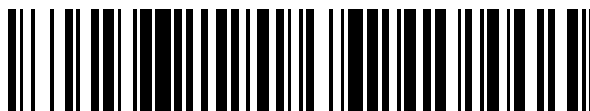


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 703**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 18/12</b>	(2006.01)	<b>G01K 11/12</b>	(2006.01)
<b>C03C 1/00</b>	(2006.01)	<b>B05D 7/14</b>	(2006.01)
<b>C09D 183/04</b>	(2006.01)		
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/5419</b>	(2006.01)		
<b>A47J 37/10</b>	(2006.01)		
<b>A47J 36/02</b>	(2006.01)		
<b>B05D 5/08</b>	(2006.01)		
<b>B05D 5/06</b>	(2006.01)		
<b>C09D 5/26</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011** **E 11174922 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2412846**

54 Título: **Artículo que comprende un revestimiento de sol-gel provisto de una decoración funcional y procedimiento de fabricación de tal artículo**

30 Prioridad:

**26.07.2010 FR 1056092**

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

**28.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LE BRIS, STÉPHANIE;**  
**DUBANCHET, AURÉLIEN;**  
**JOUTANG, ISABELLE y**  
**PERILLON, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 728 703 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 que comprende un revestimiento de sol-gel provisto de una decoración funcional y procedimiento de fabricación de tal artículo

5 La presente invención se refiere de manera general a artículos que comprenden una superficie recubierta por un revestimiento de sol-gel provisto de una decoración funcional. La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de tales artículos.

Los artículos de los que trata la presente invención pueden ser particularmente artículos culinarios, tales como sartenes, cacerolas, salteadoras, parrillas de barbacoa, suelas de plancha o, también, planchas de alisar el pelo.

10 Por decoración funcional, se entiende, en el sentido de la presente invención, una decoración que permite guiar al usuario del artículo en su utilización.

Por revestimiento de sol-gel, se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento sintetizado por vía de 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 organomineral, o completamente mineral.

15 Por revestimiento organomineral, se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento cuya red es esencialmente inorgánica, pero que comprende agrupaciones orgánicas, particularmente debido a los precursores utilizados y la temperatura de cocción del revestimiento.

20 Por revestimiento completamente mineral, se entiende, en el sentido de la presente invención, un revestimiento constituido por un material completamente inorgánico, exento de cualquier agrupación orgánica. Tal revestimiento se puede obtener igualmente por vía de 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.

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 a base de aluminio (aluminatos).

25 Estos revestimientos tienen actualmente un desarrollo importante en el campo de los artículos culinarios y, en particular, a título de revestimientos antiadherentes que recubren la superficie interna de cocción.

30 Estos revestimientos antiadherentes, que se sintetizan por vía de sol-gel a partir de precursores de tipo polialcoxilato metálico, tienen una red híbrida, generalmente de sílice con agrupaciones alquilo injertadas. Con relación a los revestimientos tradicionales antiadherentes para artículos culinarios a base de politetrafluoroetileno (PTFE), este tipo de revestimiento obtenido por vía de sol-gel presenta, como principal ventaja, una resistencia muy buena a las temperaturas superiores a 300°C.

Una formulación de este tipo de revestimiento se describe en la solicitud internacional WO 2008/010639. Se trata en particular de un revestimiento formado por vía de sol-gel a partir de una composición a base de silano, aplicándose este revestimiento sobre un sustrato de aluminio anodizado, destinado a servir de artículo culinario.

35 Por otro lado, la firma solicitante ha desarrollado también un revestimiento de este tipo destinado a artículos culinarios. Así, las solicitudes internacional WO 2008/142327 y europea EP 2 139 964, que pertenecen a la firma solicitante, describen un revestimiento formado por vía de sol-gel a partir de una composición a base de al menos un alcóxido metálico y de un óxido metálico coloidal, en la que se añade una cantidad muy reducida de aceite de silicona. El revestimiento así formado, no solamente es resistente a altas temperaturas, sino igualmente es apto para soportar una pasada de varios minutos por la llama de un mechero Bunsen (cuya temperatura es superior a 600°C) y recuperar a continuación rápidamente su carácter hidrófobo.

