de la mezcla. Un contenido elevado es ventajoso si se quiere aumentar la vida útil de la mezcla;
- 50 • las dos soluciones A y B se pueden conservar más de 6 meses en esta forma separada;

- a continuación se reúnen en un mezclador las soluciones A y B para crear una mezcla íntima y permitir la reacción de hidrólisis. La operación de mezclado puede ser en sí misma rápida, pero es necesario dejar madurar esta mezcla al menos 12 horas antes de su aplicación al soporte. La vida útil de la mezcla es de al menos 48 horas.

5 El revestimiento se aplica en al menos una capa de espesor de 2 a 40 micrómetros por pulverización sobre una de las caras de la plaqueta de aluminio. Se pueden aplicar sucesivamente varias capas, con un secado opcional entre cada capa.

10 Opcionalmente, se puede aplicar una capa de la composición de acabado sol-gel translúcida SF2 sobre la o las capas de la composición de revestimiento sol-gel SG4 coloreadas antes descritas. Igualmente, de manera opcional se puede incorporar una decoración funcional o no funcional entre la capa sol-gel coloreada SG4 y la capa de acabado SF2, de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo 3:

Realización de los ensayos sobre los revestimientos sol-geles de los ejemplos 1 y 2.

15 Las propiedades de los diferentes revestimientos obtenidos por realización de los ensayos de cada uno de los revestimientos sol-gel de los ejemplos 1 (aplicados por serigrafía) y 2 (aplicados por pulverización) se recapitulan en la tabla 8 siguiente.

Según dichos ensayos, se estima que el intervalo de dureza al lápiz para una operación de embutición es realizable en el intervalo 4B a 4H, y preferiblemente entre 2B y 2H.

20 Estos resultados demuestran que controlando las condiciones de pre-densificación (previas a la embutición) del revestimiento sol-gel, se llega a resultados muy interesantes en términos de capacidad de embutición. Además, se observa que incluso es posible mejorar la deformabilidad de nuestro sistema añadiendo cargas flexibles, que desempeñarán el papel de absorbentes de las tensiones. También es posible obtener revestimientos de tipo sol-geles embuticionables, que presentan por tanto todas las ventajas industriales y decorativas antes citadas.

Tabla 8

Ejemplo de formulación	Condiciones de secado	Dureza al lápiz	Erichsen 3 mm	Erichsen 5 mm	Erichsen 7 mm	Erichsen 9 mm	Estiramiento de Swift al 0%	Estiramiento de Swift al 5%	Estiramiento de Swift al 10%	Estiramiento de Swift al 15%
SG1	Ninguna (algunos segundos a temperatura ambiente)	8B	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro				
SG1	160°C 3 minutos	6H	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro				
SG1	120°C 10 minutos	5H	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro				
SG1	120°C 2 minutos	4H	OK	OK	Fisuras micro	Exfoliación macro	Fisuras micro	Exfoliación macro	Exfoliación macro	Exfoliación macro
SG2	120°C 2 minutos	2H	OK	OK	OK	Fisuras micro	OK	Fisuras micro	Fisuras micro	Exfoliación macro
SG3	30 minutos a temperatura ambiente	3B	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Fisuras micro	Fisuras micro
SG3	120°C 2 minutos	2B	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Fisuras micro	Fisuras micro
SG3 + SF1	120°C 2 minutos	HB	OK	OK	OK	Fisuras micro	OK	Fisuras micro	Fisuras micro	Exfoliación macro
SG4	120°C 2 minutos	H	OK	OK	OK	OK	OK	Rvmt OK	Fisuras micro	Fisuras micro
SG4 + SF2	120°C 2 minutos	4B	OK	OK	OK	Fisuras micro	OK	Fisuras micro	Fisuras micro	Exfoliación macro

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un artículo culinario calefactor, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 5 a) una etapa de suministro de un soporte en forma de una preforma que presenta al menos dos caras opuestas;
- b) una etapa de preparación de una composición sol-gel que comprende al menos un precursor sol-gel de tipo alcóxido metálico;
- 10 c) una etapa de hidrólisis de dicho precursor sol-gel por introducción de agua y de un catalizador ácido o básico, seguida de una reacción de condensación;
- d) una etapa de aplicación sobre al menos una de las caras del soporte de al menos una capa de dicha composición sol-gel de espesor comprendido entre 5 y 120 μm , para realizar una capa de revestimiento sol-gel; y luego
- 15 e) una etapa de tratamiento térmico de solidificación de dicha capa de revestimiento sol-gel; caracterizándose dicho procedimiento porque comprende además, entre la etapa d) de aplicación de la composición sol-gel sobre al menos una de las caras de la preforma y la etapa e) de tratamiento térmico de solidificación, las dos etapas sucesivas siguientes:

d') una etapa de pre-densificación de la preforma así revestida para obtener una capa de revestimiento sol-gel que presenta una dureza al lápiz comprendida en el intervalo 4B a 4H; y luego

- 20 d'') una etapa de embutición de dicha preforma hasta obtener la forma final del artículo culinario calefactor, con una cara interior apta para recibir alimentos y una cara exterior destinada a ser colocada sobre una fuente de calor.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de pre-densificación es una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 20°C y 150°C.

- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el precursor sol-gel de la composición sol-gel responde a la fórmula general (1):



- 30 • designando R un grupo alquilo o fenilo,
 • designando R' un grupo alquilo,
 • designando M un metal o un no metal elegido entre Si, Zr, Ti, Al, V, Ce o La, y
 • estando comprendido n entre 0 y 3.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el precursor sol-gel de fórmula general (1) es un alcóxido silano.

5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en el que la composición sol-gel comprende además al menos un alcóxido metálico con una función no hidrolizable.

- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la función no hidrolizable es un grupo de tipo alquilo o fenilo.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el grupo alquilo de la función no hidrolizable o el grupo alquilo R de la fórmula (1) comprende un doble enlace etilénico, una función amina o una función epóxido.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el grupo alquilo es un grupo metilo.

- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el grupo alquilo es un grupo elegido entre aminopropilo, metacriloxipropilo y glicidoxipropilo.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición sol-gel comprende además al menos una carga orgánica o inorgánica.

- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha carga es una carga orgánica polimérica elegida entre polvo de PTFE, bolas de silicona, resina de silicona, polisilsesquioxanos lineales o tridimensionales, polvo de polisulfuro de etileno (PES), polvo de polieteretercetona (PEEK), polvo de polisulfuro de fenilo (PPS) o perfluoropropilviniléter (PFA), polvo de poliuretano y sus mezclas.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha carga es una carga inorgánica de tipo carga lubricante, que se presenta preferiblemente en forma de laminillas.

- 50 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha carga inorgánica es nitrato de boro, sulfuro de molibdeno o grafito.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte es un soporte metálico de aluminio, o de acero, principalmente inoxidable, o de cobre o de titanio o una multicapa de los metales antes citados.

- 55 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la preforma es un soporte plano.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la etapa de aplicación de la composición sol-gel sobre una de las caras de la preforma se realiza por serigrafía, por rodillo, por chorro de tinta, por pulverización o por cortina.

5 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico de solidificación e) es una cocción realizada a una temperatura comprendida entre 150°C y 350°C.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además, previamente a la etapa d) de aplicación de la composición sol-gel sobre una al menos de las caras de la preforma, una etapa a') de tratamiento de la superficie de la cara destinada a ser revestida.

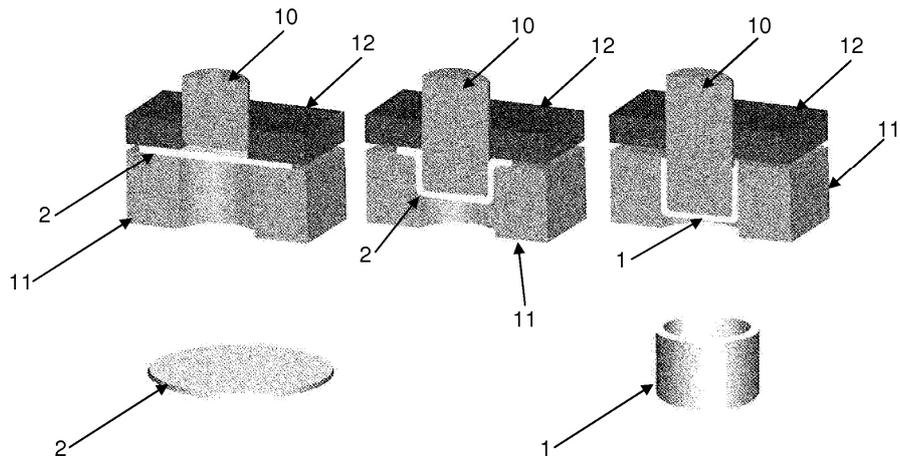


FIGURA 1

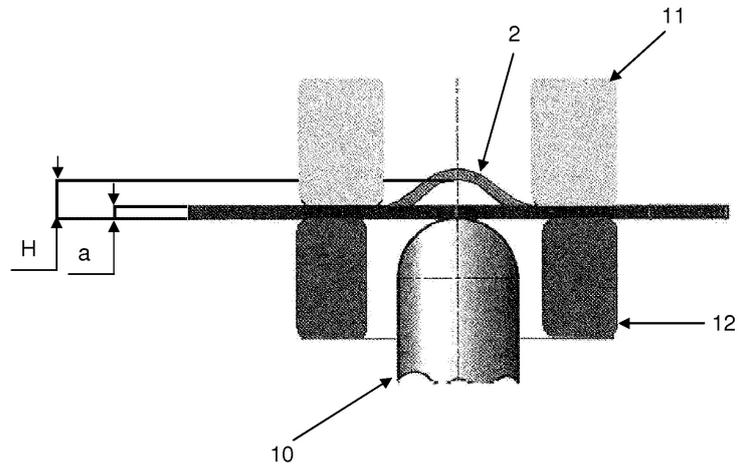


FIGURA 2

