

INDICADOR DE TEMPERATURA PARA ARTICULO CULINARIO

La invención se relaciona con partículas que tienen una estructura de núcleo y cubierta, el método para producir dichas partículas, y el uso de las mismas como indicadores de temperatura, particularmente en un artículo culinario tal como un sartén.

El uso de materiales semiconductores como indicadores de temperatura es conocido debido a su capacidad de cambiar de color debido al efecto de calor (termocromismo). En particular, se conocen materiales semiconductores cuyas propiedades permiten la posibilidad de un cambio progresivo y reversible de color a medida que se eleva la temperatura siguiendo una secuencia de blanco a amarillo a naranja a rojo y a negro. Estos materiales semiconductores termocrómicos, posiblemente mezclados con pigmentos termoestables, tienen la ventaja de suministrar a los recubrimientos que los contienen un termocromismo reversible con visibilidad y precisión mejoradas.

Entre los materiales semiconductores termocrómicos, óxido de bismuto tiene propiedades atractivas en términos de termocromismo, dado que es capaz de hacer una transición de un color blanco-amarillo a un color amarillo brillante dentro de un rango de temperatura de entre la temperatura ambiente y 220°C, y esto en una forma reversible. Adicionalmente, es conocido a partir de la patente EP 1405890 que el óxido de bismuto (Bi_2O_3) puede ser combinado con un fosfato de cobalto (un pigmento termoestable con color azul), con los pigmentos que se unen juntos por medio de un silicato de potasio. Un recubrimiento que contiene esta mezcla es azul a temperatura ambiente y se vuelve naranja a 400°C.

Sin embargo, estos semiconductores termocrómicos tienen un gran inconveniente que limita su uso, el cual es que ellos no son compatibles con aceites o lípidos cuando son usados sobre una superficie caliente: ellos son referidos como liposensibles cuando se calientan. De hecho, los óxidos metálicos semiconductores

son fácilmente reducidos con calor cuando entran en contacto con aceite o lípidos, y los compuestos formados después de dicha reacción de reducción no son termocrómicos. Por ejemplo, Bi_2O_3 es reducido a bismuto metálico ($\text{Bi}^{(m)}$), el cual es un compuesto de color negro, en la presencia de aceites comestibles calientes (triglicéridos de ácido graso), el cual no tiene ninguna propiedad termocrómica.

Adicionalmente, ciertos semiconductores termocrómicos pierden sus propiedades cuando ellos son combinados con ciertos compuestos. Por ejemplo, bajo ciertas condiciones el óxido de bismuto formulado en la presencia de politetrafluoroetileno (PTFE) reacciona con PTFE y lleva a la formación de un oxifluoruro de bismuto (BiOF) de color blanco el cual no tiene propiedades termocrómicas. Esta reacción puede ocurrir cuando se libera ácido fluorhídrico, incluso en una cantidad pequeña, como resultado de sinterización de PTFE, es decir, durante el tratamiento con calor de PTFE.

Por esta razón, se ha hecho necesario ofrecer soluciones de modo que se puedan usar semiconductores termocrómicos bajo todas las condiciones y evitar los inconvenientes anteriormente descritos.

Los inventores han encontrado una solución para proteger los semiconductores termocrómicos, más específicamente aquellos que son liposensibles cuando se calientan, con el fin de protegerlos de su ambiente externo, particularmente en el caso de un aceite o lípido capaz de reducir los semiconductores termocrómicos.

En consecuencia, la invención se refiere a una partícula con una estructura de núcleo y cubierta en la cual el núcleo comprende por lo menos un semiconductor termocrómico y la cubierta comprende por lo menos dos capas:

- una capa interna en contacto con el núcleo y que comprende un material mineral o un material híbrido organomineral; y
- una capa externa que comprende un material mineral o un material híbrido organomineral que es diferente del de la capa interna.

La invención también se refiere a un método para producir dicha partícula.

La invención también se refiere a una composición de pigmento termocrómico que comprende por lo menos una partícula de acuerdo con la invención.

5 La invención también se refiere a un recubrimiento antiadherente que comprende la composición de pigmento termocrómico de acuerdo con la invención.

La invención también se refiere a un artículo culinario que comprende por lo menos una composición antiadherente y/o recubrimiento de acuerdo con la invención.

