

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 235**

51 Int. Cl.:

A47J 36/02 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

C09D 127/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016 PCT/FR2016/051858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16757690 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3324798**

54 Título: **Artículo culinario que comprende un recubrimiento a base de resina fluorocarbonada y de óxido de tierra rara y procedimiento de fabricación de este artículo**

30 Prioridad:

20.07.2015 FR 1556846

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

29.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POLESEL MARIS, JÉRÔME;
CAILLIER, LAURENT y
DUBANCHET, AURÉLIEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 776 235 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 culinario que comprende un recubrimiento a base de resina fluorocarbonada y de óxido de tierra rara y procedimiento de fabricación de este artículo

5 La presente invención se refiere de manera general a un artículo culinario en el cual al menos una de las caras está provista de un recubrimiento fluorocarbonado que comprende inclusiones de óxidos de tierras raras. La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de dicho artículo culinario.

El refuerzo de la superficie de los artículos culinarios antiadherentes es una preocupación constante porque es una garantía de durabilidad de uso.

10 De manera convencional, como recubrimiento antiadherente sobre una al menos de las caras de un artículo culinario, se utiliza un recubrimiento a base de resina fluorocarbonada (por ejemplo de PTFE (politetrafluoroetileno)) sinterizada. Tales recubrimientos son conocidos no solo por sus propiedades antiadherentes, sino también por su resistencia a las agresiones de tipo químico o térmico.

15 De manera más general, los artículos culinarios, que tienen sobre su cara interna un recubrimiento antiadherente, tienen la ventaja de ser fáciles de limpiar y de permitir cocinar los alimentos con poca o incluso ninguna materia grasa. Sin embargo, tales artículos presentan el inconveniente importante de que el recubrimiento antiadherente es frágil.

Por recubrimiento frágil se entiende en particular, en el sentido de la presente invención, un recubrimiento que es susceptible de ser rayado después de una agresión de tipo mecánico tal como la provocada por un frotamiento demasiado vigoroso del recubrimiento con ayuda de una almohadilla abrasiva. .

20 Para poner remedio a este inconveniente importante y obtener un recubrimiento antiadherente cuyas propiedades mecánicas estén reforzadas, los expertos en la técnica saben realizar un recubrimiento antiadherente multicapa, en el que la primera capa que se encuentra a partir del soporte del artículo culinario (comúnmente llamada "capa de imprimación") y que sirve de enganche para una o varias capas superiores del recubrimiento antiadherente (comúnmente llamadas "capas de acabado") contiene, además de la resina fluorocarbonada sinterizada, un contenido elevado de cargas minerales u orgánicas duras (por ejemplo sílice, cuarzo o aluminio), como se describe en el documento US2011/0287251.

La adición de este tipo de cargas en los recubrimientos que comprenden al menos una resina fluorocarbonada permite mejorar su resistencia contra la abrasión, el rayado y el repelado (o delaminación de las capas).

30 Sin embargo, este tipo de refuerzo sigue siendo necesariamente limitado ya que el contenido de cargas en cada capa del recubrimiento no puede exceder más que un pequeño porcentaje en peso del peso total de la capa. Por encima de una cierta cantidad umbral de cargas, típicamente por encima del 15 % en peso de cargas en la capa, esta última puede perder su cohesión, especialmente si es una capa de imprimación, o bien incluso perder las propiedades de antiadherencia, especialmente si es una capa de acabado.

35 Además, también es conocido por los expertos en la técnica formar una sub-capa dura (o base dura) entre el soporte (en este caso, una cara de un artículo culinario) y el recubrimiento antiadherente (especialmente la capa de imprimación).

La realización de una sub-capa dura (o base dura) entre el soporte y el recubrimiento antiadherente permite no sólo mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento antiadherente (especialmente en términos de dureza), sino también conferirle una alta resistencia al rayado

La sub-capa dura (o base dura) forma entonces una barrera que impide que los rayados lleguen al soporte.

40 Especialmente para prescindir de la aplicación de dicha sub-capa dura, el solicitante ha encontrado ahora que la aplicación de una composición que comprende una resina fluorocarbonada y uno o varios óxidos de tierras raras, directamente sobre el soporte, o eventualmente sobre una capa de imprimación, permite reforzar las propiedades mecánicas (especialmente en términos de dureza y resistencia a la abrasión) del recubrimiento sin degradar la antiadherencia del mismo.