40

45 Las solicitudes de patente internacional WO 2007/104258 y europea EP 1 835 002, que pertenecen a la sociedad CERASOL HONG KONG LDT, especializada en la búsqueda y el desarrollo de revestimientos cerámicos para aplicaciones domésticas e industriales, describen la formulación y el procedimiento de fabricación de un revestimiento antiadherente que tiene una resistencia a la abrasión, una dureza y una resistencia al desgaste mejoradas con relación a un revestimiento PTFE. Se trata de un revestimiento bicapa constituido por una principal compuesta por sílice coloidal, de organoalcóxidos con, finalmente, un polidimetilsiloxano (PDMS), y una capa de acabado transparente compuesta por sílice coloidal de organoalcóxidos, incluyendo un fluoroalcóxido para aportar la antiadherencia y, finalmente, un PDMS.

50 Por último, la solicitud de patente CN 101502378 describe de manera detallada la formulación de un revestimiento para artículos culinarios que permite reducir, incluso suprimir, la oxidación de los aceites comestibles. Se trata de un revestimiento formado por vía de sol-gel a partir de una composición a base de metiltrietoxisilano (MTMS) o de metiltrietoxisilano (MTES) y de una dispersión de alúmina coloidal, cargada con diferentes cargas inorgánicas, incluyendo un polvo de nanoplatina que permite detener el mecanismo de oxidación de los aceites.

Ninguno de estos revestimientos de tipo sol-gel conocidos de la técnica anterior está provisto de un indicador funcional, es decir, un indicador que permite acompañar y guiar al usuario del artículo sobre el que está dispuesto el revestimiento en cuestión.

5 La presente invención tiene por objetivo proponer al consumidor un artículo que comprende un revestimiento sintetizado por vía de sol-gel, dotado de una decoración funcional que permite guiarle en su utilización.

Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un artículo, que comprende un soporte, comprendiendo dos caras opuestas, y un revestimiento de sol-gel que recubre al menos una de las caras de dicho soporte, presentándose dicho revestimiento de sol-gel en forma de una película continua de un material que comprende una matriz formada a partir de al menos un polialcoxilato metálico y al menos el 5% en peso con relación al peso total del revestimiento de al menos un óxido metálico coloidal dispersado en dicha matriz. Dicho revestimiento de sol-gel está  
10 revestido con una decoración funcional que se presenta en forma de al menos una capa discontinua que comprende al menos una sustancia química ópticamente no transparente, y cuya composición se elige en el grupo de las composiciones de decoración exentas de aglutinante termoestable. La decoración funcional está recubierta por una capa continua de acabado transparente, que comprende, a título de aglutinante, un material de sol-gel que  
15 comprende una matriz formada a partir de al menos un polialcoxilato metálico y al menos el 5% en peso con relación al peso total del revestimiento de al menos un óxido metálico coloidal dispersado en la matriz.

La capa de acabado transparente sirve para proteger la decoración de la abrasión (permitiendo al mismo tiempo una visibilidad de la decoración subyacente) y confiere al conjunto del revestimiento (es decir, el revestimiento de sol-gel, la decoración y la capa de acabado) sus propiedades antiadherentes.

20 En el ámbito de la presente invención, el indicador funcional es un elemento diferenciador, activo o pasivo, que presenta un color y/o un brillo diferentes al revestimiento de sol-gel, al menos a una temperatura dada.

En el caso de un indicador funcional pasivo, esta (o estas) diferencia(s) es (son) termoestable(s) (es decir, no cambian cuando cambia la temperatura del artículo), lo que puede consistir, por ejemplo, en una graduación o, también, una marca que permite guiar visualmente al usuario para situar los alimentos en el centro del artículo (en el caso de un artículo culinario).  
25

En el caso de un indicador funcional activo, esta (o estas) diferencia(s) es (son) termocrómica(s) (es decir, cambian cuando cambia la temperatura del artículo), lo que puede indicar por lo tanto al usuario del artículo la temperatura alcanzada por el revestimiento durante la utilización. Así, un indicador funcional termocrómico presenta un interés en el caso de un artículo culinario, en el que es necesario un buen control de la temperatura durante la cocción de alimentos por razones sanitarias y gustativas (por ejemplo, para asar ligeramente un bistec sobre una parrilla o en una sartén), y para limitar los sobrecalentamientos puntuales que hacen más frágil el revestimiento del artículo culinario. En el caso de un alisador de pelo, un indicador funcional termocrómico permite que el usuario conozca la temperatura de uso óptima del alisador. Por último, en el caso de una plancha, un indicador funcional termocrómico permite evitar, por ejemplo, cualquier riesgo de quemadura con la suela caliente (particularmente cuando la plancha ha alcanzado su temperatura de funcionamiento y se apaga el piloto luminoso del termostato).  
30  
35

A título de sustancias químicas ópticamente no transparentes utilizables en la capa de decoración según la invención, se pueden citar así los pigmentos termoestables, los pigmentos termocrómicos, las laminillas, y sus mezclas.

