

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 539**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

C09D 7/65 (2008.01)

A47J 36/02 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2012 PCT/FR2012/050715**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136924**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2012 E 12717432 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2694601**

54 Título: **Revestimiento de sol-gel que comprende una carga fluorada y artículo culinario provisto de un tal revestimiento**

30 Prioridad:

08.04.2011 FR 1153094

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

01.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERRUX, AURÉLIEN y
BARCIKOWSKI, GAËLLE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 539 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimiento de sol-gel que comprende una carga fluorada y artículo culinario provisto de un tal revestimiento

5 La presente invención se refiere, de una manera general, a un revestimiento de sol-gel que incorpora una carga fluorada, así como un artículo culinario provisto de un tal revestimiento. La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento para aplicar dicho revestimiento sobre un soporte.

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

10 Por revestimiento órgano-mineral se entenderá, en el sentido de la presente invención, un revestimiento cuya red es esencialmente inorgánica, pero que comprende agrupaciones orgánicas, principalmente en razón de la naturaleza de los precursores utilizados y de la temperatura de cocción del revestimiento.

15 Por revestimiento totalmente mineral se entenderá, en el sentido de la presente invención, un revestimiento constituido por un material totalmente inorgánico, exento de cualquier agrupación orgánica. Un tal revestimiento puede ser igualmente obtenido por vía de sol-gel con una temperatura de cocción de al menos 400°C, o a partir de precursores de cocción del tipo de tetraetoxisilano (TEOS) con una temperatura de cocción que puede ser inferior a 400°C.

20 En el campo de los revestimientos de sol-gel, se conocen particularmente los obtenidos a partir de alcóxidos metálicos a base de silicio (silanos) o los basados en aluminio (aluminatos). Estos revestimientos tienen actualmente un desarrollo importante en el campo de los artículos culinarios y, en particular, en calidad de revestimientos anti-adhesivos que recubren la superficie interior de cocción.

25 Además de una utilización de estos revestimientos a modo de revestimientos anti-adhesivos, los revestimientos de tipo sol-gel pueden ser utilizados igualmente para recubrir la superficie exterior de artículos culinarios. En efecto, los revestimientos de sol-gel, y en particular los desarrollados por vía alcalina, presentan una dureza elevada, que los hace particularmente aptos para una utilización como revestimiento exterior de artículos culinarios.

Sin embargo, esta dureza resulta un inconveniente principal cuando se utilizan placas de cocción de vitro-cerámica, ya que el rozamiento del revestimiento de sol-gel sobre la placa es entonces un rozamiento del tipo de vidrio sobre vidrio, que conduce a la aparición de ralladuras muy perjudiciales no solo para la estética sino también, y sobre todo, para el buen funcionamiento de la placa de cocción.

30 Además, los revestimientos de sol-gel presentan el inconveniente de ser muy sensibles al manchado, siendo este causado por la difusión de los alimentos en la capa de revestimiento de sol-gel debido a su porosidad.

Por porosidad del revestimiento de sol-gel se entenderá, en el sentido de la presente invención, tanto la porosidad inicial del revestimiento de sol-gel, como la micro-porosidad creada por las micro-ralladuras, que agravan el fenómeno de manchado, como se ilustra en la figura 1.

35 La presente invención tiene por tanto como objetivo proteger un artículo culinario evitando, o al menos reduciendo, la aparición de ralladuras, al tiempo que se mantiene un aspecto decorativo esencialmente exento de manchas.

40 La solicitud internacional WO 2004/076570 A1 describe un revestimiento de sol-gel basado en un precursor de sol-gel que comprende partículas de polímero fluorado, tal como el politetrafluoroetileno, estabilizadas con un copolímero de polisiloxano-polioxialquileño. La estabilización de las partículas fluoradas permite una mejor repartición de las partículas en el revestimiento y permite así obtener revestimientos anti-adhesivos resistentes a las ralladuras. La solicitud DE 101 59 288 A1, describe un revestimiento de sol-gel que comprende una matriz formada a partir de un polialcoxilato metálico y una carga de partículas de resina fluorada. Estos revestimientos permiten obtener superficies resistentes al calor, a los productos químicos y a las ralladuras y pueden ser aplicados sobre artículos culinarios.

45 Una solución conocida para limitar, incluso para evitar, la aparición de manchas en un revestimiento de sol-gel consiste en introducir silanos fluorados. Así, la solicitud de patente americana US 2008/0213601 describe un revestimiento de sol-gel que comprende una fluoro-resina modificada por un silano mediante ionización.