45 A diferencia de las cargas utilizadas actualmente (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) para reforzar los recubrimientos, las cargas de óxidos de tierras raras tienen la ventaja de ser a la vez duras e hidrófobas, lo que tiene el efecto de reforzar las propiedades de resistencia al rayado y a la abrasión del recubrimiento a base de resina fluorada sin degradar las propiedades antiadherentes del mismo.

50 Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un artículo culinario que presenta propiedades mecánicas mejoradas, que comprende un soporte que tiene una cara interna que puede recibir los alimentos y una cara externa destinada a ser dispuesta hacia una fuente de calor, y un recubrimiento dispuesto sobre al menos una de las dos caras, caracterizado porque el recubrimiento comprende al menos una capa que comprende:

- una matriz de resina fluorocarbonada, sola o en mezcla con una resina de enganche termoestable y resistente a una temperatura superior a 200 °C, formando esta o estas resinas una red continua sinterizada, y
 - cargas de óxidos de tierras raras dispersadas en dicha matriz, teniendo el 50 % de dichas cargas al menos su dimensión característica más grande superior o igual a 0,1 µm.
- 5 La presencia de las cargas de óxidos de tierras raras en la matriz de resina fluorocarbonada permite en particular obtener recubrimientos cuyas propiedades mecánicas están mejoradas en comparación con los recubrimientos que están exentos de tales cargas.
- Si las cargas de óxidos de tierras raras son de tamaño micrométrico, el recubrimiento del artículo culinario según la invención presenta propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los recubrimientos que comprenden
- 10 cargas de óxidos de tierras raras de tamaño nanométrico.
- De manera ventajosa, la resina fluorocarbonada se puede seleccionar en el grupo que comprende politetrafluoroetileno (PTFE), PTFE modificado, copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoropropilviniléter (PFA), copolímeros de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP).
- 15 Preferiblemente, la resina fluorocarbonada puede ser politetrafluoroetileno (PTFE), o una mezcla de PTFE y PFA (PTFE/PFA), o una mezcla de PTFE y FEP (PTFE/FEP), o una mezcla de PTFE, PFA y FEP (PTFE/PFA/FEP).
- En el marco de la presente invención, la resina fluorocarbonada se puede utilizar en mezcla con una resina de enganche, que se puede seleccionar entre poliamidas imidas (PAI), poliéteres imidas (PEI), poliamidas (PI), polietercetonas (PEK), polieterecetonas (PEEK), polietersulfuros (PES), sulfuros de polifenileno (PPS) y mezclas de los mismos.
- 20 Estas resinas de enganche tienen la ventaja de ser termoestables y resistentes a una temperatura superior a 200 °C.
- Preferiblemente, el recubrimiento que recubre una al menos de las dos caras del soporte puede comprender una capa de imprimación y al menos una capa de acabado, definiendo la una al menos de las capas de acabado una capa de superficie, comprendiendo la capa de imprimación y la capa o las capas de acabado cada una al menos una resina fluorocarbonada sinterizada, sola o en mezcla con una resina de enganche, que forma una red continua sinterizada
- 25 de resina fluorocarbonada y, cuando sea apropiado, de resina de enganche.
- De forma ventajosa, el recubrimiento que recubre una al menos de las dos caras del soporte puede comprender cargas que permiten facilitar la conducción térmica en el interior del recubrimiento antiadherente, por ejemplo cargas minerales u orgánicas y/o pigmentos.
- 30 Cabe señalar que de una manera general, es menos deseable introducir estas cargas en la capa de acabado superficial, ya que llevarían a disminuir el carácter antiadherente del recubrimiento.
- En cambio, la introducción, en al menos una capa de acabado, de cargas de óxidos de tierras raras no altera su carácter antiadherente puesto que las cargas de óxidos de tierras raras tienen la ventaja de ser hidrófobas. Por consiguiente, las cargas de óxidos de tierras raras se introducirán preferiblemente en una al menos de las capas de acabado.
- 35 De manera ventajosa, las cargas de óxidos de tierras raras pueden ser cargas de óxido de lantánido.
- Preferiblemente, las cargas de óxidos de tierras raras pueden comprender óxido de cerio, solo o en mezcla con al menos otro óxido de lantánido.
- De manera ventajosa, el 50 % de las cargas de óxidos de tierras raras tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 0,1 µm y 50 µm.
- 40 Según un modo de realización, el 50 % de las cargas de óxidos de tierras raras tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 1 µm y 50 µm, y preferiblemente entre 5 µm y 25 µm. De manera ventajosa, tales tamaños de cargas se utilizan cuando dichas cargas se introducen en una capa que no pretende ser translúcida.
- La introducción de cargas de óxidos de tierras raras caracterizadas por una granulometría de este tipo permite realizar
- 45 recubrimientos opacos caracterizados por buenas resistencias mecánicas.
- Según otro modo de realización, el 50 % de las cargas de óxidos de tierras raras tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 0,1 µm y 1 µm, y preferiblemente entre 0,1 µm y 0,3 µm. Ventajosamente, tales tamaños de cargas se utilizan cuando dichas cargas se introducen en una capa que debe permanecer translúcida con el fin de dejar aparecer un color o una decoración de la capa o capas inferiores.

