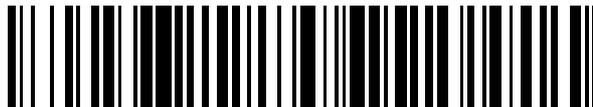


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 880**

51 Int. Cl.:

C03C 3/062 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

C03C 8/08 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2011 PCT/US2011/033895**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11137098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 11775495 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2574186**

54 Título: **Composiciones de capa base y esmalte**

30 Prioridad:

27.04.2010 US 768213

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

12.02.2020

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard, Mayfield Heights
Ohio 44124, US**

72 Inventor/es:

**BENFORD, ALBERT, L.;
GORECKI, ANDREW;
GAZO, LOUIS, J. y
BALDWIN, CHARLES, A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 741 880 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

Composiciones de capa base y esmalte

Referencias cruzadas a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente de EE.UU. No. de serie 12/768,213 presentada el 27 de abril de 2010.

Campo de la invención

10 La presente invención proporciona composiciones de esmalte y composiciones de capa base. Más particularmente, la presente invención proporciona composiciones para uso en la formación de una capa de revestimiento de esmalte resistente al desconchado y resistente a los ácidos de la que se pueden retirar los restos de alimentos horneados sin la necesidad de pirolisis o de limpiadores altamente alcalinos. También se proporcionan métodos para formar el revestimiento de esmalte, sustratos revestidos de esmalte, capa base y sustratos revestidos multicapa.

Antecedentes de la invención

15 Un horno puede ser uno de los aparatos de cocina más difíciles de limpiar. El alimento que salpica sobre las superficies interiores de un horno durante la cocción usualmente se convierte en restos horneados, haciendo particularmente difícil la retirada de los mismos. Si el horno no se limpia con frecuencia, la cantidad de restos de alimentos horneados se puede acumular rápidamente, incrementando por ello la dificultad de la limpieza.

Los revestimientos usados para los interiores de hornos son principalmente uno de tres tipos: (1) capas base pirolíticas autolimpiables, (2) capas base no autolimpiables y (3) esmaltes de limpieza continua catalítica.

20 El primer tipo de revestimientos, es decir, los revestimientos base pirolíticos autolimpiables, permiten reducir los residuos de alimentos a cenizas por exposición a temperaturas entre 850 y 1000°F (455 y 538°C). Sin embargo, hay varias preocupaciones asociadas con el calentamiento de revestimientos de horno a tales temperaturas. Primero, se requieren altas temperaturas, que necesitan un aislamiento extra alrededor de la cámara del horno y cierres de seguridad para el funcionamiento del horno. En segundo lugar, producir temperaturas tan altas requiere cantidades relativamente grandes de consumo de energía. Tercero, dependiendo de los materiales expuestos a tales altas
25 temperaturas, existen preocupaciones en cuanto al posible desprendimiento de humos tóxicos. Cuarto, el ciclo de limpieza usado en asociación con estos revestimientos tarda hasta tres horas en completarse y, potencialmente, reduce la vida útil general del horno. Además, para soportar múltiples ciclos de limpieza, tales revestimientos de esmalte generalmente contienen fritas duras químicamente resistentes que, sin exposición a alta temperatura, tienen propiedades de desprendimiento inherentemente pobres, empeorando por ello la dificultad de retirar los residuos horneados.
30

El segundo tipo de revestimiento, es decir, los revestimientos base no autolimpiables, requiere esfuerzos de limpieza significativos por parte del consumidor y/o limpiadores de saponificación alcalinos fuertes que tienen un pH de aproximadamente 14. Como se apreciará, existen importantes preocupaciones de seguridad cuando se usan,
35 manejan, y almacenan tales limpiadores peligrosos y a menudo tóxicos. Además, la producción de varios modelos de horno, cada uno con revestimientos interiores potencialmente diferentes, puede aumentar la complejidad de fabricación y de este modo los costes. Para proporcionar un aparato de menor coste, los fabricantes de equipos originales (OEMs, del inglés Original Equipment Manufacturers) generalmente usan el mismo esmalte pirolítico que se usa en los hornos autolimpiables, pero no equipan el horno con un ciclo de autolimpiado. De este modo, aunque satisfactorios, muchos hornos, tales como los que carecen de un ciclo de autolimpiado, utilizan revestimientos que
40 no están diseñados óptimamente para el horno.

El tercer tipo de revestimiento, es decir, esmaltes de limpieza continua catalítica, se cuecen con una microestructura porosa, permitiendo la reducción de residuos de alimentos a cenizas a temperaturas de cocción normales. Aunque son satisfactorios en muchos aspectos, estos revestimientos se han dejado de utilizar en gran parte en América del Norte, pero aún están en uso en otros mercados.

45 La bibliografía de patentes ha descrito capas de revestimiento de esmalte. La patente de EE.UU. No. 7,005,396 describe fórmulas de esmalte que incluyen mezclas de frita de aluminofosfato alcalino de bajo punto de ablandamiento con una frita de fosfato de zirconia de alto punto de ablandamiento. La frita blanda funde la frita dura, creando una trabajabilidad dentro de las condiciones típicas de cocción del esmalte de un horno típico de 1520 a 1600°F (827 a 871°C). El revestimiento cocido pierde los restos de alimentos horneados al exponerlo a un ambiente húmedo. Se supone que el mecanismo de desprendimiento de la suciedad se debe al agua absorbida en la
50 superficie relativamente débilmente unida en lugar de los enlaces significativamente más fuertes que de otra manera se producen en los esmaltes convencionales. Cuando se aplica a una cavidad de horno, esta superficie crea una cuarta opción para la retirada de la suciedad mediante una exposición relativamente breve al agua o al vapor a temperaturas mucho más bajas que las usadas con los esmaltes pirolíticos y sin el uso de limpiadores alcalinos
55 fuertes.