40 Un indicador funcional pasivo, en el sentido de la presente invención, no comprenderá nada más que pigmentos o laminillas termoestables, a título de sustancias químicas ópticamente no transparentes.

En cambio, un indicador funcional activo, en el sentido de la presente invención, comprenderá necesariamente, a título de sustancias químicas ópticamente no transparentes, una composición pigmentaria termocrómica, con al menos un pigmento termocrómico, que es preferiblemente semiconductor (SC).

Preferiblemente, la decoración puede comprender al menos dos capas discontinuas parcialmente superpuestas.

45 Según un modo de realización de la invención, la superficie interior del soporte está recubierta, al menos parcialmente, por una decoración discontinua que comprende una pluralidad de patrones, que se reparten en dos categorías:

- patrones que comprenden un pigmento termocrómico que se oscurece con la subida de temperatura (por ejemplo, el óxido férrico), y
- 50 ▪ patrones que comprenden un pigmento termocrómico que se aclara con la temperatura (por ejemplo, una mezcla pigmentaria constituida por rojo de perileno y por un pigmento negro de grado alimenticio, tal como el FA1120 de FERRO).

Según otro modo de realización de la invención, esta composición pigmentaria termocrómica podrá comprender:

- granos pigmentarios compuestos que tienen estructura de envoltura de núcleo, cuyo diámetro está comprendido entre 20 nm y 25.000 nm y comprendiendo cada uno:
  - un núcleo, que comprende un pigmento SC termocrómico liposensible al calor (es decir, susceptible de degradarse al calor en contacto con un aceite o una grasa), y
- 5     ▪ una envoltura sólida, transparente y continua, que está constituida por un material mineral (que es preferiblemente una cubierta de sílice) o un material híbrido organomineral, y
  - de manera opcional, al menos un pigmento termoestable, que se encuentra en el interior o en el exterior de los granos pigmentarios compuestos, siendo el pigmento termoestable tal como se ha definido anteriormente.
- 10    A título de polialcoxilato metálico utilizable como ejemplo de aglutinante en el revestimiento, así como en la capa de acabado, se pueden citar particularmente los polialcoxisilanos, los aluminatos, los titanatos, los zirconatos, los vanadatos, los boratos y sus mezclas.
- 15    A título de óxido metálico coloidal utilizable en el revestimiento, así como en la capa de acabado, se pueden citar particularmente la sílice, la alúmina, el óxido de cerio, el óxido de cinc, el óxido de vanadio y el óxido de zirconio. Los óxidos metálicos coloidales preferidos son la sílice y la alúmina.
- 20    En la decoración según la invención, al estar exenta de aglutinante termoestable, la adición de aditivos de formulación puede resultar necesaria para adaptar las propiedades de la composición al procedimiento de aplicación. Así, para las aplicaciones por serigrafía o tampografía, la presencia de al menos un espesante es necesaria en la composición de la o las capas de la decoración, pudiendo este espesante ser de naturaleza orgánica (base uretano, base acrílico, base celulosa, etc.) o inorgánica (sílice pirogenada, Laponite®, etc.). Son posibles otros modos de aplicación de la decoración, particularmente por pulverización, de cortina, con rodillo, de temple, con brocha, por chorro de tinta, etc. La compatibilidad de una decoración sin aglutinante con la o las capas adyacentes (en este caso, la capa de revestimiento de sol-gel y, llegado el caso, la capa de acabado) es perfecta: ausencia de problemas de humectabilidad durante la aplicación de la capa superficial sobre la decoración y ausencia de problemas de división de las capas después de la cocción. Además, la composición de una capa de decoración sin aglutinante es fácilmente adaptable a diferentes procedimientos de aplicación, a la vez que permanece estable en el tiempo.
- 25    Se pueden prever diferentes tipos de artículos conformes a la invención, de diferentes formas y realizados en diferentes materiales.
- 30    Así, el soporte puede ser de un material elegido entre los metales, la madera, el vidrio, los materiales cerámicos y los materiales plásticos.
- 35    Preferiblemente, el soporte será un soporte metálico de aluminio anodizado, o no, o de aluminio pulido, cepillado o tratado con microesferillas, lijado, tratado químicamente o de acero inoxidable pulido, cepillado o tratado con microesferillas, o de fundición, o de cobre martillado o pulido.
- 40    En lo que se refiere a la forma, el soporte debe presentar la forma final del artículo, porque no se puede embutir después de depositar el revestimiento de sol-gel.
- 45    En el campo culinario, se pueden prever por otro lado diferentes formas de soporte y, particularmente, de artículos culinarios como tales, destinados, o no, a la cocción de alimentos, con:
  - una primera de las caras opuestas, que es una cara interior cóncava destinada a estar dispuesta en el lado de los alimentos susceptibles de ser introducidos en el artículo, y
  - una segunda de las caras opuestas, que es una cara exterior convexa destinada a estar dispuesta en el lado de una fuente de calor.
- 50    A título de ejemplos no limitativos de artículos culinarios conformes a la presente invención, se citarán particularmente los artículos culinarios tales como las cacerolas y las sartenes, los *woks* y las salteadoras, las planchas para hacer crepes, las parrillas, los moldes y placas para repostería, las placas y parrillas de barbacoa.
- 55    Se pueden prever igualmente otros tipos de soporte que no están limitados al campo culinario exclusivamente. Así, se pueden prever igualmente, a título de artículos conformes a la invención, artículos electrodomésticos o, también, componentes de materia plástica para el automóvil o la fabricación de frascos.
- 60    La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo según la invención, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
  - a) el suministro de un soporte metálico de forma que comprende dos caras opuestas, luego,

