(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 786 299**

(51) Int. Cl.:

C25D 9/12	(2006.01)
A47J 36/02	(2006.01)
B05D 5/08	(2006.01)
C23C 14/08	(2006.01)
C25D 15/00	(2006.01)
C23C 18/12	(2006.01)
C23C 4/11	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016** **PCT/FR2016/051857**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017** **WO17013351**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016** **E 16757283 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 3325694**

(54) Título: **Artículo culinario que comprende una capa de óxido de tierra rara**

(30) Prioridad:

21.07.2015 FR 1556895

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2020

(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 2 786 299 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 una capa de óxido de tierra rara

La presente invención concierne de manera general a un artículo culinario en el que al menos una de sus caras está provista de un revestimiento que comprende al menos una capa de óxido de tierra rara y de cargas dispersadas en la matriz.

Actualmente, los diferentes revestimientos utilizados en los utensilios culinarios de cocción presentan, cada uno, en función de su naturaleza, propiedades esenciales de prestaciones, diferentes en función de la naturaleza del revestimiento.

Así, los revestimientos a base de resina fluorocarbonada (por ejemplo a base de politetrafluoroetileno (PTFE)) presentan excelentes propiedades de antiadhesividad, mientras que los revestimientos a base de esmalte o sólido-gel (más conocidos con el nombre de cerámicas) presentan excelentes propiedades de dureza y de robustez a temperaturas elevadas (especialmente superiores a 400 ºC)

Sin embargo, no existe, actualmente, un revestimiento que combine el conjunto de estas propiedades, o al menos todavía no, de manera optimizada.

Loa revestimientos antiadhesivos a base de resina fluorocarbonada pueden en cierta medida ser optimizados contra la abrasión, el raspado y el pelado (deslaminado de las capas), por ejemplo por la adición de cargas en las formulaciones (ejemplos: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, SiC, BN, diamante, etc.) pero sin alcanzar por ello las prestaciones mecánicas de los revestimientos a base de esmalte o de sólido-gel.

Las propiedades de antiadhesividad de los revestimientos a base de sólido-gel pueden en cierta medida ser optimizadas por ejemplo por la adición de aditivos de lubricación de tipo polidimetilsiloxano pero sin llegar por ello a las prestaciones antiadhesivas de los revestimientos a base de resina fluorocabonada. En lo que concierne a los revestimientos a base de esmalte, su nivel de antiadhesividad permanece pequeño cualesquiera que sean las soluciones técnicas conocidas utilizadas. Para resolver este problema, la solicitante ha puesto a punto un revestimiento que comprende al menos una capa de óxido de tierra rara, teniendo los óxidos de tierras raras la particularidad de presentar no solamente una dureza mecánica y una resistencia a la abrasión comparables a las de los esmaltes y cerámicas, sino igualmente excelentes propiedades intrínsecas de hidrofobia que permiten al revestimiento obtenido presentar una antiadhesividad comparable a la de los revestimientos fluorocarbonados y adaptada para la aplicación culinaria.

La utilización de óxido de tierra rara en revestimientos cerámicos es conocida por el experto en la materia. Así, el documento de patente FR 2925063 concierne a una capa de cerámica rica en óxidos de tierras raras utilizada en el ámbito de los condensadores o las turbinas de vapor. Este documento describe un substrato metálico recubierto de un material que comprende un óxido primario y un óxido secundario. El óxido primario comprende cerio y hafnio y óxido el secundario comprende un catión de óxido secundario elegido en el conjunto que comprende los cationes de tierras raras, de itrio y de escandio.

El revestimiento de FR 2925063 permite obtener materiales cerámicos dotados de una resistencia relativamente grande al mojado por diversos líquidos tales como el agua.

El documento JP H 03-43476 describe utensilios de cocción con un revestimiento antiadherente que sea duro y resistente al calor. La capa comprende un siloxano, polvo de vidrio, partículas de MoS2, BaF2 y CeO2.

La presente invención tiene por objeto por tanto un artículo culinario que comprende un soporte que presenta una cara exterior destinada a ser dispuesta hacia una fuente de calor, y un revestimiento dispuesto sobre al menos una de las dos caras, caracterizado por que el revestimiento comprende al menos una capa de óxido de tierra rara, continua o discontinua, que comprende una matriz de al menos un óxido de tierra rara y cargas dispersadas en la matriz tales como las indicadas en la reivindicación 1.