10 La invención también se refiere al uso de la composición de acuerdo con la invención como un indicador de temperatura en un objeto destinado para recibir un tratamiento de calor o destinado para producir calor, particularmente en un artículo culinario.

La presente invención tiene por lo menos una de las siguientes ventajas:

15 - la partícula de acuerdo con la invención hace posible suministrar a un recubrimiento una funcionalidad termocrómica con visibilidad marcada, un cambio de color contrastado sobre un rango objetivo de temperaturas centrado en temperaturas de cocción de alimentos;

- la partícula de acuerdo con la invención puede suministrar una buena
20 verificación de la temperatura cuando se cocinan alimentos, lo cual es necesario por razones de salud y sabor, pero también por razones de seguridad y para limitar el sobrecalentamiento momentáneo que puede dañar el recubrimiento del artículo culinario;

- la partícula de acuerdo con la invención es compatible con todos los tipos
25 de compuestos y puede ser incluida en todos los tipos de recubrimientos, tales como cerámicos, esmalte, sol-gel, o resina de fluorocarbono, incluyendo PTFE;

- la partícula de acuerdo con la invención es compatible con el uso en la presencia de aceites o lípidos, incluyendo a alta temperatura, ya que la partícula es

inerte con respecto a lípidos o aceites; no se observa producción de bismuto metálico;

- la partícula de acuerdo con la invención no es sensible a tratamientos químicos duros;

5 - la partícula de acuerdo con la invención tiene propiedades termocrómicas reversibles, es decir, después de un cambio de color debido al efecto de calor, la partícula vuelve a su estado inicial y su color inicial cuando la temperatura cae; este ciclo de cambio de color (reversibilidad) se puede repetir de forma indefinida;

10 - la partícula de acuerdo con la invención tiene alta estabilidad térmica a altas temperaturas; es estable hasta el punto de ebullición del semiconductor, por ejemplo, hasta 800°C en el caso de Bi_2O_3 ;

15 - la partícula de acuerdo con la invención es resistente a degradación de ácido; en particular, no es sensible al ácido fluorhídrico; como tal, no se produce oxifluoruro de bismuto (BiOF) en la presencia de politetrafluoroetileno (PTFE) en el caso de Bi_2O_3 ;

- la partícula de acuerdo con la invención es particularmente resistente a abrasión;

20 - la cubierta de la partícula de acuerdo con la invención es transparente, de modo que no afecta la percepción de color del núcleo de la partícula y no dificulta la observación del termocromismo del núcleo de la partícula;

- la partícula de acuerdo con la invención posee durabilidad mejorada con el uso gracias a la combinación de estas propiedades de desempeño mencionadas anteriormente.

25 Primero que todo, la invención se refiere a una partícula con una estructura de núcleo y cubierta, en la cual el núcleo comprende por lo menos un semiconductor termocrómico y la cubierta comprende por lo menos dos capas:

- una capa interna en contacto con el núcleo y que comprende un material mineral o un material híbrido organomineral; y

- una capa externa que comprende un material mineral o un material híbrido organomineral que es diferente del de la capa interna.

La partícula de acuerdo con la invención es una partícula con una estructura de núcleo y cubierta que comprende un núcleo y una cubierta que comprende 5 capas, preferiblemente dos capas, pero se prevé una estructura con múltiples capas. Preferiblemente, las capas de la cubierta de la partícula de acuerdo con la invención son continuas. De acuerdo con una variante, es posible que las capas internas sean discontinuas y que la capa externa sea continua. Preferiblemente, la capa externa es continua.

10 En la presente invención, el término “capa” se debe entender como una capa continua o discontinua. Una capa continua (también referida como una capa monolítica) es una sola que forma una cobertura de tinta completa sobre la superficie sobre la cual se ubica. Una capa discontinua (o capa no monolítica) puede comprender una pluralidad de partes y por lo tanto, no es una sola completa.

15 La partícula con una estructura de núcleo y cubierta de acuerdo con la invención puede comprender por lo menos un semiconductor termocrómico en su núcleo. El semiconductor termocrómico se selecciona de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 , el semiconductor de pirocloro $\text{Y}_{1.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Ti}_{1.84}\text{V}_{0.16}\text{O}_{1.84}$, BiVO_4 , y sus mezclas.