b) la realización de un revestimiento de sol-gel sobre al menos una de las caras de dicho soporte, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- b1) la preparación de una composición de sol-gel SG que comprende al menos un óxido metálico coloidal y al menos un precursor de tipo alcóxido metálico;

5           • b2) la aplicación, sobre toda o parte de al menos una de las caras de dicho soporte, de al menos una capa de la composición de sol-gel SG que tiene un espesor comprendido por al menos 5  $\mu\text{m}$ ; luego,

d) la cocción del artículo para obtener un revestimiento de sol-gel de al menos 1  $\mu\text{m}$  de espesor,

estando dicho procedimiento caracterizado por que comprende además, previamente a la etapa d) de cocción, una etapa c) de realización de una decoración funcional, que comprende la aplicación, sobre al menos una parte del revestimiento de sol-gel, de al menos una capa de una composición de decoración, que comprende al menos una sustancia química ópticamente no transparente para formar una decoración, presentando dicha composición de decoración una viscosidad mínima de 1,5 Pa.s medida a temperatura ambiente y para una velocidad de cizallamiento entre 1 y 1.000  $\text{s}^{-1}$ .

La medición de la viscosidad se puede hacer con la ayuda de un viscosímetro (por ejemplo, el comercializado por la sociedad BROOKFIELD) o de un reómetro (por ejemplo, el comercializado por la sociedad GEMINI).

La cocción de las capas de revestimiento de sol-gel y de acabado se realiza por lo tanto simultáneamente.

El alcóxido metálico es tal como se ha definido anteriormente. Se trata preferiblemente de un óxido metálico coloidal elegido entre la sílice coloidal y/o la alúmina coloidal.

Se utiliza preferiblemente, a título de precursor, un alcóxido metálico elegido en el grupo constituido por:

- 20 - 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  $M_3(\text{OR}_3)_{(n-2)}\text{R}_3'^2$ , con:

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  o  $\text{R}_3'$  designando una agrupación alquilo,

$\text{R}_2'$  designando una agrupación alquilo o fenilo,

25 n siendo un número entero correspondiente a la valencia máxima de los metales  $M_1$ ,  $M_2$  o  $M_3$ ,

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

Ventajosamente, el alcóxido metálico de la solución SG es un alcoxisilano.

A título de alcoxisilanos utilizables en la solución SG del procedimiento de la invención, se pueden citar particularmente el metiltrimetoxisilano (MTMS), el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltrietoxisilano (MTES), el dimetildimetoxisilano, y sus mezclas.

De manera preferida, se utilizarán los alcoxisilanos MTES y TEOS, porque 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, que, teniendo en cuenta su clasificación tóxica, necesita precauciones suplementarias durante la aplicación. Al contrario, la hidrólisis de las agrupaciones etoxi no genera nada más que etanol que posee una clasificación más favorable y, por lo tanto, prescripciones de utilización menos limitativas para el revestimiento de sol-gel.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención puede comprender además, entre la etapa c) de realización de la decoración funcional y la d) de cocción del artículo, una etapa c') de aplicación, sobre dicha decoración, de una capa continua de acabado transparente, que comprende:

- 40 - la preparación de una composición de sol-gel SG' transparente, que comprende al menos un alcóxido metálico coloidal y al menos un precursor de tipo óxido metálico; luego,
- la aplicación, sobre la decoración y las partes del revestimiento de sol-gel no recubiertas finalmente por la decoración, de al menos una capa de la composición de sol-gel SG' que tiene un espesor de al menos 1  $\mu\text{m}$  en el estado húmedo.