Según una alternativa ventajosa de la invención, la matriz de óxido de tierra rara puede comprender al menos un óxido de lantánido.

Según otra alternativa ventajosa, la matriz de óxido de tierra rara puede comprender óxido de cerio, solo o en mezcla con al menos otro óxido de lantánido.

La incorporación de óxido de cerio en la matriz de óxido de tierra rara confiere a la capa de óxido de tierra rara el efecto de barrera (anticorrosión, antioxidación, impermeabilidad a los líquidos y gases).

Este efecto barrera resulta de la propiedad hidrofóbica del óxido de cerio (denominado comúnmente cerina), que en particular tiene por efecto hacerle insoluble en el agua.

La capa de óxido de tierra rara comprende además cargas dispersadas en la citada matriz, siendo elegidas las cargas en el grupo que comprende las resinas fluorocabonadas, las poliétereterceton as (PEEK), las poliétercetonas (PEK),

las poliamidas (PI), las poliamidas-imidas (PAI), las poliétersulfonas (PES), los polisulfuros de fenileno (PPS), las bolas de silicona, y sus mezclas.

Este tipo de adición tiene por efecto mejorar, o suprimir, los problemas ligados con la fracturación de la capa de óxido de lantánido por efecto de disipación de energía mecánica. Este tipo de adición no altera el carácter hidrófobo de la capa de óxido de tierra rara.

Preferentemente, las cargas pueden comprender una resina fluorocabonada que puede ser elegida en el grupo que comprende el PTFE, el PTFE modificado, los copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoropropilviniléter (PFA), los copolímeros de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP) y sus mezclas.

En el marco de la presente invención, las cargas pueden estar presentes preferentemente en un contenido comprendido entre el 0,1% y el 50% en peso con respecto al peso total seco de la capa de óxido de tierra rara. El contenido en cargas no debe exceder del 50% en peso con el fin de conservar las propiedades fisicoquímicas del óxido de cerio.

De manera ventajosa, el grosor de la capa de óxido de tierra rara puede estar comprendido entre 0,1 µm y 50 µm. Hay que observar que el grosor de las capas de óxido de tierra rara depende del procedimiento de aplicación utilizado.

Por otra parte, es preferible que las cargas no sobresalgan. En efecto, si sobresalieran cargas, especialmente en el caso de cargas no fluoradas, las propiedades de antiadhesividad del revestimiento podrían quedar disminuidas.

Preferentemente, la superficie de la capa de óxido de tierra rara puede ser estructurada o texturada.

Una estructuración de la superficie de la capa de óxido de tierra rara permite ventajosamente reducir la mojabilidad de la superficie de óxido de tierra rara y por tanto obtener una capa de óxido de tierra rara superhidrófoba.

Por capa superhidrófoba, se entiende, en el sentido de la presente invención, una superficie que presente un ángulo de contacto con una gota de agua superior a 150º.

En el sentido de la presente invención, se entiende por superficie estructurara o texturada, una superficie caracterizada por un relieve o una rugosidad controlada y dominada.

De manera ventajosa, el soporte puede ser de material metálico, de vidrio, de cerámica, de tierra cocida o de plástico.

Preferentemente, el soporte puede ser metálico y puede ser de aluminio o de aleación de aluminio, anodizado o no, eventualmente pulido, cepillado o tratado con microbolas, o de acero eventualmente pulido, cepillado, arenado o tratado con microbolas, o de fundición de acero, de aluminio o de hierro, o de cobre eventualmente martillado o pulido.

Preferentemente, el soporte puede ser metálico y puede comprender una alternancia de capas de metal y/o de aleación metálica, o es un casquete de aluminio de fundición, de aluminio o de aleaciones de aluminio doblado con un fondo exterior de acero inoxidable.

Según un modo de realización de la presente invención, el revestimiento puede comprender además, dispuesta sobre la capa de óxido de tierra rara, al menos una capa que comprende al menos una resina fluorocabonada, sola o en mezcla con una resina de agarre termoestable y resistente a una temperatura superior a 200 ºC, formando esta o estas resinas una red continua sinterizada.

Ventajosamente, en este modo de realización, la resina fluorocabonada puede ser elegida en el grupo que comprende el PTFE, el PTFE modificado, los copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoropropilviniléter (PFA), los copolímeros de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP), y sus mezclas.