20 Estos semiconductores termocrómicos tienen colores específicos, en particular:

- V_2O_5 tiene un color amarillo anaranjado a temperatura ambiente;

- Bi_2O_3 tiene un color casi blanco o amarillo pálido o amarillo muy ligero a temperatura ambiente;

25 - BiVO_4 tiene un color amarillo a temperatura ambiente;

- WO_3 , CeO_2 , y In_2O_3 tienen un color muy cercano al de Bi_2O_3 ;

- Fe_2O_3 tiene un color rojo anaranjado a temperatura ambiente; y

- el pirocloro $Y_{1.84}Ca_{0.16}Ti_{1.84}V_{0.16}O_{1.84}$ tiene un color amarillo anaranjado a temperatura ambiente.

En la presente invención, la expresión “semiconductor termocrómico” debe ser entendido como un mineral o compuesto orgánico capaz de un cambio reversible de color a medida que la temperatura se eleva. La característica termocrómica progresiva y reversible de estos compuestos semiconductores está asociada con la disminución en el ancho de banda prohibido del semiconductor debido a la expansión del material. De hecho, la periodicidad de la cuadrícula de aniones y cationes lleva a una reunión de los niveles de energía en bandas de energía. La banda de energía completa con la mayor energía es denominada la banda de valencia y la banda de energía vacía con la menor energía es denominada la banda de conducción. Hay una banda prohibida entre estas dos bandas denominada el espacio. El color de un material semiconductor puede venir de la presencia de una transferencia de carga que corresponde al paso de un electrón bien sea de una banda de conducción a una banda de valencia dentro del mismo átomo, o comúnmente desde el orbital de un anión al orbital de un catión (absorción interatómica de fotones).

En los campos de aplicación contemplados en la presente invención, un artículo de calentamiento tal como un artículo culinario o un artículo de calentamiento tal como una plancha, es típicamente usado en un rango de temperatura de entre 10°C y 300°C.

Dentro de este rango de temperatura, los cambios de color de semiconductores ocurren de acuerdo con la siguiente progresión: de amarillo pálido a amarillo brillante (Bi_2O_3), de amarillo anaranjado a naranja rojo (V_2O_5), y de rojo anaranjado a marrón (Fe_2O_3).

En la presente invención, una “sustancia, mezcla, o composición termocrómica” se debe entender como una sustancia, mezcla, o composición que

cambia de color como una función de la temperatura, con dicho cambio siendo reversible.

La partícula con una estructura de núcleo y cubierta de acuerdo con la invención puede además incluir en su núcleo por lo menos un pigmento termocrómico y/o un segundo semiconductor termocrómico que es diferente del primero.

En la presente invención, la expresión “pigmento termocrómico” se debe entender que significa un mineral o compuesto orgánico que demuestra un cambio muy pequeño en tinte cuando se somete a una alta temperatura dentro de un rango de temperatura dado, o incluso sin cambio de color en absoluto.

Preferiblemente, el núcleo de la partícula de acuerdo con la invención puede además incluir una mezcla de por lo menos un pigmento termocrómico y por lo menos un semiconductor termocrómico seleccionado de las mezclas ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$), ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{LiCoPO}_4$), ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$), ($\text{Y}_{1.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Ti}_{1.84}\text{V}_{0.16}\text{O}_{1.84}$, + $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) y ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$). En particular, cuando se combina óxido de bismuto Bi_2O_3 (termocrómico) y CoAl_2O_4 (termoestable, color azul) en una mezcla a una relación de peso de 15:1, con los pigmentos que se unen por medio de un silicato de potasio, el recubrimiento que contiene esta mezcla es azul a temperatura ambiente y se vuelve naranja a 400°C.

Ejemplos de relaciones de peso entre las respectivas cantidades de semiconductores termocrómicos y pigmentos termoestables se indican a continuación, junto con la progresión de color y el color final:

- una mezcla de Bi_2O_3 (amarillo pálido a temperatura ambiente) y $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (morado termoestable), con una relación de peso de Bi_2O_3 a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ de 3:1; esta mezcla es color malva a temperatura ambiente, luego se vuelve verde a 200°C;

- una mezcla de Bi_2O_3 (amarillo pálido a temperatura ambiente) y LiCoPO_4 (morado termoestable), con una relación de peso de Bi_2O_3 a LiCoPO_4 de 1:3; esta mezcla es morada a temperatura ambiente, luego se vuelve gris a 200°C;