Sin embargo, los vidrios discutidos en la patente de EE.UU. No. 7005396 tienen ciertas características que impiden su uso en aplicaciones de horno que usan capas base o que hacen que sean difíciles de aplicar con métodos electrostáticos secos a superficies de horno. La expansión térmica de los vidrios es demasiado alta en relación con las capas base típicamente usadas en hornos. Esta diferencia en las características de expansión térmica conduciría a agrietamiento u otras distorsiones en un revestimiento de horno que usa tales vidrios. Además, la temperatura vítrea de los vidrios es inferior a 750°F (400°C). En los hornos de cocción ocultos en los que un suelo de horno cubre el elemento calefactor, el suelo puede exceder de estas temperaturas. Los restos de alimentos horneados por encima de la temperatura vítrea entonces no necesariamente se desprenderían al exponerse a la humedad. En cuanto a sus características de aplicación, una frita blanda y dura con materias primas añadidas al molino descritas en esa patente tenderían a segregarse en la recirculación a través de una cabina de rociado automático y, de este modo, esta característica resta valor a la aplicación de la mezcla de vidrio vía pulverización.

Por consiguiente, existe una necesidad de una composición que se pueda aplicar a las superficies interiores de las cavidades del horno y otros artículos de los que los restos de alimentos horneados se puedan retirar fácilmente sin la necesidad de pirólisis o limpiadores altamente alcalinos.

15 Sumario de la invención

Las dificultades e inconvenientes asociados con los sistemas conocidos anteriormente se tratan en las presentes composiciones, métodos y sustratos revestidos que implican capas de revestimiento de esmalte y capas base que permiten que los restos de alimentos horneados se retiren fácilmente.

En general, la presente invención proporciona una composición adaptada para formar un revestimiento de esmalte. También se proporcionan métodos para formar revestimientos de esmalte sobre sustratos mediante el uso de estas composiciones. Y, la presente invención proporciona adicionalmente varios sustratos revestidos de esmalte.

Más específicamente, y en un aspecto, la presente invención proporciona una composición adaptada para formar un revestimiento de esmalte. La composición antes de la cocción comprende (i) un componente de vidrio que incluye de 7,1% a 7,9% de Na₂O, de 7,0% a 7,7% de K₂O, de 0,6% a 1,0% de ZnO, de 2,7% a 3,3% de BaO, de 19,3% a 20,7% de Al₂O₃, de 10,8% a 11,8% de SiO₂, de 0,7% a 1,2% de TiO₂, de 14,4% a 15,6% de ZrO₂, de 29,2% a 31,3% de P₂O₅, y de 0,1% a 5,2% de Co₂O₃.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para formar un revestimiento de esmalte sobre un sustrato. El método comprende proporcionar un sustrato y proporcionar una composición. La composición incluye (i) un componente de vidrio. El método también comprende depositar una capa de la composición sobre el sustrato. Y, el método comprende cocer la capa para formar por ello un revestimiento de esmalte sobre el sustrato.

Específicamente y en otro aspecto, la presente invención proporciona un método para formar un revestimiento de esmalte sobre un sustrato. El método comprende proporcionar un sustrato para recibir el revestimiento. El método también comprende proporcionar una composición que incluye (i) un componente de vidrio. El componente de vidrio incluye de 7,1% a 7,9% de Na₂O, de 7,0% a 7,7% de K₂O, de 0,6% a 1,0% de ZnO, de 2,7% a 3,3% de BaO, de 19,3% a 20,7% de Al₂O₃, de 10,8% a 11,8% de SiO₂, de 0,7% a 1,2% de TiO₂, de 14,4% a 15,6% de ZrO₂, de 29,2% a 31,3% de P₂O₅, y de 0,1% a 5,2% de Co₂O₃. El método también comprende depositar una capa de la composición sobre el sustrato. Y, el método comprende adicionalmente cocer la capa para formar por ello un revestimiento de esmalte sobre el sustrato.

La presente invención también proporciona en otro aspecto, un sustrato revestido de esmalte. El revestimiento de esmalte antes de la cocción comprende (i) un componente de vidrio y (ii) una cantidad efectiva de por lo menos un aditivo.

Específicamente y en otro aspecto más, la presente invención proporciona un sustrato revestido de esmalte. El revestimiento de esmalte tiene una composición antes de la cocción que comprende (i) un componente de vidrio. El componente de vidrio incluye de 7,1% a 7,9% de Na₂O, de 7,0% a 7,7% de K₂O, de 0,6% a 1,0% de ZnO, de 2,7% a 3,3% de BaO, de 19,3% a 20,7% de Al₂O₃, de 10,8% a 11,8% de SiO₂, de 0,7% a 1,2% de TiO₂, de 14,4% a 15,6% de ZrO₂, de 29,2% a 31,3% de P₂O₅, y de 0,1% a 5,2% de Co₂O₃.

Como se comprenderá, la invención es capaz de otras realizaciones diferentes y sus diversos detalles son capaces de modificaciones en varios aspectos, todos sin apartarse de la invención. Por consiguiente, se debe considerar que la descripción es ilustrativa y no restrictiva.

50 Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención proporciona composiciones para uso en la formación de una capa de revestimiento de esmalte de la que se pueden retirar los restos de alimentos horneados sin la necesidad de pirólisis o limpiadores altamente alcalinos. La capa de revestimiento de esmalte producida usando las composiciones según la invención no exhibe desconchado u otros defectos de la superficie después de la limpieza y retirada de los restos de alimentos horneados. Los sustratos revestidos según la invención exhiben excelentes características de retirada de alimentos y no requieren pirólisis o el uso de limpiadores cáusticos. La presente invención también proporciona composiciones

para su uso en la formación de revestimientos base o "capas base" sobre sustratos, y revestimientos que son muy apropiados para recibir las capas de revestimiento de esmalte descritas aquí.