La introducción de cargas de óxidos de tierras raras caracterizadas por una granulometría de este tipo permite realizar una película transparente que tiene a la vez buenas propiedades mecánicas, mientras conserva la translucidez de la capa para que la luz incidente pueda atravesarla (en su totalidad o en parte).

5 De manera ventajosa, las cargas de óxidos de tierras raras están presentes en un contenido comprendido entre 0,1 y 20 % en peso con respecto al peso total seco de la capa.

Por ejemplo, para la realización de una capa opaca, es preferible introducir cargas de óxidos de tierras raras, de las cuales el 50 % tiene al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 0,1 y 50 μm (preferiblemente entre 5 μm y 25 μm) en un contenido comprendido entre 1 y 10 % en peso con respecto al peso total seco de la capa.

10 En cambio, para la realización de una capa transparente, es preferible introducir cargas de óxidos de tierras raras, de las cuales el 50 % tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 0,1 μm y 1 μm (preferiblemente entre 0,1 μm y 0,3 μm) en un contenido comprendido entre 0,1 y 3 % en peso con respecto al peso total seco de la capa.

15 En el marco de la presente invención, el espesor seco de la capa que comprende una o varias cargas de óxidos de tierras raras está comprendido entre 1 μm y 25 μm . Estos espesores son válidos tanto para las capas opacas como para las capas transparentes.

Cabe señalar que preferiblemente, las cargas de óxidos de tierras raras comprendidas en la matriz de resina fluorocarbonada no sobresalen, para evitar rayar cualquier superficie (tal como una vitrocerámica) que pueda estar en contacto con el recubrimiento según la invención.

Cabe señalar que, ventajosamente, el soporte puede ser de material metálico, de vidrio, de cerámica o de terracota.

20 Preferiblemente, se utilizará para el artículo según la invención, un soporte metálico que puede ser ventajosamente de aluminio, anodizado o no, eventualmente pulido, cepillado, arenado o microarenado, o de acero eventualmente pulido, cepillado, arenado o microarenado, o de acero inoxidable, eventualmente pulido, cepillado, arenado o microarenado, o de acero, aluminio o hierro fundido, o de cobre, eventualmente martillado o pulido.

25 Preferiblemente, el soporte metálico del artículo según la invención puede comprender una alternancia de capas de metal y/o de aleación metálica, o es una tapa de aluminio de fundición, de aluminio o de aleaciones de aluminio duplicada con un fondo exterior de acero inoxidable.

30 Por ejemplo, a modo de soporte que comprende una alternancia de capas de metal y/o de aleaciones metálicas (o que sigue una estructura compuesta de múltiples capas), se puede considerar utilizar un soporte que consiste en un apilamiento de una capa de un acero inoxidable ferrítico, una capa de aluminio y una capa de un acero inoxidable austenítico. También se puede elegir utilizar un soporte que comprende un apilamiento de una capa de un acero inoxidable, una capa de aluminio, una capa de cobre, otra capa de aluminio y un capa de un acero inoxidable austenítico.

Finalmente, la presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de un artículo culinario según la invención.