- una mezcla de Bi_2O_3 (amarillo pálido a temperatura ambiente) y CoAl_2O_4 (azul termoestable), con una relación de peso de Bi_2O_3 a CoAl_2O_4 de 30:1; esta mezcla es azul a temperatura ambiente, luego se vuelve verde a 200°C ;

5 - una mezcla de V_2O_5 (amarillo anaranjado a temperatura ambiente) y Cr_2O_3 (verde termoestable), con una relación de peso de V_2O_5 a Cr_2O_3 de 1:1; esta mezcla es verde a temperatura ambiente, luego se vuelve marrón a 200°C ;

10 - una mezcla de $\text{Y}_{1.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Ti}_{1.84}\text{V}_{0.16}\text{O}_{1.84}$ (amarillo anaranjado a temperatura ambiente) y $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (morado termoestable), con una relación de peso de $\text{Y}_{1.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Ti}_{1.84}\text{V}_{0.16}\text{O}_{1.84}$ a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ de 1:4; esta mezcla es verde a temperatura ambiente, luego se vuelve gris a 200°C .

La anterior lista de combinaciones de semiconductores termocrómicos y de pigmentos termoestables no es limitante y se pueden considerar otras combinaciones.

El principal efecto de esta combinación de semiconductores termocrómicos
15 y pigmentos termoestables es que el rango de tintes accesibles es particularmente extenso. Adicionalmente, la percepción del cambio de tinte también se mejora: la mezcla de un semiconductor termocrómico que progresa de casi blanco a amarillo brillante puede de esta forma cambiar de azul cian a verde limón si se combina con un pigmento azul. Dado que la máxima sensibilidad del ojo humano se centra
20 alrededor de longitudes de onda que corresponden a verde, esta mezcla no necesariamente producirá mayores cambios de parámetro de colorímetro que el termocromo solo, pero el ojo percibirá mejor este cambio.

La partícula con una estructura de núcleo y cubierta de acuerdo con la invención comprende una capa interna en contacto con el núcleo; esta capa interna
25 comprende un material mineral o un material híbrido organomineral. El material mineral o el material híbrido organomineral de la capa interna del núcleo de la partícula de acuerdo con la invención es preferiblemente un material que comprende uno o más óxidos de metal seleccionados de los óxidos de los siguientes elementos:

Al, Si, Fe, Zr, Ce, Ti, B, Mg, Sn, Mn, Hf, Th, Nb, Ta, Zn, Mo, Ba, Sr, Ni, y Sb. El material mineral o el material híbrido organomineral de la capa interna del núcleo es preferiblemente un material que comprende uno o más óxidos de silicio.

Ventajosamente, la partícula con una estructura de núcleo y cubierta de acuerdo con la invención comprende una capa externa que comprende un material mineral o un material híbrido organomineral que es diferente del de la capa interna. El material mineral o el material híbrido organomineral de la capa externa del núcleo, el cual es diferente del de la capa interna, es preferiblemente un material que comprende uno o más óxidos de metal seleccionados de los óxidos de los siguientes elementos: Al, Si, Fe, Zr, Ce, Ti, B, Mg, Sn, Mn, Hf, Th, Nb, Ta, Zn, Mo, Ba, Sr, Ni, y Sb. El material mineral o el material híbrido organomineral de la capa externa del núcleo, el cual es diferente del de la capa interna, es preferiblemente un material que comprende uno o más óxidos de aluminio (alúmina o Al_2O_3).

Preferiblemente, el material mineral o el material híbrido organomineral de la capa interna de la cubierta de la partícula de acuerdo con la invención es un material que comprende uno o más óxidos de silicio, y el material inorgánico o el material híbrido organomineral de la capa externa de la cubierta de la partícula de acuerdo con la invención es un material que comprende uno o más óxidos de aluminio.

Como regla general, la capa externa nunca entra en contacto con el núcleo.

De acuerdo con una primera variante, la capa interna y la capa externa están en contacto entre sí.

De acuerdo con una segunda variante, la partícula de acuerdo con la invención tiene una cubierta que además comprende una capa media hecha de un material mineral o un material híbrido organomineral que descansa entre la capa interna y la capa externa. Esta capa media puede estar hecha de un material idéntico o diferente del de la capa interna o la capa externa.