Ventajosamente, la decoración puede comprender, a título de espesante, un polielectrolito aniónico a razón del 2% al 20% en peso con relación al peso total de la decoración.

La invención se ilustra con más detalle en los ejemplos siguientes. En los ejemplos, salvo indicación en contra, todos los porcentajes y partes se expresan en peso.

## EJEMPLOS

Productos

Capa de decoración funcional

Pigmentos termoestables

- 5
  - dióxido de titanio (color blanco) (grado RN56 de la casa Kronos)
  - aluminosilicato de sodio polisulfurado de color azul ultramar (grado CM13 de la casa Holliday Pigments)
  - o cualquier otro pigmento resistente a una temperatura igual o superior a 200°C

Pigmentos termocrómicos

- Óxido férrico  $Fe_2O_3$ , comercializado por la sociedad Bayer con la denominación Bayferrox
- 10
  - Rojo de perileno, asociado a un pigmento negro termoestable de grado alimenticio (FA1220 de Ferro)

Laminillas: laminillas Iriodin 100 de la casa Merck

Espesante: copolímero de ácido metacrílico y de éster acrílico

disolvente: propilenglicol

Capas de revestimiento de base y de acabado

- 15
  - sílice coloidal en forma de solución acuosa al 30% de sílice, comercializado por la sociedad Clariant con la denominación comercial Klebosol
  - Isopropanol
  - pigmentos negros de grado alimenticio, comercializados por la sociedad FERRO con la denominación comercial FA1220
- 20
  - precursor de polimerización de sol-gel: metiltrietoxisilano MTES
  - ácido orgánico: ácido acético

EJEMPLO 1: Realización de ejemplos de artículos culinarios según la invención

Se realiza un recipiente de cocción conforme a la invención de la manera descrita a continuación, haciendo referencia a las figuras anexas proporcionadas a título de ejemplos no limitativos:

- 25
  - la figura 1 es una vista en corte transversal de un recipiente de cocción comparativo provisto de una decoración termocrómica dispuesta sobre el revestimiento de sol-gel, sin capa de acabado,
  - la figura 2 es una vista en corte transversal de un primer ejemplo de recipiente de cocción según la invención, provisto de una decoración termocrómica dispuesta sobre el revestimiento de sol-gel, revestido a su vez con una capa de acabado,
- 30
  - la figura 3 es una vista desde arriba del recipiente comparativo de la figura 1 y del recipiente según la invención, representado en la figura 2,
  - la figura 4 es una vista desde arriba de un segundo ejemplo de recipiente de cocción según la invención, provisto de una decoración termoestable en forma de pastilla con una configuración de disco dispuesto en el centro de la superficie interior del recipiente,
- 35
  - la figura 5 es una vista desde arriba de un tercer ejemplo de recipiente de cocción según la invención, provisto de una decoración termoestable en forma de círculos concéntricos.

Los elementos idénticos representados en las figuras 1 a 5 están identificados por referencias numéricas idénticas.

- 40
  - En las figuras 1 a 5, se han representado un artículo culinario comparativo (figura 1) y, a título de ejemplo de artículo culinario según la invención (figuras 2 a 5), una sartén 1 que comprende un soporte metálico 2 en forma de cazoleta hueca provista de un mango de agarre 6, teniendo el soporte 2 una superficie interior 21, destinada a ser calentada y a recibir alimentos con vistas a su cocción, y una superficie exterior, destinada a estar dispuesta sobre una fuente de calor.

En el artículo culinario comparativo ilustrado en la figura 1, la superficie interior 21, que al menos se ha desengrasado y desempolvado previamente, está recubierta por un revestimiento 3 de tipo sol-gel, conforme al procedimiento de realización descrito en el ejemplo 3. Típicamente, puede comprender pigmentos negros de grado alimenticio, tales como el FA1220.

- 5 Para favorecer la adherencia del revestimiento 3 de tipo sol-gel 3 sobre la superficie interior 21 del soporte 2, el mismo se trata previamente (por ejemplo, mediante lijado) de manera que se aumenta su superficie específica.

El revestimiento 3 de sol-gel está recubierto, al menos parcialmente, por una decoración discontinua que comprende una pluralidad de patrones 41, 42, que se reparten en dos categorías, como se ilustra por la figura 3:

- 10
- patrones 41, que comprenden el óxido férrico  $Fe_2O_3$ , que es un pigmento termocrómico que se oscurece con la subida de temperatura, y
  - patrones 42, que comprenden una mezcla pigmentaria termocrómica que se aclara con la temperatura, constituida por rojo de perileno y FA1220.