Composiciones de esmalte

5 Las composiciones de esmalte de la presente invención se proporcionan preferentemente en forma de un polvo seco. Esto promueve el almacenamiento y permite que la composición se aplique a sustratos mediante procedimientos de revestimiento en polvo bien conocidos. Sin embargo, las composiciones también se pueden proporcionar y aplicar en un estado húmedo tal como una suspensión basada en agua.

10 Las composiciones de esmalte de la invención incluyen un componente de vidrio y una cantidad efectiva de uno o más aditivos tales como flúor y/o NO₂. El componente de vidrio incluye uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en P₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, Na₂O, K₂O, BaO, TiO₂, ZnO, Co₂O₃, NiO, Cr₂O₃, MnO₂, CuO y combinaciones de los mismos. Las composiciones también pueden incluir uno o más componentes adicionales tales como, pero no limitados a, Li₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO, CaO, SrO, ZnO, CeO₂, LaO₂, B₂O₃, FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄.

15 El componente de vidrio de las composiciones de esmalte comprende preferentemente una combinación de uno o más óxidos alcalinos representados como R₂O, uno o más óxidos alcalinotérreos representados como RO, y uno o más de varios óxidos de metales de transición representados aquí como MO, MO₂ y M₂O₃. Preferentemente, RO incluye cualquier óxido de metal de transición (un óxido de cualquier elemento metálico con electrones en la capa d, tal como, pero no limitado a, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd....etc.). En ciertas realizaciones, RO incluye óxidos típicamente usados en esmaltes que no tienen problemas de peligrosidad o de escasez tales como Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, La, Ce, Zr, Nb, Mo, Ag, W y Au.

20 La fórmula R₂O representa óxidos alcalinos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en Li₂O, Na₂O y K₂O. La fórmula RO representa óxidos alcalinotérreos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en MgO, CaO, SrO y BaO.

25 Las fórmulas MO, MO₂ y M₂O₃ representan óxidos de metales de transición. MO incluye ZnO, NiO y CuO, por ejemplo. MO₂ incluye TiO₂ y ZrO₂, por ejemplo. Y, M₂O₃ incluye Co₂O₃ y Cr₂O₃, por ejemplo. Se entenderá que M puede ser cualquier metal de transición como se conoce en la técnica.

30 Preferentemente y más específicamente, las composiciones de esmalte antes de la cocción comprenden (i) un componente de vidrio que incluye de 7,1% a 7,9% de Na₂O, de 7,0% a 7,7% de K₂O, de 0,6% a 1,0% de ZnO, de 2,7% a 3,3% de BaO, de 19,3% a 20,7% de Al₂O₃, de 10,8% a 11,8% de SiO₂, de 0,7% a 1,2% de TiO₂, de 14,4% a 15,6% de ZrO₂, de 29,2% a 31,3% de P₂O₅, y de 0,1% a 5,2% de Co₂O₃, y (ii) una cantidad efectiva de por lo menos un aditivo. El término "" como se usa aquí incluye cantidades o proporciones del componente, agente, elemento o similar citado que son sustancialmente iguales a la cantidad citada.

Típicamente, los intervalos preferidos y más preferidos para componentes en la porción vítrea de las composiciones se exponen a continuación en la Tabla 1 como sigue (todos los valores están en porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario).

35 Tabla 1 – Intervalos de formulación del componente de vidrio

Componente	El más preferido	Más preferido	Preferido	Típico
Na ₂ O	7.32 – 7.72	7.2 – 7.8	7.1 – 7.9	6.0 - 9.0
K ₂ O	7.15 – 7.54	7.1 – 7.6	7.0 – 7.7	6.0 - 9.0
ZnO	0.77 – 0.83	0.7 – 0.9	0.6 – 1.0	0.1 - 2.0
BaO	2.92 – 3.12	2.8 – 3.2	2.7 – 3.3	1.5 - 5.0
Al ₂ O ₃	19.50 – 20.45	19.3 – 20.7	19.0 – 21.0	17.0 - 23.0
SiO ₂	11.00 – 11.63	10.8 – 11.8	10.5 – 12.0	9.0 - 14.0
TiO ₂	0.90 – 1.00	0.8 – 1.1	0.7 – 1.2	0.1 - 2.0
ZrO ₂	14.60 – 15.41	14.5 – 15.5	14.4 – 15.6	13.5 - 17.0
P ₂ O ₅	29.50 – 31.15	29.2 – 31.3	29.0 – 31.0	27.0 - 33.0
NiO	0 – 0.93	0 – 1.0	0 – 1.1	0 - 2.0
CuO	0 – 0.51	0 – 0.6	0 – 0.7	0 - 2.0
Co ₂ O ₃	0.34 – 4.90	0.2 – 5.0	0.1 – 5.2	0 - 7.0
MnO ₂	0 – 0.59	0 – 0.7	0 – 0.8	0 - 2.0
Cr ₂ O ₃	0 – 0.90	0 – 1.0	0 – 1.1	0 - 2.0

La presente invención proporciona varias composiciones preferidas que se exponen a continuación en la Tabla 2.

Estas composiciones preferidas se designan como composiciones preferidas A, B, C, D, E, F y G.