Ventajosamente, la partícula de acuerdo con la invención generalmente tiene un d_{50} de entre 800 nm y 1000 μm , preferiblemente d_{50} de entre 900 nm y 700 μm ,

y más preferiblemente un d_{50} de entre 1,000 nm y 500 μm . El tamaño de las partículas o su tamaño de grano es generalmente determinado por análisis de láser. Su tamaño se expresa por el d_{50} . El d_{50} , también referido como el D_{V50} , corresponde al percentil 50 de la distribución de tamaño de partícula por volumen, es decir, 50% de las partículas tienen un tamaño menor al d_{50} y 50% tienen un tamaño mayor al d_{50} .

Ventajosamente, la partícula de acuerdo con la invención generalmente tiene una cubierta con un grosor de entre 5 y 500 nm, preferiblemente de entre 10 y 250 nm, y más preferiblemente de entre 15 y 100 nm.

Ventajosamente, la cubierta de la partícula es transparente y continua, lo cual le permite cumplir con su papel como un indicador de temperatura con color.

Ventajosamente, la partícula de acuerdo con la invención se somete a un cambio de color reversible dentro de un rango de temperatura definido, dependiendo del semiconductor termocrómico encapsulado en el núcleo de la partícula.

Ventajosamente, la partícula de acuerdo con la invención tiene la propiedad de ser inerte con respecto a un aceite generalmente hasta una temperatura de aproximadamente 450°C, y más específicamente con respecto a aceites de triglicéridos de ácido graso de origen vegetal, animal o sintético, y por extensión con respecto a ésteres de ácido graso (mono, di, o pluri ésteres de ácido graso).

La presente invención también se refiere a un método para producir la partícula de acuerdo con la invención, que comprende los siguientes pasos:

- i) suministrar un polvo semiconductor termocrómico;
- ii) dispersar el polvo provisto en el paso i) en una mezcla de por lo menos un precursor sol-gel alóxido de metal, agua, y alcohol con el fin de iniciar una fase de condensación e hidrolisis, y agitar continuamente la mezcla resultante;
- iii) separar las partículas obtenidas en el paso ii) de los reactivos y solventes que no reaccionaron;

- iv) aplicar un tratamiento de calor a las partículas obtenidas en el paso iii) a una temperatura de entre 200°C y 600°C por al menos 10 minutos;
- v) ubicar las partículas obtenidas en el paso iv) en un reactor de lecho fluidizado, luego calentar el reactor a una temperatura de entre 100°C y 500°C;
- vi) ubicar agua alternando con un precursor de óxido de metal en el reactor calentado;
- vii) obtener las partículas con una estructura de núcleo y cubierta.

El paso i) puede incluir moler el semiconductor termocrómico si viene en la forma de un sólido con un tamaño de grano grueso, por ejemplo, mayor a 10 μm , con el fin de obtener un polvo fino. Preferiblemente, el semiconductor termocrómico tiene un d_{50} de entre 1 y 10 μm , y más preferiblemente de entre 1 y 9 μm después del paso i). Preferiblemente, se selecciona un grado de polvo de semiconductor termocrómico que tiene un tamaño de partícula pequeño y es ventajoso encapsular las partículas de polvo de semiconductor termocrómico mientras se evita la aglomeración. De hecho, después de la encapsulación (paso ii), la partícula resultante no puede ser más molida debido al riesgo de quebrar o rajar la cubierta protectora. De esta forma, las partículas finales de acuerdo con la invención tendrán tamaños de partícula lo suficientemente pequeños para fácil dispersión en la formulación y permitir buena cobertura de color del recubrimiento resultante.

Ventajosamente, el método de acuerdo con la invención puede incluir un paso opcional entre los pasos i) y ii) para un tratamiento de calor del polvo de semiconductor termocrómico, con el tratamiento de calor llevándose a cabo a una temperatura de entre 100°C y 600°C, preferiblemente entre 200°C y 500°C, y más preferiblemente entre 400°C y 450°C. Este tratamiento de calor opcional permite la activación inicial de la superficie de las partículas.