50 Ahora bien, aparte del coste elevado de tales compuestos, es conocido por la persona experta en la técnica que estos compuestos deben comprender, para ser eficaces, una cadena perfluorada suficientemente larga para conferir propiedades anti-manchado al revestimiento. En general, la cadena perfluorada comprende más de seis átomos de carbono, lo que hace que, en caso de degradación, es susceptible de encontrarse en el ambiente, y ello durante un periodo de tiempo bastante largo. Por otra parte, la utilización de un silano fluorado disminuye la dureza del sol-gel final, lo que limita en la práctica su resistencia a la abrasión sin aportar efecto lubricante. Además, el silano fluorado no aporta ningún efecto lubricante, contrariamente a la cera de PTFE.

La introducción de PTFE bajo la forma de polvo en un revestimiento de sol-gel es otra posibilidad de disminuir la sensibilidad a las manchas. Sin embargo, es extremadamente difícil mojar el polvo de PTFE, lo que hace casi imposible su incorporación en una composición de sol-gel.

5 Para superar estos problemas de aparición de ralladuras y de manchas en un revestimiento de sol-gel, la solicitante ha puesto a punto un revestimiento de sol-gel que comprende una carga fluorada en la forma de partículas de resina fluoro-carbonada (principalmente de PTFE, envueltas por una cera de polietileno y por un poliéter fluorado). La adición de esta carga fluorada permite no solamente mejorar la resistencia al manchado, sino también, de manera sorprendente, la dureza del revestimiento de sol-gel. Los artículos revestidos de este modo presentan una mejor sensibilidad al deslizamiento, lo que permite reducir el rozamiento y el riesgo de dañar el fondo del artículo durante su contacto con placas de inducción o vitro-cerámicas. Por otra parte, las partículas de PTFE están envueltas por un polímero de peso molecular elevado (cera de polietileno o poliéter fluorado), que no es susceptible de degradarse y por lo tanto de acumularse en el ambiente.

10 Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un revestimiento de sol-gel que se presenta bajo la forma de una película continua de un material que comprende una matriz formada a partir de al menos un polialcoxilato metálico, caracterizado porque comprende al menos una carga fluorada bajo la forma de partículas de resina fluoro-carbonadas envueltas por una cera de polietileno y/o por un poliéter fluorado.

Ventajosamente, el revestimiento de sol-gel según la invención presenta un espesor de al menos 1 μm , y de preferencia comprendido entre 1 y 50 μm . Por debajo de 1 mm, la dureza del revestimiento es menor y por encima de 50 mm se observa un aumento de la porosidad.

20 Las partículas de carga fluorada según la presente invención tienen la particularidad de dispersarse fácilmente en un medio hidro-alcohólico, contrariamente a un polvo de PTFE usual (como los comercializados bajo la denominación comercial Dyneon 9207® por la empresa 3M). Aquellas mejoran el deslizamiento de la superficie, mejoran la resistencia a la ralladura y tienen un efecto perlante y lipófilo, de ahí los comportamientos de limpieza optimizados.

25 En calidad de resinas fluoro-carbonadas, utilizables en las partículas de carga fluorada según la invención, se pueden citar principalmente el politetrafluoroetileno (PTFE), el copolímero de tetrafluoroetileno y de perfluoropropilviniléter (PFA), y el copolímero de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP), el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), el MVA (copolímero de TFE/PMVE), el terpolímero TFE/PMVE/FAVE, el ETFE y sus mezclas.

30 La resina fluoro-carbonada preferida utilizada en las partículas de carga fluorada según la invención es el politetrafluoroetileno (PTFE).

Ventajosamente, la matriz del revestimiento de sol-gel según la invención está formada a partir de polialcoxilato metálico elegido entre los polialcoxilanos, los aluminatos, los circonatos, las matrices mixtas de polialcoxilano y de circonato.

35 Ventajosamente, el material de sol-gel del revestimiento según la invención comprende además al menos una carga pigmentaria y/o reforzadora, que es de preferencia de tamaño micrométrico o sub-micrométrico, de preferencia comprendida entre 0,1 y 50 μm con el fin de no rebasar la superficie del revestimiento de sol-gel a riesgo de tener una superficie abrasiva.

40 En calidad de cargas pigmentarias utilizables según la invención, se pueden citar principalmente la mica revestida o no, el dióxido de titanio, los óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso (espinelas), los aluminos-silicatos, los óxidos de hierro, el negro de carbono, el rojo de piraleno, las lentejuelas metálicas, los pigmentos interferenciales, los pigmentos termocromos, los pigmentos magnéticos o magnetizables.