Tabla 2 – Composiciones preferidas de componente de vidrio

Componente	Composición preferida A	Composición preferida B	Composición preferida C
Na ₂ O	7.62	7.61	7.70
K ₂ O	7.44	7.44	7.52
ZnO	0.81	0.79	0.80
BaO	3.06	3.06	3.10
Al ₂ O ₃	20.25	20.21	20.43
SiO ₂	11.50	11.49	11.61
TiO ₂	0.96	0.97	0.98
ZrO ₂	15.21	15.22	15.39
P ₂ O ₅	30.81	30.78	31.13
NiO	0.91	-----	-----
CuO	0.49	-----	-----
Co ₂ O ₃	0.36	1.55	0.89
M _n O ₂	0.57	-----	-----
Cr ₂ O ₃	-----	0.88	0.44

Tabla 2 (Continuación) – Composiciones preferidas de componente de vidrio

Componente	Composición preferida D	Composición preferida E	Composición preferida F	Composición preferida G
Na ₂ O	7.35	7.39	7.73	7.73
K ₂ O	7.17	7.21	7.55	7.56
ZnO	0.78	0.78	0.80	0.82
BaO	2.95	2.97	3.11	3.12
Al ₂ O ₃	19.52	19.62	20.52	20.51
SiO ₂	11.09	11.15	11.66	11.67
TiO ₂	0.93	0.93	0.98	0.99
ZrO ₂	14.66	14.77	15.46	15.46
P ₂ O ₅	29.70	29.85	31.27	31.25
NiO	0.88	0.48	-----	-----
CuO	0.47	-----	-----	-----
Co ₂ O ₃	0.35	4.85	0.89	0.46
M _n O ₂	0.55	-----	-----	-----
Cr ₂ O ₃	-----	-----	-----	0.44

5

Además de los componentes expuestos en las Tablas 1 y 2, también se prefiere incluir un aditivo tal como flúor en una cantidad típicamente de 0,78% a 1,50%, preferentemente de 0,88% a 1,35%, y lo más preferentemente de 0,91% a 1,25% del componente de vidrio. Y, también se prefiere incluir otro aditivo, tal como NO₂, en una cantidad de típicamente de 1,50% a 4,71%, preferentemente de 2,00% a 4,61%, y lo más preferentemente de 2,40% a 4,56% del componente de vidrio. Estos intervalos de formulación para los aditivos señalados se exponen a continuación en la Tabla 3. Típicamente, después de la cocción, la mitad del flúor permanece en la capa resultante. Típicamente, todo el dióxido de nitrógeno se desprende o descompone durante la cocción.

10

Tabla 3 – Intervalos de formulación de componente aditivo

Componente	El más preferido	Preferido	Típico
F	0,91-1,25	0,88-1,35	0,78-1,50
NO ₂	2,40-4,56	2,00-4,61	1,50-4,71

5 Las fritas de vidrio que comprenden el componente de vidrio de las composiciones según la invención se muelen preferentemente antes de la aplicación. Se puede emplear cualquiera de las técnicas de molienda convencionales. La finura de molienda no es crítica, pero actualmente se considera óptima una finura de 2 gramos retenidos de una muestra de 50 gramos usando un tamiz de 74 μm (malla 200). También se pueden utilizar otras distribuciones de tamaño de partícula. En ciertas realizaciones, antes o durante la molienda, se pueden añadir óxidos adicionales. Por ejemplo, se puede añadir un 1% de óxido adicional para ajustar el color de la composición final. Después de la molienda, se puede desear someter la composición molida a un tratamiento térmico posterior, tal como la exposición a temperaturas de 200°F (93°C) durante 18 horas.

10 Se apreciará que las composiciones según la invención pueden comprender además hasta 20% en peso de una o más adiciones de molienda. Las adiciones de molienda apropiadas incluyen, por ejemplo, arcilla, bentonita, carbonato de magnesio, nitrato de potasio, aluminato de sodio, ácido bórico y pigmentos. También se pueden añadir materiales inorgánicos, tales como circonia, alúmina, metafosfato de alúmina, espodumeno y feldespato a la composición para modificar la textura y/o ajustar la rugosidad del esmalte cocido. Además, se puede añadir uno o más aditivos de molienda para ajustar o mejorar las propiedades de pulverizabilidad del material.

15 Las composiciones según la invención se desean para uso como capa de revestimiento. Las composiciones se pueden aplicar como cualquiera de los esmaltes de capa de revestimiento conocidos para uso sobre chapa de acero. Por ejemplo, las composiciones se pueden aplicar directamente sobre acero revestido de níquel decapado. Las composiciones se pueden aplicar sobre sustratos de aluminio. Las composiciones se pueden aplicar sobre sustratos revestidos de capa base de esmalte cocidos usando procedimientos conocidos de procedimientos de dos capas/dos cocciones. Y, las composiciones se pueden aplicar sobre capas base no cocidas usando cualquiera de los conocidos procedimientos de dos capas/una cocción (por ejemplo, húmedo/húmedo, húmedo/seco y seco/seco).

Métodos

25 Las composiciones de esmalte según la presente invención se pueden aplicar mediante cualquiera de los procedimientos de aplicación en húmedo conocidos, tales como pulverización, inmersión, revestimiento en flujo y electrodeposición. Preferentemente, las composiciones se secan antes de la cocción cuando las composiciones se aplican usando un procedimiento de aplicación húmedo. El secado se realiza típicamente usando lámparas de calentamiento. El tiempo de secado y la temperatura no son críticos. La tasa de aplicación de las composiciones mediante procedimientos de aplicación húmeda variará dependiendo del grosor deseado de la capa de revestimiento de esmalte cocida resultante. Por ejemplo, se puede obtener una capa de revestimiento de esmalte cocida con un grosor de 140 μm cuando la tasa de aplicación de la composición de esmalte húmeda es de 400 g/m^2 .

30 Las composiciones de esmalte también se pueden aplicar usando procedimientos convencionales de aplicación electrostática en seco. En tales casos, típicamente se añade un organopolisiloxano a las composiciones para facilitar la aplicación electrostática. La tasa de aplicación de las composiciones por procedimientos electrostáticos en seco variará ampliamente según el grosor deseado de la capa de revestimiento de esmalte resultante. Las tasas de aplicación típicas son de 200 g/m^2 a 600 g/m^2 .

35 Las composiciones de esmalte según la presente invención se cuecen típicamente a una temperatura de 770°C a 870°C durante 2 a 8 minutos. Más preferentemente, las composiciones se cuecen a una temperatura de 800°C a 850°C durante 3 a 6 minutos. Las condiciones óptimas de cocción son 820°C durante 3,5 minutos. Se apreciará que los tiempos y las temperaturas de cocción no son críticos, y se podría usar una variedad de programas de cocción.