El paso ii) es el paso en el cual se forma la capa interna de la cubierta de la partícula. Este paso involucra poner el polvo obtenido en el paso i) en contacto con

un precursor sol-gel de alcóxido de metal, agua y un alcohol. El propósito del paso ii) es iniciar la fase de condensación e hidrolisis. Este contacto preferiblemente se lleva a cabo en dos pasos, por dispersión del polvo en la mezcla formada por el alcóxido de metal y el alcohol, y luego al adicionar agua para iniciar la fase de condensación e hidrolisis. El pH de esta agua puede ser ajustado por adelantado a un pH básico al adicionar amoníaco, por ejemplo. Para iniciar la hidrolisis de silano, se adiciona lentamente agua con un pH ajustado con agitación a la dispersión. El agua es adicionada a exceso estequiométrico de acuerdo con una relación R de entre 1 y 10, preferiblemente entre 2 y 5, con R siendo igual al número de moles de agua dividido por el número de moles de grupos de silanol del silano (ventajosamente, R=2.5 en los ejemplos).

En el paso ii) del método de acuerdo con la invención, el precursor sol-gel de alcóxido de metal es preferiblemente un precursor de alcoxisilano, tal como metiltrimetoxisilano (MTMS), tetraetoxisilano (TEOS), metiltriethoxisilano (MTES), y dimetildimetoxisilano o sus mezclas, preferiblemente tetraetoxisilano (TEOS).

La cantidad de TEOS [m_{TEOS}] usada puede ser calculada con el fin de corresponder con un grosor objetivo [e] de la cubierta como una función del área específica [S] y la masa usada [m_{Bi}] del semiconductor molido. Asumiendo que las partículas son perfectamente esféricas y que todas las partículas tienen el mismo radio [r], la cantidad de TEOS a ser usada está dada por la siguiente fórmula:

$$m_{TEOS} = 1.26 \times \frac{m_{Bi}}{x} \left[\frac{(r+e)^3}{r^3} - 1 \right] \quad \text{con} \quad r = 3.4 \times 10^{-7} \times \frac{1}{S}$$

Las pruebas muestran que un grosor teórico de capa interna de 30 nm produce buenos resultados. El grosor de la capa interna no debe ser muy delgada para suministrar protección efectiva, ni demasiado gruesa para evitar interrumpir las propiedades de color del termocromo.

En el paso ii) del método de acuerdo con la invención, el alcohol es generalmente un alcohol primario, secundario, o terciario tal como metanol, etanol, o preferiblemente alcohol isopropílico, o una de sus mezclas.

Ventajosamente, el paso ii) del método de acuerdo con la invención es realizado a un pH básico, es decir, estrictamente mayor a 7, preferiblemente a un pH de entre 8 y 12, y más preferiblemente entre 9.5 y 11.5.

Con el fin de obtener un pH básico en el paso ii), el pH debe ajustarse al
5 adicionar una base. Preferiblemente, se adiciona una solución acuosa de amoníaco en el paso ii) del método de acuerdo con la invención.

Ventajosamente, el paso ii) del método de acuerdo con la invención es llevado a cabo a temperatura ambiente, preferiblemente a una temperatura de entre 12 y 30°C.

10 Ventajosamente, el paso ii) se continúa con agitación a temperatura ambiente por un periodo de entre 20 minutos y 24 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 12 horas, y más preferiblemente entre 1 y 5 horas.

El paso iii) del método de acuerdo con la invención es usado para recuperar las partículas obtenidas en el paso ii) al separarlas de los reactivos y solventes que
15 no reaccionaron. Esto puede hacerse por filtrado, decantado, centrifugación, o cualquier otra técnica de separación de fase.

El paso iv) del método de acuerdo con la invención es usado para aplicar un tratamiento de calor a las partículas obtenidas en el paso iii) a una temperatura de entre 200°C y 600°C por al menos 10 minutos. Este es un paso para densificación
20 de la capa interna de la cubierta de la partícula, es decir, la densidad del material se aumenta. De esta forma, el material de la capa interna será menos poroso. La temperatura del tratamiento de calor está preferiblemente entre 350°C y 575°C, y más preferiblemente entre 450°C y 550°C.

Las pruebas han mostrado que una densificación a 500°C por 30 minutos
25 suministró protección efectiva. Los tiempos o temperaturas estrictamente por debajo de 350°C no son adecuadas para reticular efectivamente y densificar la cuadrícula de sílice, y los tiempos o temperaturas estrictamente mayores a 600°C empeoran la

efectividad de la protección (deterioro probablemente debido a una rotura de la capa interna debido a las diferencias en expansión térmica).