Preferentemente, en este modo de realización, la resina de agarre puede ser elegida entre las poliamidas imidas (PAI), las poliéteres imidas (PEI), las poliamidas (PI), las poliacetonas (PEK), las poliéteretercetonas (PEEK), los poliétersulfuros (PES), los sulfuros de polifenileno (PPS), y sus mezclas.

Estas resinas de agarre tienen la ventaja de ser termoestables y resistentes a una temperatura superior a 200 ºC.

A modo de ejemplos no limitativos de artículos culinarios de conformidad con la presente invención, se citarán especialmente artículos culinarios tales como las cacerolas y las sartenes, los woks y las salteadoras, las creperas, las parrillas, los moldes y placas para la pastelería, las placas y parrillas de barbacoa.

El artículo culinario según la presente invención puede ser preparado por cualquier método adecuado conocido por el experto en la materia. La capa de óxido de tierra rara puede ser aplicada especialmente por pulverización-pirólisis, por pulverización térmica, por la técnica PVD (depósito en fase vapor) por vía sólido-gel, o incluso por electroquímica y sinterización.

Debe observarse que el compuesto de partida para la aplicación de la capa de óxido de tierra rara puede presentarse en dos formas:

- en forma de polvo de óxido de tierra rara pura, o mezclada con otros materiales igualmente en forma de polvo,
- o en forma de dispersión de óxido de tierra rara coloidal estabilizada en un medio acuoso o disolvente,
- o bien en forma de solución de precursores de sales de tierras raras de tipo nitrato, acetato, acetilacetonato, cloruro o amonio en agua, un alcohol o en un éster.

Dicha solución de precursores puede comprender además uno o varios aditivos. Este o estos aditivos pueden ser especialmente un ácido tal como el ácido acético, el ácido cítrico o incluso el ácido tartárico. Estos ácidos permiten actuar como complejante sobre los precursores de sales, y especialmente sobre los precursores de sales de tierras raras. La introducción de tales aditivos en la solución de precursores puede así permitir obtener una red de óxido de tierra rara regular y densa, limitando así la formación de porosidad en la matriz de la capa.

Una aplicación por pulverización-pirólisis comprende la pulverización o la nebulización en forma de gotas de una solución de precursores de sales de tierras raras hacia al menos una de las caras de un artículo culinario mantenido a alta temperatura, idealmente superior a 350 ºC. La temperatura de la cara del artículo es mantenida con un umbral que permite la pirolisis de la sal de tierra rara antes de su contacto con la cara para generar un óxido de tierra rara adherente sobre la cara en forma de nanopartículas. El depósito por pulverización-pirólisis permite generar una capa de óxido de tierra rara por efecto aditivo.

Una post-cocción del artículo a más alta temperatura que la temperatura utilizada durante el depósito de la capa permite eventualmente mejorar la cristalinidad y la densidad de la capa de óxido de tierra rara (a modo de ejemplo, la post-cocción puede ser realizada a una temperatura superior a 400 ºC).

Una aplicación por pulverización térmica (o proyección térmica) es realizada a una temperatura suficiente para permitir la fusión del óxido de tierra rara que se presente en forma de polvo de óxido de tierra rara pura o mezclada con otros materiales igualmente en forma de polvo, o bien en forma de una solución de precursores de sales de tierras raras.

En el caso en que el compuesto de partida esté en forma de polvo fino de óxido de tierra rara, se le inyecta lo más próximo a la llama o a la antorcha. El calor en el núcleo producido (idealmente > 2500 ºC) permite la fusión de los granos que componen el polvo de óxido, permitiendo el flujo continuo del gas combustible o ionizado que alimenta a la antorcha en paralelo inducir una proyección con una energía cinética suficiente de los granos en fusión para proyectarles sobre la superficie de un artículo culinario, hacerles adherir y generar así poco a poco una capa densa.

En vez del polvo, puede inyectarse un compuesto de partida de tipo precursores de sales de tierras raras en solución a nivel de la antorcha de plasma o de llama de espray pero en una zona de menor temperatura para iniciar la pirolisis de las sales de tierras raras y proyectarlas sobre la superficie del artículo culinario para realizar una capa de óxido de tierra rara. La oxidación es provocada por el oxígeno ambiente para una antorcha de plasma atmosférica.