La decoración, con sus dos categorías de patrones 41, 42 diferentes, se aplica por tampografía, conforme al modo de realización de la capa de decoración descrita en el ejemplo 2.

- 15 La primera variante de artículo culinario según la invención, que se ilustra en la figura 2 (así como por la figura 3, para el reparto de patrones), se diferencia del artículo culinario comparativo (ilustrado en la figura 1) en que una capa de acabado 5 transparente está aplicada sobre la decoración y las partes del revestimiento 3 de tipo sol-gel que no están recubiertas por los patrones 41, 42 de la decoración, conforme al procedimiento de realización descrito en el ejemplo 4.

- 20 Comportamientos de antiadherencia

Para el revestimiento comparativo ilustrado en la figura 1: aceptables porque se puede retirar fácilmente con la ayuda de una espátula un huevo cocinado sobre el revestimiento comparativo.

- 25 Para el revestimiento según la invención ilustrado en la figura 2: claramente mejorados con relación a los obtenidos con el revestimiento comparativo ilustrado en la figura 1, porque un huevo cocinado sobre tal revestimiento según la invención desliza con un sencillo movimiento del artículo.

Resistencia al desgaste

Para el revestimiento comparativo ilustrado en la figura 1: aceptable porque el revestimiento comparativo se puede someter a 500 pasadas de estropajo abrasivo sin deteriorar la decoración (resistencia al desgaste).

- 30 Para el revestimiento según la invención ilustrado en la figura 2: claramente mejorada con relación a la obtenida con el revestimiento comparativo ilustrado en la figura 1, porque el revestimiento según la invención se puede someter a 5.000 pasadas de estropajo abrasivo sin deteriorar la decoración.

- 35 En una segunda variante de artículo culinario según la invención ilustrada en la figura 4, la decoración está constituida por una pastilla central 43 dispuesta en el centro del artículo 1. Esta pastilla 43 comprende un pigmento termoestable, por ejemplo de dióxido de titanio para un color blanco (de grado RN56 de la casa Kronos) o un azul ultramar de aluminosilicato de sodio polisulfurado de color azul ultramar (grado CM13 de la casa Holliday Pigments). Tal patrón 43 puede permitir identificar un artículo culinario (código de color por tipo de utilización: por ejemplo, un patrón 43 de color azul para una utilización específica en la cocción de pescados, un patrón 43 de color rojo para una utilización específica en la cocción de carnes, un patrón 43 de color verde para una utilización específica en la cocción de verduras, etc.).

- 40 En una tercera variante de artículo culinario según la invención ilustrado en la figura 5, la decoración está constituida por círculos concéntricos 44 que comprenden laminillas (por ejemplo, Iriodin 100 de la casa Merck). Tal patrón 44 permite ayudar al consumidor a situar de modo adecuado los alimentos que se desean cocinar sobre el artículo 1.

EJEMPLO 2: realización de una capa de decoración

Se preparan previamente dos pastas pigmentarias como sigue:

- 45 - la primera pasta pigmentaria se obtiene dispersando 50 g de óxido férrico  $Fe_2O_3$ , en 100 g de agua, mientras que
- la segunda pasta pigmentaria se obtiene dispersando 35 g de rojo de perileno y 15 g de FA1220, en 100 g de agua.

- 50 La composición (o fórmula) de cada uno de los patrones 41, 42 no difiere nada más que por la naturaleza de los pigmentos utilizados y, por lo tanto, de la pasta pigmentaria utilizada. Cada composición comprende por lo tanto una

pasta pigmentaria, diluida con agua y una mezcla de disolventes más pesados, tales como el propilenglicol, para controlar el secado de la fórmula. Se obtienen por lo tanto dos dispersiones, que se espesan cada una a continuación de manera suficiente gracias a un polielectrolito aniónico (copolímero de ácido metacrílico y de éster acrílico) para tener una reología adaptada a una aplicación por tampografía.

- 5 Las dos composiciones espesas así obtenidas (una a base de la primera pasta pigmentaria y la otra a base de la segunda pasta pigmentaria) se aplican, en forma de patrones contiguos, al menos en una capa sobre el revestimiento 3 de tipo sol-gel, conforme al artículo culinario comparativo de la figura 1 y a las variantes primera y segunda de artículo culinario según la invención ilustradas en las figuras 2 y 3.

- 10 En el caso de una aplicación en varias capas de estas composiciones espesas, se seca cada capa antes de la aplicación de la siguiente.