Ventajosamente, la partícula de acuerdo con la invención generalmente tiene un grosor de capa interna de entre 2 y 200 nm, preferiblemente de entre 5 y 100 nm, y más preferiblemente entre 10 y 50 nm.

El paso v) del método de acuerdo con la invención es usado para introducir las partículas obtenidas en el paso iv) en un reactor de lecho fluidizado, luego calentar el reactor a una temperatura de entre 100°C y 500°C. La temperatura de calentamiento del reactor es preferiblemente entre 120°C y 400°C, y más preferiblemente entre 150°C y 200°C. Ventajosamente, las partículas están en suspensión en el lecho fluidizado.

En el paso vi) del método de acuerdo con la invención, un precursor de óxido de metal es introducido en el reactor previamente calentado. De esta forma, este precursor de óxido de metal volatiliza debido al efecto del calor. El precursor de óxido de metal puede ser seleccionado de tetracloruro de sílice, hexafluoruro de tungsteno, tetrametoxisilano ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), trimetilaluminio ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), trietilaluminio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), compuestos de trialquilo de aluminio, acetilacetona de itrio, acetilacetona de cobalto, y sus mezclas. Preferiblemente, el precursor de óxido de metal es un precursor de aluminio tal como trimetilaluminio (TMA). Preferiblemente, el paso vi) es llevado a cabo al depositar una capa atómica (ALD o Deposición de Capa Atómica).

El paso vi) es usado para depositar una capa atómica delgada sobre la superficie de la partícula, dicha capa preferiblemente es monoatómica. El paso vi) preferiblemente comprende una deposición sucesiva de capas monoatómicas ultra delgadas. De acuerdo con una variante, el paso vi) se puede repetir sucesivamente para aumentar el grosor de la capa delgada.

Ventajosamente, la partícula de acuerdo con la invención generalmente tiene un grosor de capa externa de entre 2 y 200 nm, preferiblemente de entre 5 y 100 nm, y más preferiblemente de entre 10 y 50 nm.

En el paso vii) del método de acuerdo con la invención, se obtienen las
5 partículas de acuerdo con la invención con una estructura de núcleo y cubierta.

La invención también se refiere a una composición de pigmento termocrómico que comprende por lo menos una partícula de acuerdo con la invención.

La composición de acuerdo con la invención puede adicionalmente incluir por
10 lo menos un pigmento termoestable como se definió anteriormente, tal como un pigmento termoestable seleccionado de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, LiCoPO_4 , CoAl_2O_4 , Cr_2O_3 y una de sus mezclas.

La composición de acuerdo con la invención tiene las mismas propiedades y ventajas como se describieron anteriormente para la partícula, en particular, puede
15 cambiar el color reversiblemente cuando se eleva la temperatura.

La presente invención también se refiere a un recubrimiento antiadherente que comprende la composición de pigmento termocrómico de acuerdo con la invención.

Los términos “antiadherente” y “antiadhesivo” son usados
20 intercambiabilmente en el texto.

En la invención, el término “recubrimiento” debe generalmente ser entendido como un recubrimiento de comprende por lo menos tres capas:

- una primera capa aplicada directamente al sustrato, referida como la capa de unión o la capa de imprimación o cebador de unión; es preferible que esta capa
25 se adhiera firmemente al sustrato y que suministre el recubrimiento con todas sus propiedades mecánicas: dureza, resistencia a rayones;

- una capa que comprende una composición de pigmento termocrómico de acuerdo con la invención, posiblemente unida con un aglutinante termoestable y

posiblemente en combinación con un pigmento termoestable; esta capa también es referida como una capa decorativa o décor;

- una capa de superficie continua o transparente referida como una capa de terminado; esta capa permite la visibilidad perfecta de la capa de composición de pigmento termocrómico mientras que la protege contra abrasión y le da al recubrimiento sus propiedades antiadherentes.