El espray térmico, o proyector térmico, en el marco de la presente invención, puede ser una antorcha de plasma que utiliza una composición de gases portadores ionizados de tipo argón/hidrógeno Ar/H_2, o un espray de tipo llama o HVOF que utiliza una composición de gas comburente/carburante de tipo oxígeno/acetileno.

A modo de ejemplo, el espray térmico por antorcha de plasma permite generar una temperatura en el núcleo del orden de 15000 ºC. En el transcurso de la proyección por espray térmico, la superficie del artículo culinario es mantenida a una temperatura de 200 ºC a 350 ºC para mejorar la cinética de esparcimiento y de adherencia de las partículas de óxido en fusión durante su impacto sobre la superficie. Por efecto acumulativo, pueden generarse así capas de varias micras, o incluso de varias decenas de micras.

Como se mencionó anteriormente, se dispersan cargas en la capa de óxido de tierra rara. Estas cargas pueden ser introducidas especialmente en forma de una dispersión de partículas poliméricas (en una solución de precursores de sales de tierras raras) o en forma de polvo seco (en una solución de precursores de sales de tierras raras o en el polvo que comprende el óxido de tierra rara).

Comprendiendo el compuesto de partida cargas, el procedimiento de aplicación de la capa de óxido de tierra rara debe ser optimizado con el fin de no provocar la degradación térmica total de las cargas durante la aplicación.

Ventajosamente, como se mencionó anteriormente, la capa de óxido de tierra rara puede ser estructurada (o texturada). Esta estructuración puede ser obtenida, por ejemplo, por estampación de la superficie del soporte de un artículo culinario, por grabado químico o físico de la superficie del soporte de un artículo culinario previamente recubierto de una resina que lleve el motivo que haya que reproducir, siendo esta resina preferentemente fotorreticulable.

Ejemplos

Los ejemplos 5, 8 y 9 son según la invención; los ejemplos 1-4, 6, 7, 10 no son según la invención.

Ejemplo 1: Preparación y aplicación por pulverización-pirólisis de una capa de óxido de cerio

La composición de precursores se prepara como sigue:

- se diluye acetato de cerio ($Ce(OOCCH_3)_3.H_2O$) en una mezcla de agua: etanol con relación en volumen de 70:30;
- después, se agita la solución durante 36 h a temperatura ambiente con el fin de obtener una solución transparente sin precipitados, que tenga una concentración de cerio de 0,02 mol/L.

La aplicación por pulverización-pirólisis de esta composición se realiza de manera repetida sobre la superficie de una muestra de acero inoxidable. Estas aplicaciones son realizadas por medio de una pistola o de un nebulizador manteniendo la muestra a una distancia de aproximadamente 20 cm de la pistola del nebulizador, siendo mantenida la superficie de la muestra a una temperatura superior a 350 ºC para cristalizar el depósito en forma sólida de óxido de cerio en la superficie de la muestra.

La aplicación repetida de 10 a 20 ciclos de pulverización permite formar una capa sólida de óxido de tierra rara que tenga un grosor submicrométrico, comprendido entre 100 nm y 400 nm.

Ejemplo 2: Preparación y aplicación por pulverización-pirólisis de una capa de óxido de cerio

Por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, se aplica una capa de óxido de tierra rara a partir de una composición de precursores preparada añadiendo L-prolina como agente de quelación a nitrato de cerio (III) hidratado ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) en una relación molar 1:1.

Ejemplo 3: Preparación y aplicación por pulverización-pirólisis de una capa de óxido de cerio

Se prepara una composición de precursores diluyendo cloruro de cerio heptahidrato ($CeCl_3.7H_2O$) en una mezcla de agua: etanol con una relación molar de 3:1 para obtener una concentración de cerio comprendida entre 0,05 mol/L y 0,025 mol/L.

En este ejemplo de realización, el depósito por pulverización se hace por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 sobre la superficie de una muestra de vidrio mantenida a 400 ºC para obtener una capa de óxido de tierra rara continua y homogénea.

Ejemplo 4: Preparación y aplicación por pulverización térmica (o proyección térmica) de una capa de óxido de cerio

Se prepara la composición de precursores como sigue:

- se solubilizan 75 g de nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) en 1,5 litros de agua pura;
- después, se agita la solución durante 20 min.