40 Tras la cocción, las composiciones de esmalte según la presente invención forman una capa de revestimiento de esmalte de la que se pueden retirar los restos de alimentos horneados sin la necesidad de pirólisis o limpiadores altamente alcalinos. Las composiciones de esmalte según la invención son particularmente apropiadas para la aplicación en las superficies interiores de cavidades de horno, bandejas de goteo, utensilios de cocina y otros artículos que están expuestos al riesgo de ensuciamiento por restos de alimentos horneados. También se espera que las composiciones encuentren una amplia aplicación en hornos de microondas. Las capas de revestimiento de esmalte cocido se pueden producir en una amplia gama de colores, incluyendo colores brillantes tales como azul y verde, variando los pigmentos incluidos como adiciones de molienda.

45 Los esmaltes de la capa de revestimiento cocidos según la invención son resistentes a los arañazos, resistentes a las manchas y mantienen sus propiedades de fácil limpieza durante muchos ciclos de calentamiento. Además, los restos de alimentos horneados se pueden retirar fácilmente de los esmaltes de la capa de revestimiento cocidos sin necesidad de ciclos de calentamiento a alta temperatura o limpiadores químicos altamente alcalinos. La mayoría de los restos de alimentos horneados se pueden retirar de las capas de revestimiento de esmalte cocido usando agua caliente. En una técnica de limpieza particularmente preferida, las superficies según la invención que tienen restos de alimentos horneados se exponen a vapor de agua caliente, tal como el que tiene una temperatura de por lo menos 150°F (66°C), y lo más preferentemente vapor que tiene una temperatura de 212°F (100°C) durante por lo menos 3 minutos, más preferentemente por lo menos 5 minutos, y más preferentemente por lo menos 10 minutos. Tales superficies también se pueden exponer a agua líquida que está preferentemente caliente y más preferentemente a las temperaturas indicadas durante los periodos de tiempo indicados. Después de tal exposición, la comida o restos de comida se pueden limpiar fácilmente de la superficie. Como se señaló, los esfuerzos de

limpieza no requieren el uso de agentes de limpieza duros o cáusticos o la exposición a temperaturas mucho más altas, tales como las asociadas con la pirólisis.

5 Según la invención, se proporcionan sustratos revestidos multicapa. En una realización preferida, un sustrato recibe una capa base como se describe aquí y a continuación también recibe una capa de revestimiento de esmalte como se describe aquí. La capa base está dispuesta preferentemente entre y en contacto con el sustrato y la capa de revestimiento de esmalte. Sin embargo, se apreciará que la invención incluye una amplia gama de otras configuraciones.

10 Cuando se utilizan una con otra, la capa base y la capa de revestimiento de esmalte se pueden aplicar, secar y cocer en una variedad de estrategias diferentes. Por ejemplo, se puede aplicar una capa base y una capa de revestimiento de esmalte mediante un procedimiento seco de dos capas/dos cocciones en el que se aplica una capa base seca y a continuación se cuece, seguido de la aplicación de una capa de revestimiento de esmalte seco a la capa base cocida. A continuación se cuece la capa de revestimiento de esmalte. Se puede usar un procedimiento en seco de dos capas/una cocción en el que se aplica una capa base seca y a continuación se aplica una capa de revestimiento de esmalte seca sobre la capa base sin cocer. Las dos capas se cuecen a continuación conjuntamente. Otro método consiste en un procedimiento húmedo/húmedo de dos capas/dos cocciones en el que se aplica una capa base húmeda, se seca y a continuación se cuece. A continuación se aplica una capa de revestimiento de esmalte húmedo sobre la capa base cocida, se seca y a continuación se cuece. Otro procedimiento más se denomina procedimiento húmedo/seco de dos capas/una cocción que implica la aplicación de una capa base húmeda, el secado y a continuación la aplicación de una capa de revestimiento de esmalte seca sobre la capa base seca. Las capas resultantes se cuecen conjuntamente. En otra técnica más, denominada procedimiento húmedo/húmedo de dos capas/una cocción, se aplica una capa base húmeda seguida de la aplicación de una capa de esmalte húmedo sobre la capa base sin secar. Se realiza una sola cocción.

Ejemplos

Ejemplo 1. Aplicación de dos capas/dos cocciones

25 La fritada de vidrio según la composición D preferida de la Tabla 2 se molió en forma de una composición de polvo electrostático como se muestra en la Tabla 7. Este polvo se designa "Esmalte en polvo 1."

Tabla 7 – Formulación de polvo de esmalte en polvo 1

<u>Materia prima</u>	<u>Esmalte en polvo 1</u>
Frita D	99,5
Óxido negro. Espinela	0,5
Siloxano	0,18
Finura	1-2%/Tamiz M 200
Tamizado	149 μ (malla 100)
Tratamiento térmico después de moler	200°F (93°C) durante 18 horas

30 El Esmalte en polvo 1 se aplicó a un sustrato de acero de la siguiente manera. Primero, se aplicaron de 33 a 40 g/pie² (355 a 430 g/m²) de capa base electrostática sobre acero de grado para esmalte que cumple la norma ASTM A424 solo limpio. Se prefieren las capas base electrostáticas apropiadas para hornos pirolíticos autolimpiables, pero se puede usar cualquier capa base que cree adhesión sobre el acero. Si se usa una capa base pirolítica autolimpiable, tal revestimiento se cuece a 1560°F (850°C) durante 90 segundos a la temperatura máxima del metal. La capa base se dejó enfriar y se aplicó esmalte en polvo 1 con una densidad de revestimiento de 34 a 40 g/pie² (366 a 430 g/m²) y se calentó a 1560°F (850°C) durante 90 segundos a la temperatura máxima del metal.