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

- a) provisión de un soporte;
- b) preparación de una dispersión acuosa de resina fluorocarbonada, eventualmente en mezcla con la resina de enganche;
- 40 c) dispersión de las cargas de óxidos de tierras raras en la dispersión de resina fluorocarbonada;
- d) aplicación de la dispersión obtenida en la etapa c) sobre la al menos una cara del soporte; y
- e) cocción del conjunto.

45 A modo de soporte, se puede utilizar, en el marco del procedimiento según la invención, una preforma que se presenta en forma de un soporte plano. En este caso, el procedimiento según la invención comprenderá además una etapa de conformación de la preforma hasta obtener la forma del artículo deseado, siendo realizada la etapa de conformación antes de la etapa e) de cocción

Se pueden considerar también diferentes tipos de artículos según la invención. Por ejemplo, en el campo culinario, se pueden considerar discos planos destinados a ser sometidos a un proceso de embutición para presentar la forma final de un artículo culinario, o artículos culinarios propiamente dichos, destinados o no a la cocción de alimentos.

Por disco plano se entiende, en el sentido de la presente invención, una pieza metálica sólida y redonda, comercialmente plana troquelada en una lámina o tira.

En este caso, el artículo culinario considerado tendrá típicamente la forma de una tapa.

5 Se pueden utilizar también otros tipos de soportes planos, cuyo formato se adapta al artículo culinario que se desea realizar (especialmente, en formato elíptico, rectangular o cuadrado).

10 Cabe señalar que los procedimientos de fabricación de artículos culinarios no se ponen en cuestión por la nueva composición del recubrimiento según la invención. Por lo tanto, de manera completamente convencional, las cargas de óxidos de tierras raras se pueden introducir en estado seco (en forma de polvo), en forma de una dispersión acuosa o a base de disolvente (que comprende uno o varios disolventes), en las dispersiones acuosas que comprenden al menos una resina fluorocarbonada.

Por disolvente se entiende, en el sentido de la presente invención, los compuestos orgánicos u orgánicos-inorgánicos que no generan residuos carbonados.

15 Cabe señalar que la ventaja de la utilización de un disolvente en comparación con el agua es que el disolvente es más volátil. Por lo tanto, se elimina muy rápidamente una fracción importante de los compuestos carbonados mediante el secado inmediatamente después de la aplicación.

De manera ventajosa, el disolvente tiene un punto de ebullición comprendido entre 30 °C y 200 °C.

Cuando el punto de ebullición es demasiado bajo, es decir, inferior a 30 °C, la dispersión es difícil de manipular porque es susceptible de secado prematuro, en particular sobre las capas, lo que perjudica a la calidad y a la productividad del depósito.

20 Cuando el punto de ebullición es demasiado alto, es decir, superior a 200 °C, el secado previo debe ser muy potente, lo que requiere un fuerte aporte de energía.

El disolvente tiene un punto de ebullición comprendido entre 30 °C y 200 °C, y preferiblemente comprendido entre 50 °C y 140 °C.

25 Cuando el punto de ebullición está comprendido entre 50 °C y 140 °C, esto corresponde a disolventes cuya velocidad de secado es óptima, sin que se cree un secado prematuro durante la aplicación y sin que se necesiten medios de calentamiento excesivos. Este intervalo de temperatura (50 °C-140 °C) corresponde también a disolventes cuyas propiedades en términos de seguridad son aceptables.

30 Entre los tipos de disolventes que se pueden utilizar en el marco de la presente invención, se pueden citar especialmente los alcanos alifáticos, cíclicos o alicíclicos, los disolventes aromáticos, los éteres y los ésteres, los alcoholes y las cetonas.

Se debe observar que la viscosidad de las dispersiones según la invención es ajustable y se puede adaptar en función de la técnica de aplicación que se elija. Se puede realizar completamente un recubrimiento según la invención procediendo a una aplicación puntual y localizada para elaborar una capa homogénea que comprende una resina fluorocarbonada y una o varias cargas de óxidos de tierras raras.

35 Para aplicar las composiciones según la invención, se pueden citar especialmente las técnicas de aplicación elegidas entre la serigrafía, la tampografía, la pulverización, la flexografía, el recubrimiento por esparcido y la impresión por chorro de tinta.