A continuación se inyecta la composición de precursores en una antorcha de plasma parametrizada con un flujo de gas portador (de tipo mezcla Ar/H_2) suficiente para provocar la pirolisis del óxido de cerio antes del contacto con la superficie de una muestra de aluminio.

El cero así atomizado se encuentra oxidado en forma de óxido d cerio sobre la superficie. Se realiza así, poco a poco, por efecto aditivo, una capa de óxido de cerio sobre la superficie de la muestra.

Ejemplo 5: Preparación y aplicación por pulverización térmica (o proyección térmica) de una capa de óxido de cerio que comprende cargas de polímero fluorado

Se prepara un polvo mezclando polvo de óxido de cerio, con un tamaño de grano comprendido entre 30 micras y 70 micras, y de polvo de PTFE (o de PFA), con un tamaño de grano comprendido entre 10 micras y 50 micras.

A continuación se inyecta el polvo en una antorcha de plasma parametrizada con flujo de gas portador (de tipo mezcla Ar/H_2) suficiente para provocar la pirólisis del óxido de cerio antes del contacto con la superficie de una muestra de aluminio. La distancia de proyección entre la antorcha y la superficie de la muestra s del orden de 125 mm y se pulveriza el polvo con una velocidad de desplazamiento lineal de la antorcha de plasma del orden de 75 m/min.

La superficie de la muestra sobre la cual se aplica el polvo es mantenida a 300 ºC para mejorar la cinética de difusión de los granos de óxido de cerio en fusión y la homogeneidad de la capa de óxido de tierra rara, que comprende partículas PTFE (o de PFA).

La capa de óxido de tierra rara así generada llega a ser de algunas decenas de micras de grosor.

Ejemplo 6: Preparación y aplicación por vía de PVD de una capa de óxido de cerio, sobre una muestra estructurada

La capa de óxido de tierra rara superhidrófoba es realizada en dos etapas sucesivas:

1) texturación de la superficie de la muestra metálica de tipo aluminio, seguida de un

2) depósito por PVD de la capa de óxido de cerio hidrófoba sobre la superficie texturada de la muestra.

Existen varias variantes concernientes a la etapa 1), denominada etapa de texturación.

Por ejemplo, la primera variante consiste en texturar la superficie de la muestra procediendo a un grabado químico de la superficie (depósito de resina fotorreticulable / aislamiento a través de una máscara adaptada / apertura de las zonas no aisladas al disolvente con el fin de crear el motivo que haya que reproducir), que conduce a la formación de salientes en la superficie de la muestra.

El tiempo de grabado permite controlar la profundidad de los motivos. Los salientes miden 9 µm de ancho, están espaciados uno de otro 11 µm y tienen una profundidad de 15 µm.

La segunda variante consiste en texturar la superficie de la muestra de modo aleatorio por ataque químico.

En esta variante de realización, la superficie de la muestra de aluminio es atacada en vía ácida de manera aleatoria de modo que se obtengan los parámetros de rugosidad siguientes:

- Ra de 5 micras,

- Rq de 5 micras, y

- Rz de 25 micras.

La tercera variante de realización consiste en proceder a una estampación por matriz texturada de la superficie de la muestra.

En esta variante, la superficie de la muestra es texturada a presión por una matriz dura texturada de nitruro de titanio. Los salientes reproducidos miden 9 µm de ancho, están espaciados uno de otro 11 µm y tienen una profundidad de 15 µm

La etapa 2) es una etapa de depósito de una capa continua de óxido de cerio, sobre la superficie texturada, por tecnología PVD. El depósito es realizado al vacío, por vía de la utilización de un blanco de óxido de cerio sinterizado.

La capa así obtenida mide entre 50 nm (en la superficie texturada de manera aleatoria de la segunda variante) y 500 nm de grosor (en la superficie que comprende los salientes de las primera y tercera variantes) y sigue con precisión los contornos de la texturación.

Ejemplo 7: Preparación y aplicación por vía sólido-gel (alcóxidos) de una capa de óxido de cerio

Se mezcla butóxido de cerio con 2-butanol con una relación molar de 0,1; se añade después a la mezcla acetilacetonato, que desempeña la función de agente quelante.