En calidad de cargas reforzadoras utilizables según la invención, se pueden citar principalmente la alúmina, la circona y la sílice.

45 La presente invención se refiere igualmente a un artículo culinario que comprende un soporte en el que al menos una de sus caras principales está revestida con un revestimiento según la invención.

Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un artículo culinario que comprende un soporte que presenta una cara interior que puede recibir alimentos y una cara exterior destinada a estar dispuesta hacia la fuente de calor, caracterizado porque la menos una de dichas caras interior y exterior está revestida de un revestimiento de sol-gel según la invención a modo de revestimiento decorativo y/o de protección.

50 De preferencia, la cara exterior de dicho artículo está revestida con el revestimiento de sol-gel según la invención.

El soporte está realizado ventajosamente de un material elegido entre los metales, el vidrio, las cerámicas y las materias plásticas.

Según un primer modo de realización ventajoso de la presente invención, el soporte es un soporte mono-capa de

aluminio o de aleación de aluminio, de fundición de aluminio, de acero inoxidable, de fundición de acero o de cobre.

De acuerdo con un segundo modo de realización ventajoso de la presente invención, el soporte o un soporte de múltiples capas comprende desde el exterior hacia el interior las capas siguientes: acero inoxidable ferrítico/aluminio/acero inoxidable austenítico, o incluso acero inoxidable/aluminio/cobre/aluminio/acero inoxidable austenítico, o incluso un soporte de aluminio de fundición, o un soporte de aluminio o aleaciones de aluminio duplicado de un fondo exterior de acero inoxidable.

La presente invención tiene todavía por objeto un procedimiento para aplicar sobre una de las caras de un soporte al menos un revestimiento tal como se ha definido según la invención, caracterizado porque comprende:

- a) una etapa de proporcionar un soporte que presenta al menos dos caras principales opuestas;
- 10 b) una etapa de preparación de una composición acuosa que comprende al menos un precursor de sol-gel del tipo de alcóxido metálico;
- c) una etapa de electrolisis del citado precursor de sol-gel por introducción de agua y de un catalizador ácido o básico, seguida de una reacción de condensación que engendra la formación de un alcohol para obtener una composición de sol-gel;
- 15 d) una etapa de añadir a la citada composición de sol-gel al menos un disolvente orgánico ligero a modo de diluyente y de al menos un disolvente orgánico pesado a modo de agente humectante;
- e) una etapa de añadir a dicha composición de sol-gel modificada al menos una carga florada bajo la forma de partículas de resina fluoro-carbonada envueltas por una cera de polietileno o un poliéter fluorado, para obtener una composición de sol-gel modificada y fluorada;
- 20 f) aplicar sobre una de las caras del soporte al menos una capa de la composición de sol-gel modificada y fluorada, cuyo espesor está de preferencia comprendido entre 1 y 50 μm en un estado húmedo; después
- g) cocer la citada capa a una temperatura comprendida entre 200°C y 420°C.

Se utiliza de preferencia, en calidad de precursor, un alcóxido metálico elegido del grupo constituido por:

- 25 - los precursores que responden a la fórmula general $M_1(\text{OR}_1)_n$,
- los precursores que responden a la fórmula general $M_2(\text{OR}_2)_{(n-1)}\text{R}_2'$, y
- los precursores que responden a la fórmula general $M_3(\text{OR}_3)_{(n-2)}\text{R}_3'^2$,

designando R_1 , R_2 , R_3 ó R_3' una agrupación alquilo,

designando R_2' una agrupación alquilo o fenilo,

30 siendo n un número entero correspondiente a la valencia máxima de los metales M_1 , M_2 ó M_3 ,

designando M_1 , M_2 ó M_3 un metal elegido entre Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, V, Nb, Hf, Mg ó Ln.

Ventajosamente, el alcóxido metálico de la composición de sol-gel es un alcoxisilano.

En calidad de alcoxisilanos utilizables en la solución de composición de sol-gel del procedimiento de la invención, se pueden citar principalmente el metiltrimetoxisilano (MTMS), el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltriethoxisilano (MTES), el diemildimetoxisilano y sus mezclas.