35 Las placas de ensayo se prepararon mediante un procedimiento electrostático seco de dos capas/dos cocciones. De 34 a 40 g/pie² (366 a 430 g/m²) de capa base pirolítica azul jaspeado se aplicaron electrostáticamente a placas de acero para esmaltado de tipo 1 limpiadas de 5,5 pulgadas por 5,5 pulgadas (14 cm por 14 cm). La capa base se coció a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos en la zona caliente en un horno eléctrico continuo. El esmalte en polvo 1 se aplicó con una densidad de revestimiento de 33 a 47 g/pie² (355 a 506 g/m²) y se calentó a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos. El esmalte en polvo 1 se coció en forma de acabado gris brillante liso libre de defectos. Se observará que aunque se prepararon capas base pirolíticas azul jaspeado, en muchas aplicaciones puede ser preferible preparar y/o proporcionar una capa base pirolítica gris jaspeado.

45 La limpiabilidad se ensayó contra un estándar pirolítico autolimpiable de referencia, preferentemente la capa base usada para el esmalte limpiado con agua.

Se prepararon seis productos alimenticios para ser analizados de la siguiente manera:

1. Mezcla AHAM
2. Relleno de pastel de cereza
3. Zumo de limón
- 5 4. Salsa de carne
5. Ketchup
6. Claras de huevo (o batidoras de huevo)

La receta de AHAM se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8 – Receta de la mezcla AHAM

<u>Mezcla AHAM</u>	<u>U.S.</u>	<u>Métrica</u>
75% de carne de vacuno molida magra	4 oz.	113 g
Queso cheddar rallado	½ taza	119 ml
Leche entera	½ taza	119 ml
Azúcar blanco granulado	½ taza	119 ml
Cerezas para tarta agrias envasadas	½ taza	119 ml
Mezcla de pudín de tapioca instantánea sin cocer, seca	2 cdas.	30 ml
Huevo crudo grande	1	1
Harina para todo uso	2 cdas.	30 ml
Zumo de tomate	½ taza	119 ml

- 10
- Primero, los paneles se colocaron en un horno eléctrico independiente convencional que a continuación se precalentó a 450°F (232°C). En segundo lugar, se apagó el horno y se aplicó a los paneles 1/2 cucharadita (2,5 ml) de cada uno de los productos alimenticios mencionados. A continuación, las suciedades se hornearon a 450°F (232°C) durante 1 hora.
- 15 Se dejó enfriar el horno durante 15 minutos. Un esmalte pirolítico tradicional se ensució como muestra de referencia. Para evaluar la limpiabilidad de los revestimientos, los paneles sucios se colocaron en una bandeja para asar esmaltada. A la bandeja para asar se le añadieron de 3 a 4 tazas (700 a 1000 ml) de agua. La bandeja para asar con agua y los paneles sucios se calentaron a continuación en el horno a 250°F (121°C) durante 30 minutos y se dejaron enfriar durante 30 minutos.
- 20 Usando una esponja de limpieza Scotch-Brite, primero se intentó retirar todas las suciedades con un ligero frote. Después de evaluar y registrar, el intento se cambió a un frotamiento intenso para finalizar la puntuación. Cada suciedad recibió una puntuación de acuerdo con el sistema de puntuación mostrado en la Tabla 9 que se expone a continuación.

Tabla 9 - Sistema de puntuación por suciedad

<u>Fuerza y Residuo</u>	<u>Puntuación</u>
Frote ligero .Limpieza completa	5
Frote ligero. Algunos residuos	4
Frote intenso. Limpieza Completa	3
Frote intenso. Algunos residuos	2
Los ingredientes no pueden ser retirados	1

Se sumó la puntuación para cada suciedad y se asignaron calificaciones a los totales de acuerdo con los criterios de la Tabla 10.

Tabla 10 – Calificaciones de limpieza

<u>Puntuación de limpieza</u>	<u>Clase</u>
25-30	A
20-24	B
15-19	C
10-14	D
0-9	E

- 5 Usando este método de ensayo, el esmalte en polvo 1 exhibía las características de limpiabilidad que se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11 - Limpiabilidad del esmalte en polvo 1 aplicado con un procedimiento de dos capas/dos cocciones

<u>Suciedad</u>	<u>Pirolítico</u>	<u>Esmalte en polvo 1</u>
AHAM	0	5
Relleno de pastel de cereza	0	4
Zumo de limón	5	5
Salsa de carne	1	5
Ketchup	1	4
Claros de huevo o batidoras de huevos	1	5
Puntuación total	8	28
Calificación	E	A

- 10 Como es evidente en los datos de la Tabla 11, un revestimiento preparado a partir de una aplicación de dos capas/dos cocciones de esmalte en polvo 1 mostró características de limpieza significativamente mejores en comparación con un revestimiento pirolítico autolimpiable estándar.

Ejemplo 2. Aplicación de dos capas/una cocción

- 15 Las placas de ensayo se prepararon mediante un procedimiento electrostático seco de dos capas/una cocción. Se aplicó una capa base con una densidad de revestimiento de 5 a 7 g/pie² (54 a 75 g/m²), seguida de una aplicación de esmalte en polvo 1 con una densidad de revestimiento de 33 a 47 g/pie² (355 a 506 g/m²). Las placas de ensayo se cocieron a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos.

La limpiabilidad se ensayó usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12 - Limpiabilidad de esmalte en polvo 1 aplicado con un procedimiento de dos capas/una cocción

<u>Suciedad</u>	<u>Pirolítico</u>	<u>Esmalte en polvo 1</u>
AHAM	0	5
Relleno de pastel de cereza	0	4
Zumo de limón	5	5
Salsa de carne	1	5
Ketchup	1	4
Claros de huevo o batidoras de huevos	1	5
Puntuación total	8	28
Calificación	E	A

5 Como es evidente en la Tabla 12, un revestimiento preparado a partir de una aplicación de dos capas/una cocción de esmalte en polvo 1 exhibía características de limpiabilidad significativamente mejores en comparación con el revestimiento pirolítico autolimpiable mencionado.