Después, se introduce gota a gota una solución acuosa de ácido clorhídrico concentrado a 1 mol/L, bajo agitación (obsérvese que la relación molar butóxido de cerio / acetilacetonato es de 2, y la del butóxido de cerio / agua es de 0,5), y el sólido así obtenido es agitado durante 48 horas hasta alcanzar el equilibrio adecuado de las reacciones de hidrólisis / condensación.

Se añade después un pigmento negro inorgánico, compuesto de cobre, cromo y hierro en un contenido del 5% en peso con respecto al peso total de la solución, y finalmente, se introduce una carga de alúmina alfa, bajo agitación, con un contenido del 4% en peso con respecto al peso total de la solución.

En este ejemplo de realización, se realiza una capa de óxido de cerio por vía sólido-gel, gracias a la reacción de hidrólisis / condensación de butóxido de cerio.

Para hacer esto, se pulveriza la solución obtenida, como se detalló anteriormente sobre la superficie de la muestra de aluminio que previamente ha sido arenada y desengrasada, siendo llevada la superficie de la muestra a una temperatura comprendida entre 60 ºC y 80 ºC con el fin de evitar los derrames y de evacuar una parte de los disolventes durante el recubrimiento.

Con el fin de obtener un grosor adecuado al tiempo que se minimice el riesgo de fisuración de la capa, se realiza un secado a 80 ºC durante 5 minutos de una primera capa, antes de pulverizar una segunda capa de la misma solución de sólido-gel sobre la muestra.

Se realiza una pre-cocción de la capa de óxido de tierra rara a 120 ºC durante 10 minutos con el fin de evacuar una mayor parte de los disolventes.

Finalmente, el conjunto muestra y capa de óxido de tierra rara es sometido a un tratamiento térmico a 350 ºC con el fin de densificar la red de óxido de cerio.

La capa de óxido de tierra rara obtenida presenta un grosor de 15 µm, sin fisuración visible al microscopio binocular.

Ejemplo 8: Preparación y aplicación por vía sólido-gel (alcóxidos) de un capa de óxido de tierra rara que comprende cargas de polímero fluorado

Se añade a la solución sólido-gel del ejemplo 7, un polvo de PTFE en contenido en peso del 2% del peso total de la solución. Después, se realiza una capa de cerio por vía sólido-gel gracias a la reacción de hidrólisis / condensación del butóxido de cerio como se indicó en el ejemplo 7.

Debe observarse que estas partículas de PTFE tienen por efecto mejorar las propiedades de hidrofobia y de antiadherencia de la capa de óxido de tierra rara.

Ejemplo 9: Preparación y aplicación por vía sólido-gel (sales) de una capa de óxido de cerio que comprende cargas de polímero fluorado

Se disuelve nitrato de cerio en agua desmineralizada de modo que se obtenga una concentración de 1 mol/L, después se añade ácido cítrico puro al 99,5%, bajo agitación, con una relación molar nitrato de cerio / ácido cítrico de 0,5.

Se agita la solución durante 1 hora a temperatura ambiente, y se añade una mezcla constituida de isopropanol y de polvo de PTFE (relación másica 48/2) a la solución en una relación volúmica 1:1, con el fin de mejorar la duración de vida de servicio del sólido e introducir las cargas fluoradas que aumentarán el carácter hidrófobo del revestimiento.

Finalmente, se agita la solución durante 24 horas hasta obtener un sólido estable y traslúcido.

A continuación se pulveriza la solución obtenida para obtener una capa de óxido de tierra rara sobre la superficie de una muestra de aluminio lisa previamente desengrasada, siendo llevada la superficie de la muestra a una temperatura comprendida entre 40 ºC y 60 ºC con el fin de evitar los derrames y de evacuar una parte de los disolventes durante el esparcimiento.

Después de un primer secado a 100 ºC durante 10 minutos, la muestra de aluminio es sometida a un tratamiento térmico a 380 ºC durante 30 minutos con el fin de condensar la red de óxido de cerio.

Se obtiene una capa de óxido de cerio de 500 nm de grosor.

Ejemplo 10: Preparación y aplicación por vía electroquímica y sinterización de una capa de óxido de cerio

Se sitúa una muestra de aluminio lisa previamente desengrasada en el electrodo negativo de un sistema de depósito electroquímico.

Los precursores Ce $(NO_3)_3$ – $6H_2O$ están en solución acuosa (0,1 mol/L) en presencia de amoniaco NH3 al 5% en volumen.