De manera preferida, se utilizarán los alcoxisilanos MTES y TEOS, porque estos presentan la ventaja de no contener agrupaciones metoxi. En efecto, la hidrólisis de los metoxi conduce a la formación de metanol en la formulación de sol-gel, lo que, teniendo en cuenta su clasificación tóxica, necesita precauciones suplementarias durante la aplicación. Al contrario, la hidrólisis de las agrupaciones etoxi no genera más que el etanol, que posee una clasificación más favorable y por tanto prescripciones de utilizaciones menos limitativas para el revestimiento de sol-gel.

En lo que concierne a la etapa e) de adición a la composición de sol-gel de disolventes orgánicos específicos (ligero en calidad de diluyente y pesado en calidad de agente humectante), estos tienen un efecto beneficioso para una aplicación por pulverización (co-disolvente para proyección/secado y formación de capas), pero también para formar quelato la reacción de condensación.

Por disolvente orgánico ligero se entenderá, en el sentido de la presente invención, un disolvente cuyo punto de ebullición es igual o inferior a 110°C.

Como disolventes orgánicos utilizables en el procedimiento según la invención, se pueden citar particularmente el metanol y el isopropanol.

Por disolvente orgánico pesado se entenderá, en el sentido de la presente invención, un disolvente cuyo punto de ebullición es superior a 160°C.

- 5 En calidad de disolventes orgánicos pesados utilizables en el procedimiento de la presente invención, se pueden citar particularmente los glicoles y sus derivados (por ejemplo el butilglicol y el etilén-glicol-butil-éter o EGBE), el terpineol y el texanol (nombre químico: monoisobutirato de 2, 2, 4-trimetilpentano-1, 3-diol).

La carga fluorada y el soporte utilizados en el procedimiento según la invención son tales como se han definido anteriormente.

- 10 Por ejemplo, el soporte presenta ventajosamente la forma final del artículo culinario, con una cara interior apta para recibir alimentos y una cara exterior destinada a estar dispuesta del lado de una fuente de calor.

Ventajosamente, la etapa e) de añadir la carga fluorada a la composición de sol-gel modificada, obtenida como resultado de la etapa d), es realizada por trituración o por dispersión.

- 15 Por trituración se entenderá, en el sentido de la presente invención, la mezcladura del aditivo con el aglutinante en un triturador de bolas. El interés de un tal procedimiento es por aglutinar íntimamente el aglutinante de sol-gel a su aditivo fluorado mediante la energía producida por el rozamiento de las bolas del triturador.

Por dispersión se entenderá, en el sentido de la presente invención, la mezcladura del aditivo con el aglutinante en fase acuosa.

- 20 Ventajosamente, la aplicación de la composición de sol-gel modificada y fluorada sobre una de las caras principales del soporte es realizada por pulverización, ya sea en una sola capa o en múltiples capas (particularmente por aplicación de húmedo sobre húmedo, o sobre galleta (capa secada y capa cocida). Pero la aplicación puede ser igualmente realizada por serigrafía.

- 25 Finalmente, en lo que concierne a la etapa g) de cocción, la temperatura de cocción está comprendida entre 200°C y 420°C. Esta temperatura de cocción debe ser igual o inferior a 420°C para no desnaturalizar y/o descomponer la carga fluorada.

De preferencia, el procedimiento según la invención comprende además una etapa de añadir al menos una carga pigmentaria que es realizada simultáneamente a la adición de la citada carga fluorada.

Otras ventajas y particularidades de la presente invención se desprenderán de la descripción que sigue, dada a modo de ejemplo no limitativo y hecha con referencia a las figuras adjuntas:

- 30 - la figura 1 representa un revestimiento de sol-gel de la técnica anterior manchado de acuerdo con el ensayo FAN según la norma NF 92-032;
- 35 - la figura 2 representa una vista esquemática en sección de una porción de artículo culinario que comprende un soporte una de cuyas caras principales (cara exterior) está revestida de un revestimiento de sol-gel, estando este artículo de acuerdo con la técnica anterior en la medida en que este revestimiento está exento de carga fluorada,
- 40 - la figura 3 representa una vista esquemática en sección de una porción de artículo culinario que comprende un soporte una de cuyas caras principales (la cara exterior) está revestida también con un revestimiento de sol-gel, estando este artículo de acuerdo con la invención en la medida en que este revestimiento comprende al menos carga fluorada bajo la forma de partículas de resina fluorocarbonada envueltas por una cera de polietileno,
- 45 - la figura 4 representa los resultados comparativos obtenidos en el ensayo de anti-ralladura para un revestimiento de sol-gel de la técnica anterior (sin carga fluorada) y dos revestimientos de sol-gel según la invención (con carga fluorada),
- la figura 5 representa los resultados comparativos obtenidos en el ensayo de capacidad de hidrofobia para un revestimiento de sol-gel de la técnica anterior (sin carga fluorada) y dos revestimientos de sol-gel según la invención (con carga fluorada).