Ejemplo 3. Color azul

10 Este es un ejemplo de una formulación de fritas para formar una versión azul del revestimiento. La fritas de vidrio según la composición E preferida de la Tabla 2 se molieron en forma de una composición de polvo electrostático usando la fórmula que se muestra en la Tabla 13. Este polvo se designa "Esmalte en polvo 2."

Tabla 13 – Formulación de polvo de esmalte en polvo 2

<u>Materia prima</u>	<u>Esmalte en polvo 2</u>
Fritas E	99,5
Óxido azul de aluminato de cobalto	0,25
Siloxano	0,18
Finura	1-2%/Tamiz M 200
Cribado	149 µm (malla 100)
Tratamiento térmico después de moler	200°F (93°C) durante 18 horas

15 Las placas de ensayo se prepararon mediante un procedimiento electrostático seco de dos capas/dos cocciones. Se aplicaron de 34 a 40 g/pie² (366 a 430 g/m²) de capa base pirolítica azul jaspeado electrostáticamente a placas de acero esmaltadas de tipo 1 limpias de 5,5 pulgadas por 5,5 pulgadas (14 cm por 14 cm). La capa base se cocinó a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos en la zona caliente en un horno eléctrico continuo. El esmalte en polvo 2 se aplicó con una tasa de revestimiento de 33 a 47 g/pie² (355 a 506 g/m²) y se calentó a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos. El esmalte en polvo 2 se cocinó en forma de un acabado azul grisáceo brillante y liso libre de defectos.

20 La limpiabilidad se ensayó usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14 – Limpiabilidad de esmalte en polvo 2 aplicado con un procedimiento de dos capas/dos cocciones

<u>Suciedad</u>	<u>Pirolítico</u>	<u>Esmalte en polvo 2</u>
AHAM	0	5
Relleno de pastel de cereza	0	4
Zumo de limón	5	5
Salsa de carne	1	5
Ketchup	1	4
Claros de huevo o batidoras de huevos	1	5
Puntuación Total	8	28
Calificación	E	A

5 Como se es evidente en los datos de la Tabla 14, un revestimiento preparado a partir de una aplicación de dos capas/dos cocciones de esmalte en polvo 2 mostró características de limpiabilidad significativamente mejores en comparación con un revestimiento pirolítico autolimpiable estándar.

Ejemplo 4. Color gris

10 Este es un ejemplo de una formulación de fritas para formar una versión gris del revestimiento. La fritas de vidrio según la composición preferida G de la tabla 2 se molieron en forma de una composición de polvo electrostático usando la fórmula mostrada en la Tabla 15. Este polvo se designa "Esmalte en polvo 3".

Tabla 15 – Formulación de polvo de esmalte en polvo 3

<u>Materia prima</u>	<u>Esmalte en polvo 3</u>
Fritas G	100
Óxido negro de cobalto	1.00
Siloxano	0,18
Finura	1-2%/Tamiz M 200
Tamiz	Malla 100
Tratamiento térmico después de moler	200°F (93°C) durante 18 horas

15 Se prepararon placas de ensayo por un procedimiento electrostático seco de dos capas/dos cocciones. Se aplicaron electrostáticamente de 34 a 40 g/pie² (366 a 430 g/m²) de capa base pirolítica gris jaspeado a placas de acero para esmaltado de tipo 1 limpia de 5,5 pulgadas por 5,5 pulgadas (14 cm por 14 cm). La capa base se cocinó a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos en la zona caliente en un horno eléctrico continuo. El esmalte en polvo 3 se aplicó con una tasa de aplicación de 33 a 47 g/pie² (355 a 506 g/m²) y se cocinó a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos. El esmalte en polvo 3 se cocinó en forma de un acabado gris brillante liso libre de defectos.

20 La limpiabilidad se ensayó usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16 – Limpiabilidad de esmalte en polvo 3 aplicado con un procedimiento de dos capas/dos cocciones

<u>Suciedad</u>	<u>Pirolítico</u>	<u>Esmalte en polvo 3</u>
AHAM	0	5
Relleno de pastel de cerezas	0	4
Zumo de limón	5	5
Salsa de carne	1	5
Ketchup	1	4
Claros de huevo batidoras de huevo	1	5
Puntuación total	8	28
Calificación	E	A

5 Como es evidente en los datos en la tabla 16, un revestimiento preparado de una aplicación de dos capas/dos cocciones de esmalte en polvo 3 exhibía significativamente mejores características de limpiabilidad comparado con un revestimiento estándar pirolítico autolimpiable.

Ejemplo 5. Dos capas/dos cocciones, húmedo/húmedo

10 La composición de vidrio preferida D de la Tabla 2 se puede moler también con aditivos convencionales conocidos por la industria para aplicación de capa por flujo, inmersión o pulverización. La frita D se molió en forma de una suspensión según la fórmula mostrada en la Tabla 17 (valores en partes en peso). Esta suspensión se designa Esmalte 3. Esta es una receta típicamente usada para revestimiento por flujo o inmersión de esmaltes, y se podrían usar también otras combinaciones de materias primas de esmalte

Tabla 17 – Formulación de suspensión

<u>Materia prima</u>	<u>Esmalte en suspensión 3</u>
Frita D	100
Óxido Negro. Espinela	1
Arcilla en gránulos	4
Óxido de aluminio	4
Fosfato de aluminio	2
Bentonita	0,45
Carbonato de magnesio	0,4
Carbonato de potasio	0,35
Aluminato de Sodio	0.031
Nitrito De Potasio	0,15
Goma arábica	0.01
Seqlene	0.018
Agua	47

15 La suspensión se aplicó con una densidad de revestimiento de 33 a 47 g/pie² (355 a 506 g/m²) a un acero base revestido cocido y aplicado previamente en húmedo y se coció a 1560°F (850°C) durante 4.0 minutos. La suspensión

de esmalte se coció en forma de un acabado gris brillante y liso, libre de defectos.