La capa de óxido de tierra rara a base de hidróxido de cerio se forma en 1 hora aplicando, al sistema de depósito electroquímico, un potencial de 3 V.

La capa de óxido de tierra rara a base de hidróxido de cerio amorfa es finalmente oxidada al aire a 550 ºC durante 5 horas para dar una película de óxido de cerio de 0,5 micras de grosor.

Resultados de las pruebas realizadas

Prueba de hidrofobicidad de los revestimientos obtenidos

Se evalúa al carácter hidrófobo de los revestimientos realizados según los ejemplos precedentes midiendo el ángulo de contacto de una gota de agua sobre el revestimiento con goniómetro de tipo Digidrop de GBX. Los resultados de estas mediciones se indican en la tabla siguiente.

Ejemplos	Angulo de contacto (en º)
1	105
2	105
3	105
4	110
5	115
6	170

7	105
8	115
9	115
10	115

REIVINDICACIONES

1. Artículo culinario que comprende un soporte que presenta una cara inferior que puede recibir alimentos y una cara exterior destinada a estar dispuesta hacia una fuente de calor, y un revestimiento dispuesto sobre al menos una de las dos caras

estando caracterizado el citado artículo culinario por que el revestimiento comprende al menos una capa de óxido de tierra rara que comprende una matriz de al menos un óxido de tierra rara, y

por que la capa de óxido de tierra rara comprende además cargas dispersadas en la citada matriz, siendo elegidas las citadas cargas en el grupo que comprende las resinas fluorocarbonadas, las poliéteretercetonas (PEEK), las poliétercetonas (PEK), las poliamidas (PI), las poliamidas imidas (PAI), las poliétersulfonas (PES), los polisufuros de fenileno (PPS), las bolas de silicona, y sus mezclas.

2. Artículo culinario según la reivindicación 1, en el cual la citada matriz comprende al menos un óxido de lantánido.

3. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la citada matriz comprende óxido de cerio, solo o en mezcla con al menos otro óxido de lantánido.

4. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual las cargas comprenden una resina fluorocabonada elegida en el grupo que comprende el politetrafluoroetileno (PTFE), el PTFE modificado, los copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoropropilviniléter (PFA), los copolímeros de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP) y sus mezclas.

5. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual las cargas están presentes en un contenido comprendido entre el 0,1% y el 50% en peso con respecto al peso total seco de la capa de óxido de tierra rara.

6. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el grosor de la capa de óxido de tierra rara está comprendido entre 0,1 µm y 50 µm.

7. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la superficie de la capa de óxido de tierra rara está estructurada.

8. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el soporte es de material metálico, de vidrio, de cerámica, de tierra cocida o de plástico.

9. Artículo culinario según la reivindicación 8, en el cual el soporte es metálico y es de aluminio o aleación de aluminio, anodizado o no, eventualmente pulido, cepilladlo, arenado o tratado con microbolas, o de acero pulido, cepillado, arenado o tratado con microbolas, o de fundición de acero, de aluminio o de hierro, o de cobre eventualmente martillado o pulido.

10. Artículo culinario según la reivindicación 8, en el cual el soporte es metálico y comprende una alternancia de capas de metal y/o de aleación metálica o es un casquete de aluminio de fundición, de aluminio o de aleaciones de aluminio doblado con un fondo exterior de acero inoxidable

11. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el revestimiento comprende además, dispuesta sobre la capa de óxido de tierra rara, al menos una capa que comprende al menos una resina fluorocabonada, sola o en mezcla con una resistencia de agarre termoestable y resistente a una temperatura superior a 200 ºC, formando esta o estas resinas una red continua sinterizada.

12. Artículo culinario según la reivindicación 11, en el cual la resina fluorocabonada es elegida en el grupo que comprende el politetrafluoroetileno (PTFE), el PTFE modificado, los copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluropropilviniléter (PFA), los copolímeros de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropeno (FEP), y sus mezclas.

13. Artículo culinario según una cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en el cual la resina de agarre es elegida entre las poliamidas imidas (PAI), los poliéteres imidas (PEI), las poliamidas (PI), las poliétercetonas (PEK), las poliéteretercetonas (PEEK), los poliétersulfuros (PES), los sulfuros de polifenileno (PPS) y sus mezclas.