La figura 1 ha sido comentada en la parte de introducción de la presente solicitud.

Los elementos idénticos representados en las figuras 2 y 3 están identificados por las mismas referencias numéricas.

- 50 En estas figuras se ha representado solamente la porción del soporte 3 del artículo, cuya cara exterior está revestida

por una capa de revestimiento de sol-gel. Se trata en particular de un soporte de capas múltiples que comprende, desde el exterior hacia el interior, una capa de acero inoxidable ferrítico / una capa de aluminio / una capa de acero inoxidable austenítico, estando la cara exterior del soporte 3, de acero inoxidable ferrítico 300, revestida con un revestimiento 2 de sol-gel.

5 En el modo de realización de acuerdo con la presente invención, ilustrado por la figura 3, el revestimiento de sol-gel comprende al menos una carga fluorada en forma de partículas 20 de resina fluoro-carbonada, envueltas por una cera de polietileno, pudiendo estas partículas presentarse principalmente en la forma de bolas esféricas, de plaquetas o de aglomerados (usualmente designados en inglés por el término « clusters »).

10 En el modo de realización de acuerdo con la técnica anterior ilustrado en la figura 1, el revestimiento de sol-gel está exento de ella.

La invención es ilustrada con más detalle en los ejemplos siguientes.

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

Ejemplos

15 Productos

Soportes

- soportes de varias capas 3 que comprenden
 - una primera capa (que constituye la cara exterior) de acero inoxidable 300, cuyo espesor varía de 0,1 a 2 mm,
 - una segunda capa intermedia 301 de aluminio 4006, cuyo espesor varía de 1 a 4 mm, y
 - una tercera capa interior (que constituye la cara interior) de acero inoxidable 316, cuyo espesor varía de 0,1 a 2 mm igualmente.

20

Cargas y pigmentos

- carga pigmentaria en la forma de mica con una envoltura de óxido de hierro III comercializada bajo la denominación comercial Iriodin® 4504 Lava Red por la empresa MERCK,
- carga fluorada en la forma de partículas micronizadas de PTFE envueltas de cera de polietileno, comercializada con la denominación comercial BYK CERAFLOUR 998® por la empresa BYK-Chemie.

25

Disolventes

- disolvente ligero: isopropanol,
- disolvente pesado: butilglicol

30

Ensayos

Evaluación de la resistencia a la ralladura (usualmente designada por los términos ingleses « scratch test »).

Se evalúa la resistencia a la ralladura aplicando sobre el soporte revestido una fuerza por medio de un punzón de diamante, cuya altura es de 50 µm y se mide la fuerza necesaria (en N) para obtener una exfoliación del revestimiento.

35

Evaluación de la capacidad de humectación (o la hidrofobicidad del revestimiento).

Se mide el ángulo de contacto de una gota de agua sobre el revestimiento con un goniómetro del tipo Digidrop de GBX.

Ejemplo 1: revestimiento de sol-gel con carga fluorada

40 Se aplica por pulverización, sobre la cara exterior del soporte de varias capas, previamente desengrasado y tratado con chorro de arena, una composición de sol-gel 2, cuyos diferentes constituyentes, con sus cantidades respectivas, están indicados en la tabla 1 que sigue. Se obtiene una capa de revestimiento de sol-gel no cocida 2.

Tabla 1: Composición química de la composición sol-gel 2

Componentes	Porcentaje en peso (%)
Composición de sol-gel « filtrado »	30 a 50%
Isopropanol (diluyente)	30 a 50%
Butilglicol (agente humectante)	0 a 10%
Carga pigmentaria	0 a 10%
Carga fluorada	≤ que 10%

La composición de sol-gel « filtrada » se obtiene como sigue:

- se parte de una composición de sol-gel inicial basada en un precursor del tipo alcóxido metálico tal como se definió anteriormente (de preferencia el MTES y el TEOS);
- 5 • este alcóxido metálico es a continuación hidrolizado en un reactor en presencia de agua y un catalizador ácido o básico (de preferencia un hidróxido de metales alcalinos o alcalino-térreos) y hay formación de alcohol por una reacción de condensación;
- 10 • una filtración de la composición de sol-gel así obtenida puede ser necesaria si se han formado granos (por ejemplo generación de aglomerados formados in situ durante la hidrólisis de condensación de los precursores alcóxidos metálicos, particularmente si la misma es realizada por vía alcalina) durante la reacción de hidrólisis de condensación;
- 15 • se añade a la composición de sol-gel filtrada el isopropanol en calidad de diluyente y el butilglicol en calidad de agente de humectación con e fin de evitar un auto-secado durante las fases de pulverización, pero también para facilitar el humedecimiento del revestimiento sobre los substratos metálicos; se obtiene una composición de sol-gel modificada;
- en una última etapa se añaden las cargas pigmentaria y fluorada.