40 La realización de una capa de recubrimiento según la invención, que presenta propiedades mecánicas mejoradas, se puede efectuar en una sola etapa, por la aplicación de una o varias capas homogéneas que comprenden una resina fluorocarbonada y una o varias cargas de óxidos de tierras raras directamente sobre un soporte, estando repartidas las cargas de óxidos de tierras raras regularmente en el espesor de la capa.

45 Sin embargo, de manera convencional, los recubrimientos de los artículos culinarios comprenden varias capas, y especialmente al menos una capa de imprimación y al menos una capa de acabado, siendo las capas de imprimación y de acabado a base de resina fluorocarbonada, eventualmente mezcladas con una resina de enganche termoestable resistente a una temperatura superior a 200 °C, comprendiendo la capa superficial de acabado al menos una resina fluorocarbonada y una o varias cargas de óxidos de tierras raras.

A modo de ejemplos no limitativos de artículos culinarios según la presente invención, se pueden citar especialmente los artículos culinarios tales como las cazuelas y las ollas, los woks y las sartenes, las planchas, las parrillas, los moldes y placas para repostería, las placas y parrillas de barbacoas.

50 Otras ventajas y particularidades de la presente invención resultarán de la descripción que sigue, dada a modo de ejemplos no limitantes.

En estos ejemplos, salvo indicación contraria, todos los porcentajes y partes están expresados en porcentajes másicos.

Ejemplos

Productos

- 5 – soporte de aluminio;
- dispersión acuosa de PTFE al 60 %;
- etoxilato de octilfenol;
- dispersión acuosa de negro de carbono al 25 %;
- 10 – sílice coloidal en forma de solución acuosa al 30 % de sílice, comercializada por la compañía Clariant con el nombre comercial Klebosol;
- poliamida imida en solución acuosa;
- emulsión de polímero acrílico al 5 % de cargas de alúmina;
- agua;
- hojuelas de mica tratadas;
- 15 – alúmina F400 (D50 = 17,3 micras).

Ensayos

Ensayo de rayado

- 20 Se evalúa la resistencia a la abrasión del recubrimiento sometiendo la capa de acabado a la acción de una almohadilla abrasiva de tipo SCOTCH BRITE (marca registrada) verde. La resistencia a la abrasión del recubrimiento se estima cualitativamente, después de múltiples pasadas de la almohadilla abrasiva sometida a un peso de 21 N. La acción de la almohadilla abrasiva se detiene o bien cuando el operador observa la aparición de una raya (que corresponde a la aparición del metal constitutivo del soporte o de la capa subyacente de la capa de acabado), o bien después de haber realizado 36000 ciclos (un ciclo equivale a una ida y vuelta). Cada 1000 ciclos, se procede a la renovación de la almohadilla usada por una almohadilla nueva.

25 Ensayo de pérdida de antiadherencia

Se evalúan las características de antiadherencia del recubrimiento de acabado por medio del ensayo de la leche carbonizada según la norma NF D 21-511. El operador observa la aparición de la raya y realiza un ensayo de adherencia de leche quemada en cada renovación de la almohadilla (véase la tabla 6 de resultados).

Ejemplos realizados (composiciones y condiciones experimentales)

- 30 Con respecto al ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2, se prepara una composición de imprimación a base de PTFE, cuya composición se indica en la tabla 1 más adelante.

- 35 Esta composición forma, después de su aplicación por pulverización sobre un soporte de aluminio que previamente ha sufrido un tratamiento de superficie y un granallado, una capa de imprimación de un recubrimiento según la invención, que comprende óxidos de tierras raras (para el ejemplo 1), o de un recubrimiento convencional que o bien comprende inclusiones de alúmina, o bien está exento de cargas (ejemplos comparativos 1 y 2 respectivamente).

Después del recubrimiento por esparcido de la capa de imprimación, se seca ésta a 70 °C durante 4 minutos.

Tabla 1

Constituyentes de la composición de imprimación	Cantidades en porcentaje másico (% en húmedo)
Dispersión acuosa de PTFE al 60 %	22,0
Etoxilato de octilfenol	0,3
Dispersión acuosa de negro de carbono al 25 %	3,6
Sílice coloidal al 30 %	14,5
Poliamida imida en solución en agua	38,4
Emulsión de polímero acrílico al 5 %	4,2

Cargas de alúmina	1,5
Agua	15,5
TOTAL	100,0

Ejemplo 1 según la invención

Se prepara una composición de acabado con inclusión de cargas de óxido de cerio, cuya composición se indica en la tabla 2 más adelante.