La limpiabilidad del revestimiento de esmalte resultante se ensayó usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18 – Limpiabilidad de esmalte 3 aplicado en húmedo con un procedimiento de dos capas/dos cocciones

<u>Suciedad</u>	<u>Pirolítico</u>	<u>Esmalte 3</u>
AHAM	0	5
Relleno de pastel de cereza	0	3
Zumo de limón	5	5
Salsa de carne	1	4
Ketchup	1	3
Claros de huevo o batidoras de huevos	1	5
Puntuación total	8	25
Calificación	E	A

5

Como es evidente en los datos de la Tabla 18, un revestimiento preparado a partir de una versión húmeda de Esmalte 3 exhibía características de limpiabilidad significativamente mejores en comparación con un revestimiento pirolítico autolimpiable estándar.

Ejemplo 6. Dos capas/una cocción, húmedo/seco

10 Un sustrato revestido se podría formar aplicando apropiadamente una composición de capa base húmeda como se describe aquí. La capa base se sometería a continuación a una operación de secado. Después de un secado suficiente, se aplica una composición de esmalte seco sobre la capa base seca y sin cocer. La composición de esmalte seco se puede aplicar de varios modos diferentes, que incluyen, por ejemplo, mediante técnicas de revestimiento en polvo. Después de la aplicación de la composición de esmalte, el estratificado multicapa se somete a continuación a una operación de cocción para cocer conjuntamente la capa base y la capa de esmalte.

15

Ejemplo 7. Dos capas/una cocción, húmedo/húmedo

Usando este método, se podría formar un sustrato revestido aplicando apropiadamente una composición de capa base húmeda sobre un sustrato. Antes del secado de la capa base, se aplica una composición de esmalte húmedo sobre ella. El conjunto estratificado resultante se somete a continuación a condiciones de cocción, por lo que la capa base y la capa de esmalte se cuecen ambas conjuntamente.

20

Sin duda, muchos otros beneficios se harán evidentes de la aplicación y el desarrollo futuros de esta tecnología.

Se entenderá que una cualquiera o más características o componentes de una realización descrita aquí se puede combinar con una o más características o componentes adicionales de otra realización. De este modo, la presente invención incluye todas y cada una de las combinaciones de componentes o características de las realizaciones descritas aquí.

25

Como se describe aquí anteriormente, la presente invención resuelve muchos problemas asociados con composiciones, métodos y revestimientos del tipo anterior. Sin embargo, se apreciará que las personas expertas en la técnica pueden realizar diversos cambios en los detalles, materiales y disposiciones, que se han descrito e ilustrado aquí para explicar la naturaleza de la invención, sin apartarse del principio y alcance de la invención, como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición adaptada para formar un revestimiento de esmalte sobre un sustrato metálico, comprendiendo la composición antes de la cocción en % en peso con respecto al componente de vidrio el intervalo de formulación:

(i) un componente de vidrio que incluye:

- 5 de 7,1 a 7,9% de Na₂O;
- de 7.0% a 7,7% de K₂O;
- de 0,6% a 1.0% de ZnO;
- de 2,7% a 3,3% de BaO;
- de 19,3% a 20,7% de Al₂O₃;
- 10 de 10,8% a 11,8% de SiO₂;
- de 0,7% a 1,2% de TiO₂;
- de 14,4% a 15,6% de ZrO₂;
- de 29,2% a 31,3% de P₂O₅;
- y de 0,1% a 5,2% de Co₂O₃.

15 2. Una composición de la reivindicación 1, en la que el componente de vidrio (i) incluye además:

- de 0% a 1,1% de NiO;
- de 0% a 0,7% de CuO;
- de 0% a 0,8% de MnO₂; y
- de 0% a 1,1% de Cr₂O₃.

20 3. Una composición de la reivindicación 1, que incluye además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en 0,78%-1,5% de F y 1,5-4,71% de NO₂.

4. Un método para formar un revestimiento de esmalte sobre un sustrato, comprendiendo el método:

proporcionar un sustrato;

proporcionar una composición que comprende:

25 (i) un componente de vidrio que incluye en % en peso con respecto al componente de vidrio el intervalo de formulación:

- de 7,1 a 7,9% de Na₂O,
- de 7.0% a 7,7% de K₂O,
- de 0,6% a 1.0% de ZnO,
- 30 de 2,7% a 3,3% de BaO,
- de 19,3% a 20,7% de Al₂O₃,
- de 10,8% a 11,8% de SiO₂,
- de 0,7% a 1,2% de TiO₂,
- de 14,4% a 15,6% de ZrO₂,
- 35 de 29,20% a 31,3% de P₂O₅, y
- de 0,1% a 5,2% de Co₂O₃.

depositar una capa de la composición sobre el sustrato, y

cocer la capa por formar por ello un revestimiento de esmalte sobre el sustrato.

5. Un método según la reivindicación 4, en el que la composición incluye además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en 0,78-1,5% de F y 1,5-4,71% de NO₂.
6. Un método según la reivindicación 4, en el que la cocción se realiza a una temperatura de 770°C a 870°C.
7. Un método de la reivindicación 4, en el que la cocción se realiza a la temperatura durante 2 a 8 minutos.
- 5 8. Un método de la reivindicación 4, en el que la cocción se realiza a una temperatura de 800°C a 850°C.
9. Un método de la reivindicación 4, en el que la cocción se realiza a la temperatura durante 3 a 6 minutos.
10. Un método de la reivindicación 4, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en acero y aluminio.
11. Un método de la reivindicación 4, en el que la composición se dispone sobre una capa base.
12. Un sustrato revestido preparado por el método de la reivindicación 4.