Se procede de preferencia, previamente a la etapa de cocción, a una etapa de secado (o secado previo) por infrarrojos durante un periodo de tiempo del orden de algunos segundos; esta etapa de secado previo no es indispensable, ya que se observa un auto-secado del revestimiento de sol-gel una vez aplicado, pero esta etapa es preferible en la media en que permite evitar una polución de la superficie por el polvo principalmente.

A continuación se procede a la etapa de cocción en un horno de convección usual en atmósfera inerte u oxidante, durante un periodo de tiempo que va de 30 a 350 minutos y a una temperatura comprendida entre 200°C y 420°C (temperatura máxima de 420°C con el fin de evitar la degradación del PTFE), lo que conduce a la solidificación completa del revestimiento de sol-gel 2.

25 El soporte revestido por la capa de sol-gel 2 así obtenida corresponde al ilustrado en la figura 3.

Una variante posible puede consistir en no introducir carga pigmentaria en la composición de sol-gel, de manera que el revestimiento de sol-gel así obtenido es un barniz incoloro que, además del efecto anti-ralladura, presenta un efecto anti-huella (« *finger-print* », en inglés) y facilidad de limpieza, particularmente sobre una superficie de acero inoxidable. Una cocción en horno de atmósfera inerte o controlada es entonces necesaria con el fin de evitar la formación de óxido de cromo en la interfaz de metal-sol gel.

Ejemplo 2 comparativo: revestimiento de sol-gel exento de carga fluorada

Al igual que en el ejemplo 1, se aplica por pulverización, sobre la cara exterior del soporte de varias capas, previamente desengrasado y tratado con chorro de arena, una composición de sol-gel 2' que se diferencia de la composición de sol-gel 2 del ejemplo 1 (detallada en la tabla 1) únicamente por la ausencia de carga fluorada. La composición 2 se detalla en la tabla 2 que sigue:

Tabla 2: composición química de la composición de sol-gel 2'

Componentes	Porcentaje en peso (%)
Composición de sol-gel « filtrada »	30 a 50%
Disolvente ligero para dilución	30 a 50%

Disolvente pesado	0 a 10%
Carga pigmentaria	0 a 10%

La composición de sol-gel « filtrada » se obtiene de la misma manera que en el ejemplo 1.

5 Después de la aplicación de la composición de sol-gel 2', una etapa de secado por infrarrojos durante un periodo de tiempo del orden de algunos segundos, seguida por una etapa de cocción en un horno de convección usual en atmósfera inerte u oxidante, durante un periodo de tiempo que va de 30 a 350 minutos y a una temperatura comprendida entre 200°C y 420°C (temperatura máxima de 420°C con el fin de evitar la degradación del PTFE), conducen a la solidificación completa del revestimiento de sol-gel 2.

El soporte revestido de la capa de sol-gel 2 así obtenido corresponde al ilustrado en la figura 2.

Ejemplo 3: resultados de los ensayos de anti-ralladura y de hidrofobicidad/humectabilidad

10 Los soportes revestidos de los ejemplos 1 y 2 (ilustrados respectivamente en las figuras 2 y 3) son sometidos a ensayos de capacidad hidrófoba y anti-ralladura anteriormente indicados en la presente solicitud.

Los resultados obtenidos a la terminación de los diferentes ensayos están ilustrados en las figuras 3 y 4.

15 Estas figuras muestran que la presencia de la carga fluorada en el revestimiento de sol-gel permite mejorar de manera significativa los comportamientos físico-químicos del revestimiento de sol-gel en términos de capacidad hidrófoba y comportamientos de anti-ralladuras.

20 En particular, los resultados obtenidos en el ensayo de capacidad hidrófoba muestran un cambio de comportamiento en el revestimiento de sol-gel vinculado a la presencia de una carga fluorada de acuerdo con la presente invención. En efecto, cuando no existe carga fluorada, el ángulo de contacto medido es de 48,6°, mientras que la presencia creciente de CERAFLOUR en el revestimiento conduce a un aumento significativo del ángulo de contacto: este es del orden de 49,4° para el 0,25% en peso de CERAFLOUR en el revestimiento y del orden de 51° para el 0,5% en peso de CERAFLOUR.