Estas dos composiciones espesas se aplican en zonas contiguas para mejorar la legibilidad de la zona de viraje (es decir, una facilidad más grande para el lector en la comprensión de la indicación dada por los patrones 41, 42 termocrómicos).

EJEMPLO 3: realización de la capa de revestimiento 3 de sol-gel

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

- la parte A comprende una dispersión de sílice coloidal, de agua para permitir la hidrólisis de los precursores metálicos de la parte B, de isopropanol para permitir una buena compatibilidad de las partes A y B y de pigmentos negros de grado alimenticio,

- 20 - la parte B comprende, a título de precursor de sol-gel, el metiltrietoxisilano, que permite la formación de la matriz del revestimiento no expulsando nada más que el etanol (que es un compuesto organovolátil (COV) no tóxico, contrariamente al metiltrimetoxisilano que conduce a la formación de metanol, que es un COV tóxico), así como el ácido acético, que permite catalizar la reacción de sol-gel.

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

- 25 Luego, las partes A y B se reúnen en un mezclador para crear una mezcla íntima y permitir la iniciación de la reacción de hidrólisis. A continuación, es necesario dejar que la mezcla madure durante al menos 24 horas antes de la aplicación propiamente dicha, de manera que se hagan progresar suficientemente las reacciones de hidrólisis y de condensación. La duración de la vida en el recipiente de la mezcla es de al menos 72 horas.

- 30 Luego, la mezcla se filtra en una rejilla de acero inoxidable, que tiene orificios de 40 micrómetros de diámetro, antes de ser aplicada, por pistola neumática, al menos en una capa con espesor de 5 a 50 micrómetros directa e integralmente sobre la superficie interior 21 del soporte 2 conforme al artículo culinario comparativo de la figura 1 y a las variantes de realización primera y segunda (ilustradas, respectivamente, en las figuras 2 y 3).

En el caso de una aplicación en varias capas, se seca cada capa antes de la aplicación de la siguiente.

Se obtiene una capa 3 de revestimiento, que se somete a continuación a una cocción a 250°C durante 15 minutos.

EJEMPLO 4: realización de la capa de acabado 5

- 35 Se realiza una capa de acabado 5 de la misma manera que la capa de revestimiento 3 de sol-gel, siendo la única diferencia que debe permanecer transparente.

La formulación de las partes A' y B' (correspondientes, respectivamente, a las partes A y B del ejemplo 3), el modo operativo y la aplicación son idénticos a los descritos en el ejemplo 3.

- 40 Las agrupaciones metilo de la matriz del revestimiento a base de metiltrietoxisilano confieren a esta capa 5 propiedades antiadherentes. Estas propiedades se pueden mejorar por la adición de aceite de silicona en la capa de acabado 5, como se describe en la solicitud de patente europea EP 2 139 964.

Una vez aplicadas y secadas todas las capas, el artículo 1 se cuece a 250°C durante 15 minutos. Las cocciones del revestimiento 3 de tipo sol-gel y las de la capa de acabado 5 se deben realizar simultáneamente.

- 45 Por supuesto, la invención no está limitada a los ejemplos que se acaban de describir (principalmente artículos culinarios) y es posible prever otros tipos de artículos calentadores (por ejemplo, suelas de plancha, placas de parrilla de barbacoa, etc.) sin salirse del alcance de la invención.