- 5 Después de la aplicación de la composición de imprimación sobre el soporte de aluminio (según las condiciones indicadas anteriormente) y el enfriamiento de la capa de imprimación formada, se aplica por pulverización la composición de acabado con inclusión de carga de óxidos de tierras raras sobre la capa de imprimación.

Después, se procede al secado de la capa de acabado con inclusión de carga de óxidos de tierras raras así realizada a 70 °C durante 1 minuto, y el conjunto se somete a continuación a una cocción a 415 °C durante 11 minutos.

- 10 Los espesores de las películas cocidas son de 10 micras para la capa de imprimación y de 18 micras para la capa de acabado con inclusión de carga de óxidos de tierras raras.

Tabla 2

Constituyentes de la composición de acabado con inclusión de carga de óxidos de tierras raras	Cantidades en porcentaje másico (% en húmedo) (ejemplo preferencial)
Dispersión acuosa de PTFE al 60 %	84,0
Hojuelas de mica tratadas	0,2
Emulsión de polímero acrílico al 5 %	10,0
Óxido de cerio (D50 = 17,6 micras)	2,8
Agua	3,0
TOTAL	100,0

Ejemplo comparativo 1

- 15 Se prepara una composición de acabado con inclusión de cargas de alúmina, cuya composición se indica en la tabla 3 más adelante.

Después de la aplicación de la composición de imprimación sobre el soporte de aluminio (según las condiciones indicadas anteriormente) y el enfriamiento de la capa de imprimación formada, se aplica por pulverización la composición de acabado con inclusión de cargas de alúmina sobre la capa de imprimación

- 20 Después, se procede al secado de la capa de acabado con inclusión de cargas de alúmina así realizada a 70 °C durante 1 minuto, y el conjunto se somete a continuación a una cocción a 415 °C durante 11 minutos.

Los espesores de las películas cocidas son de 10 micras para la capa de imprimación y de 18 micras para la capa de acabado con inclusión de cargas de alúmina.

Tabla 3

Constituyentes de la composición de acabado con inclusión de cargas de alúmina	Cantidades en porcentaje másico (% en húmedo) (ejemplo preferencial)
Dispersión acuosa de PTFE al 60 %	84,0
Hojuelas de mica tratadas	0,2
Emulsión de polímero acrílico al 5 %	10,0
Alúmina F400 (D50 = 17,3 micras)	2,8
Agua	3,0
TOTAL	100,0

25

Ejemplo comparativo 2

Con respecto al ejemplo comparativo 2, se prepara una composición de acabado sin cargas, cuya composición se indica en la tabla 4 más adelante.

Después de la aplicación de la composición de imprimación sobre el soporte de aluminio (según las condiciones indicadas anteriormente) y el enfriamiento de la capa de imprimación formada, se aplica por pulverización la composición de acabado sin carga sobre la capa de imprimación.

Después, se procede al secado de la capa de acabado con inclusión de cargas de alúmina así realizada a 70 °C durante 1 minuto, y el conjunto se somete a continuación a una cocción a 415 °C durante 11 minutos.

Los espesores de las películas cocidas son de 10 micras para la capa de imprimación y de 18 micras para la capa de acabado sin cargas.

10 Tabla 4

Constituyentes de la composición de acabado sin carga	Cantidades en porcentaje másico (% en húmedo) (ejemplo preferencial)
Dispersión acuosa de PTFE al 60 %	86,8
Hojuelas de mica tratadas	0,2
Emulsión de polímero acrílico al 5 %	10,0
Agua	3,0
TOTAL	100,0

Resultados de los ensayos realizados

Ensayo de rayado y de pérdida de antiadherencia de los recubrimientos obtenidos

15 Se evalúa la capacidad de resistencia a la abrasión y a la pérdida de antiadherencia de los recubrimientos realizados en el ejemplo 1 y en los ejemplos comparativos 1 y 2 según los ensayos indicados anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5

Ejemplos	Aparición de la raya después de 36000 ciclos	Antiadherencia después de 36000 ciclos
Ejemplo 1	No	Excelente
Ejemplo comparativo 1	No	Adherencia de la leche
Ejemplo comparativo 2	Si, a 26000 ciclos	Excelente

20 Esta tabla 5 demuestra que la inclusión de cargas de óxido de cerio en la capa de acabado permite reforzar las propiedades mecánicas del recubrimiento sin degradar la antiadherencia.