25 Por otra parte, los resultados obtenidos en el ensayo de anti-ralladura muestran igualmente un cambio de comportamiento en el revestimiento de sol-gel vinculado a la presencia de una carga fluorada de acuerdo con la presente invención. En efecto, cuando no existe carga fluorada, la fuerza necesaria para una exfoliación del revestimiento es de 3,5 N, y del orden de 3,9 N para el 0,5% en peso de CERAFLOUR.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Revestimiento (2) de sol-gel que se presenta en forma de una película continua de un material que comprende una matriz formada a partir de al menos un polialcoxilato metálico, caracterizado porque comprende al menos una carga fluorada en la forma de partículas de resina fluoro-carbonada envueltas por una cera de polietileno o un poliéster fluorado.
2. Revestimiento (2) según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina fluoro-carbonada es el politetrafluoroetileno (PTFE).
3. Revestimiento (2) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el polialcoxilato metálico es un polialcoxisilano.
- 10 4. Revestimiento (2) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de sol-gel comprende además al menos una carga pigmentaria y/o reforzadora.
5. Revestimiento (2) según la reivindicación 4, caracterizado porque la citada carga pigmentaria y/o reforzadora presenta un tamaño micrométrico o sub-micrónico.
- 15 6. Revestimiento (2) según la reivindicación 4 ó la 5, caracterizado porque la carga pigmentaria es elegida entre la mica, envuelta o no, el dióxido de titanio, los óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso (espinelas), los aluminosilicatos, los óxidos de hierro, el negro de carbono, el rojo de piraleno, las lentejuelas metálicas, los pigmentos interferenciales, los pigmentos termo-cromos, los pigmentos magnéticos o magnetizables.
7. Revestimiento (2) según la reivindicación 4 ó la 5, caracterizado porque la o las cargas reforzadoras son elegidas entre la alúmina, la circonita y la sílice.
- 20 8. Artículo culinario (1) que comprende un soporte (3) que presenta una cara interior (31) que puede recibir alimentos y una cara exterior (32) destinada a estar dispuesta hacia la fuente de calor, caracterizado porque la al menos una de dichas caras interior (31) y exterior (32) está revestida de un revestimiento (2) decorativo y/o de protección que es tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 25 9. Artículo (1) según la reivindicación 8, caracterizado porque la citada cara exterior (32) está revestida de dicho revestimiento (2) decorativo y/o de protección.
10. Artículo (1) según la reivindicación 8 ó la 9, caracterizado porque el soporte (3) es de un material elegido entre los metales, el vidrio, las cerámicas y las materias plásticas.
- 30 11. Artículo culinario (1) según la reivindicación 10, caracterizado porque el soporte (3) es un soporte mono-capa de aluminio o de aleación de aluminio, de fundición de aluminio, de acero inoxidable, de fundición de acero o de cobre, o un soporte de varias capas que comprende, desde el exterior hacia el interior, las capas siguientes: acero inoxidable ferrítico/aluminio/acero inoxidable austenítico, o incluso acero inoxidable/aluminio/cobre/aluminio/acero inoxidable austenítico, o incluso un casquete de aluminio de fundición, de aluminio o aleaciones de aluminio duplicadas de un fondo exterior de acero inoxidable.
- 35 12. Procedimiento para aplicar sobre una de las caras de un soporte al menos un revestimiento tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- a) una etapa de proporcionar un soporte (3) que presente al menos dos caras opuestas (31, 32);
- b) una etapa de preparación de una composición acuosa que comprende al menos un precursor de sol-gel del tipo de alcóxido metálico;
- 40 c) una etapa de hidrólisis del citado precursor de sol-gel por introducción de agua o de un catalizador ácido o básico, seguida de una reacción de condensación que engendra la formación de un alcohol para obtener una composición de sol-gel;
- d) una etapa de añadir a la citada composición de sol-gel al menos un disolvente orgánico ligero en calidad de diluyente y al menos un disolvente orgánico pesado como agente humectante, para obtener una composición de sol-gel modificada;
- 45 e) una etapa de añadir a la citada composición de sol-gel modificada al menos una carga fluorada en la forma de partículas de resina fluoro-carbonada envueltas por una cera de polietileno o de un poliéster fluorado, para obtener una composición de sol-gel modificada y fluorada;
- f) aplicación sobre una de las caras (31, 32) del soporte (3) de al menos una capa de la composición de sol-gel modificada y fluorada; a continuación
- 50 g) cocción de la citada capa a una temperatura comprendida 200°C y 420°C.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la etapa e) de adición de la carga fluorada es realizada por trituración o dispersión.
14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó la 13, caracterizado porque la aplicación de la composición de sol-gel modificada y fluorada se realiza por pulverización.
- 5 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque comprende además una etapa de adición de al menos una carga pigmentaria que es realizada simultáneamente con la adición de la citada carga fluorada.
- 10 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque el soporte (3) presenta la forma final del artículo culinario, que comprende una cara interior (31) apta para recibir alimentos y una cara exterior (32) destinada a estar dispuesta del lado de una fuente de calor.