## REIVINDICACIONES

1. Artículo (1), que comprende un soporte (2), comprendiendo dos caras opuestas (21), y un revestimiento (3) de sol-gel que recubre al menos una de las caras (21) de dicho soporte (2),
- 5 presentándose dicho revestimiento (3) de sol-gel en forma de una película continua de un material que comprende una matriz formada a partir de al menos un polialcoxilato metálico y al menos el 5% en peso con relación al peso total del revestimiento (3) de al menos un óxido metálico coloidal dispersado en dicha matriz, y
- estando dicho revestimiento (3) de sol-gel revestido con una decoración funcional que se presenta en forma de al menos una capa discontinua que comprende al menos una sustancia química ópticamente no transparente, y cuya composición se elige en el grupo de las composiciones de decoración exentas de aglutinante termoestable,
- 10 caracterizado por que la decoración está recubierta por una capa continua de acabado (5) transparente, que comprende, a título de aglutinante, un material de sol-gel que comprende una matriz formada a partir de al menos un polialcoxilato metálico y al menos el 5% en peso con relación al peso total del revestimiento de al menos un óxido metálico coloidal dispersado en dicha matriz.
2. Artículo (1) según la reivindicación 1, caracterizado por que la decoración comprende al menos dos capas discontinuas parcialmente superpuestas.
- 15 3. Artículo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la decoración comprende además, a título de espesante, un polielectrolito aniónico a razón del 2% al 20% en peso con relación al peso total de la decoración.
4. Artículo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la sustancia química ópticamente no transparente se elige entre los pigmentos termoestables, los pigmentos termocrómicos, las laminillas, y sus mezclas.
- 20 5. Artículo (1) según la reivindicación 4, caracterizado por que la decoración comprende, a título de sustancia química ópticamente no transparente, una composición pigmentaria termocrómica, con al menos un pigmento termocrómico, que es preferiblemente semiconductor (SC).
- 25 6. Artículo (1) según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha composición pigmentaria termocrómica comprende:
- granos pigmentarios compuestos que tienen estructura de envoltura de núcleo, cuyo diámetro está comprendido entre 20 nm y 25.000 nm y comprendiendo cada uno:
    - un núcleo, que comprende al menos un pigmento SC termocrómico liposensible al calor, y
    - 30 ▪ una envoltura sólida, transparente y continua, que está constituida por un material mineral o un material híbrido organomineral.
7. Artículo (1) según la reivindicación 6, caracterizado por que dicha composición pigmentaria termocrómica comprende además al menos un pigmento termoestable, que se encuentra en el interior o en el exterior de los granos pigmentarios compuestos.
- 35 8. Artículo (1) según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que la envoltura de granos pigmentarios compuestos es una cubierta de sílice.
9. Artículo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que constituye un artículo culinario (1), una de cuyas caras opuestas es una cara interior (21) cóncava destinada a estar dispuesta en el lado de los alimentos susceptibles de ser introducidos en dicho artículo (1), y una segunda de dichas caras opuestas es una cara exterior convexa destinada a estar dispuesta hacia una fuente de calor.
- 40 10. Artículo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el soporte (2) es de un material elegido entre los metales, la madera, el vidrio, los materiales cerámicos y los materiales plásticos.
11. Artículo (1) según la reivindicación 10, caracterizado por que el soporte es un soporte metálico de aluminio anodizado, o no, o de aluminio pulido, cepillado o tratado con microesferillas, lijado, tratado químicamente o de acero inoxidable pulido, cepillado o tratado con microesferillas, o de fundición, o de cobre martillado o pulido.
- 45 12. Procedimiento de fabricación de un artículo (1) tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- a) el suministro de un soporte metálico (2) de forma que comprende dos caras opuestas (21), luego,

b) la realización de un revestimiento (3) de sol-gel sobre al menos una de las caras (21) de dicho soporte (2), que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- b1) la preparación de una composición de sol-gel SG que comprende al menos un óxido metálico coloidal y al menos un precursor de tipo alcóxido metálico;

5           • b2) la aplicación, sobre toda o parte de al menos una de las caras (21) de dicho soporte (2), de al menos una capa de la composición de sol-gel SG que tiene un espesor comprendido por al menos 5  $\mu\text{m}$ ; luego,

d) la cocción del artículo (1) para obtener un revestimiento (3) de sol-gel de al menos 1  $\mu\text{m}$  de espesor,

10 estando dicho procedimiento caracterizado por que comprende además, previamente a la etapa d) de cocción, una etapa c) de realización de una decoración funcional, que comprende la aplicación, sobre al menos una parte del revestimiento (3) de sol-gel, de al menos una capa de una composición de decoración, que comprende al menos una sustancia química ópticamente no transparente para formar una decoración, presentando dicha composición de decoración una viscosidad mínima de 1,5 Pa.s medida a temperatura ambiente y para una velocidad de cizallamiento entre 1 y 1.000  $\text{s}^{-1}$ .

15 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que comprende además, entre la etapa c) de realización de la decoración funcional y la d) de cocción del artículo (1), una etapa c') de aplicación, sobre dicha decoración, de una capa continua de acabado (5) transparente, que comprende:

- la preparación de una composición de sol-gel SG' transparente, que comprende al menos un alcóxido metálico coloidal y al menos un precursor de tipo óxido metálico; luego,

20 - la aplicación, sobre la decoración y las partes del revestimiento de sol-gel (3) no recubiertas finalmente por la decoración, de al menos una capa de la composición de sol-gel SG' que tiene un espesor de al menos 1  $\mu\text{m}$  en el estado húmedo.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que la decoración está exenta de aglutinante termoestable y comprende, a título de espesante, un polielectrolito aniónico a razón del 2% al 20% en peso con relación al peso total de la decoración.