REIVINDICACIONES

1. Artículo culinario que comprende un soporte que tiene una cara interna que puede recibir los alimentos y una cara externa destinada a ser dispuesta hacia una fuente de calor, y un recubrimiento dispuesto sobre al menos una de las dos caras,
- 5 estando caracterizado dicho artículo culinario porque el recubrimiento comprende al menos una capa que comprende:
 - una matriz de resina fluorocarbonada, sola o en mezcla con una resina de enganche termoestable y resistente a una temperatura superior a 200 °C, formando esta o estas resinas una red continua sinterizada, y
 - cargas de óxidos de tierras raras dispersadas en dicha matriz, teniendo el 50 % de dichas cargas al menos su dimensión característica más grande superior o igual a 0,1 µm.
- 10 2. Artículo culinario según la reivindicación 1, en el que la resina fluorocarbonada se selecciona del grupo que comprende politetrafluoroetileno (PTFE), PTFE modificado, copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoropropilviniléter (PFA), copolímeros de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP).
3. Artículo culinario según la reivindicación 2, en el que la resina fluorocarbonada es politetrafluoroetileno (PTFE), o una mezcla de PTFE y PFA (PTFE/PFA), o una mezcla de PTFE y FEP (PTFE/FEP), o una mezcla de PTFE, PFA y FEP (PTFE/PFA/FEP).
- 15 4. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina de enganche se selecciona entre poliamidas imidas (PAI), poliéteres imidas (PEI), poliamidas (PI), polietercetonas (PEK), polieteretercetonas (PEEK), polietersulfuros (PES), sulfuros de polifenileno (PPS) y mezclas de los mismos.
- 20 5. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las cargas de óxidos de tierras raras son cargas de óxido de lantánido.
6. Artículo culinario según la reivindicación 5, en el que las cargas de óxidos de tierras raras comprenden óxido de cerio, solo o en mezcla con al menos otro óxido de lantánido.
7. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el 50 % de las cargas de óxidos de tierras raras tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 0,1 µm y 50 µm.
- 25 8. Artículo culinario según la reivindicación 7, en el que el 50 % de las cargas de óxidos de tierras raras tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 1 µm y 50 µm, y preferiblemente entre 5 µm y 25 µm.
9. Artículo culinario según la reivindicación 7, en el que el 50 % de las cargas de óxidos de tierras raras tienen al menos su dimensión característica más grande comprendida entre 0,1 µm y 1 µm, y preferiblemente entre 0,1 µm y 0,3 µm.
- 30 10. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las cargas de óxidos de tierras raras están presentes en un contenido comprendido entre 0,1 y 20 % en peso con respecto al peso total seco de la capa.
11. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el espesor seco de dicha capa está comprendido entre 1 µm y 25 µm.
- 35 12. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte es de material metálico, de vidrio, de cerámica o de terracota.
13. Artículo culinario según la reivindicación 12, en el que el soporte es metálico y es de aluminio, anodizado o no, eventualmente pulido, cepillado, arenado o microarenado, o de acero eventualmente pulido, cepillado, arenado o microarenado, o de acero inoxidable, eventualmente pulido, cepillado, arenado o microarenado, o de acero, aluminio o hierro fundido, o de cobre, eventualmente martillado o pulido.
- 40 14. Artículo culinario según la reivindicación 13, en el que el soporte es metálico y comprende una alternancia de capas de metal y/o de aleación metálica, o es una tapa de aluminio de fundición, de aluminio o de aleaciones de aluminio duplicada con un fondo exterior de acero inoxidable.
- 45 15. Procedimiento de fabricación de un artículo culinario tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
 - a) provisión de un soporte;
 - b) preparación de una dispersión acuosa de resina fluorocarbonada, eventualmente en mezcla con la resina de enganche;

- c) dispersión de las cargas de óxidos de tierras raras en la dispersión de resina fluorocarbonada;
- d) aplicación de la dispersión obtenida en la etapa c) sobre la al menos una cara del soporte; y
- e) cocción del conjunto.