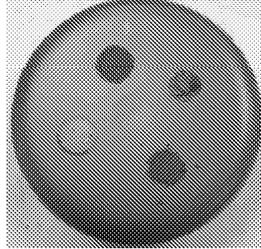


Figura 1

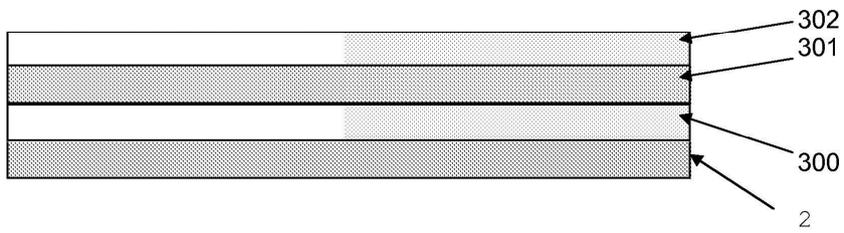


Figura 2

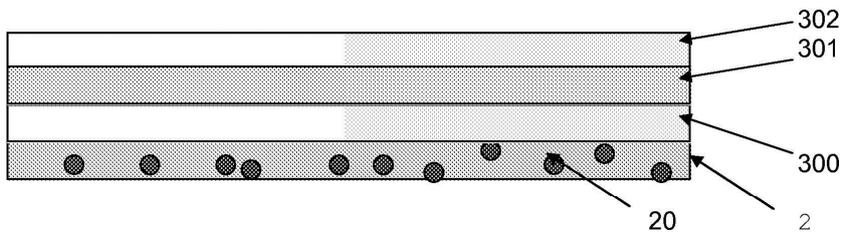


Figura 3

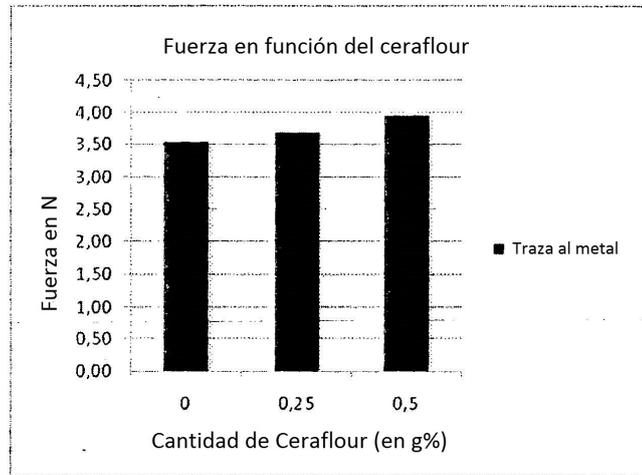


Figura 4

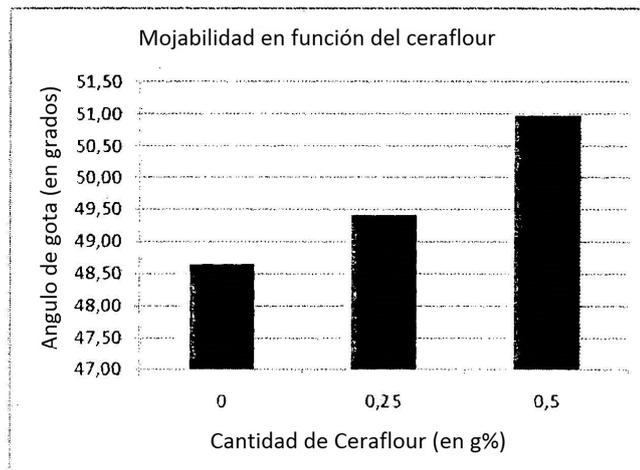


Figura 5