Ventajosamente, como el aglutinante, el recubrimiento antiadherente de acuerdo con la invención comprende un aglutinante que es termoestable a por lo menos 300°C. El aglutinante termoestable usar en las capas de recubrimiento es preferiblemente un aglutinante que es termoestable a por lo menos 300°C y el cual puede ser seleccionado ventajosamente de esmaltes, resinas de fluorocarbono, o una mezcla de resinas de fluorocarbono, bien sea solas o en una mezcla con otras resinas termoestables, resinas de silicona y poliéster, resinas de silicona, fluorosiliconas, polibencimidazolas (PBI), poliimidas, y polímeros inorgánicos o polímeros híbridos orgánico/inorgánico sintetizados por el proceso sol-gel (materiales sol-gel).

La resina de fluorocarbono puede ser politetrafluoroetileno (PTFE), copolímero de tetrafluoroetileno, y éter de vinilo de perfluoropropilo (PFA) o un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP), o una mezcla de estas resinas de fluorocarbono. Otras resinas termoestables que soportar por lo menos 200°C puede consistir de poliamida-imida (PAI), un polisulfuro de etileno (PES), un polisulfuro de fenilo (PPS), una polietercetona (PEK), una polieteretercetona (PEEK), o una silicona. Finalmente, es posible utilizar una resina de silicona o una resina de poliéster y silicona como aglutinante termoestable.

Ventajosamente, como el aglutinante el recubrimiento antiadherente de acuerdo con la invención comprende una resina de silicona o una resina de poliéster y silicona.

Ventajosamente, el recubrimiento antiadherente de acuerdo con la invención comprende un aglutinante seleccionado de los silicatos, los boratos, los fosfatos de metales álcali o metales alcalinotérreos y sus mezclas.

Ventajosamente, el recubrimiento antiadherente de acuerdo con la invención
5 comprende como aglutinante un material sol-gel que comprende una matriz de por lo menos un polialcoxilato de metal y por lo menos 5% en peso, en relación al peso total del recubrimiento, de por lo menos un óxido de metal coloidal disperso en dicha matriz. En el caso de aglutinantes basados en un material sol-gel, dicho material puede ventajosamente comprender una matriz de por lo menos un polialcoxilato de
10 metal y por lo menos 5% en peso, en relación al peso total del recubrimiento, de por lo menos un óxido de metal coloidal disperso en dicha matriz.

El recubrimiento antiadherente de acuerdo con la invención puede ser un recubrimiento organomineral o un recubrimiento completamente mineral.

En la presente invención, un “recubrimiento organomineral” debe ser
15 entendido como un recubrimiento en el cual la cuadrícula es esencialmente orgánica pero el cual comprende grupos orgánicos, particularmente en vista de los precursores usados y la temperatura de cocción del recubrimiento, o en vista de la inclusión de rellenos orgánicos.

En la presente invención, un “recubrimiento completamente mineral” se debe
20 entender como un recubrimiento que consiste de un material completamente inorgánico libre de cualquier grupo orgánico. Dicho recubrimiento puede también ser obtenido por medio de un proceso sol-gel con una temperatura de cocción de por lo menos 400°C, o a partir de precursores de tetraetoxisilano (TEOS) con una temperatura de cocción que es menor a 400°C.

25 El aglutinante termoestable mencionado anteriormente puede estar presente bien sea en la capa de unión o en la capa decorativa o en la capa de terminado, o en todas las tres capas, o en dos de las tres capas.

Es preferible que estas varias capas (y por lo tanto, sus respectivos aglutinantes termoestables) sean compatibles entre sí. Pero no se requiere que los aglutinantes sean idénticos en todas las capas. En consecuencia, es posible tener un aglutinante de resina de silicona en la segunda capa mientras que el aglutinante en el recubrimiento base y/o en el recubrimiento de terminado puede ser un material sol-gel.

También preferiblemente, la decoración es aplicada por impresión de pantalla de seda o impresión con almohadilla. En particular, la decoración anterior puede ser aplicada de acuerdo con el método descrito en la patente Francesa FR 2576253.

El cambio de color es visible a través de la capa aglutinante termoestable en la cual están embebidas las partículas de acuerdo con la invención, dado que esta capa es transparente. En el caso que el recubrimiento base consista de una resina de fluorocarbono tal como PTFE y la decoración también se base en una resina de fluorocarbono, la cocción del recubrimiento base y la decoración permite que las partículas de resina de la decoración se sintericen juntas con las partículas de resina del recubrimiento base, y cuando la cocción es simultánea, la sinterización simultánea resultante suministra una excelente unión de la decoración a la primera capa.

El cambio de color del semiconductor termocrómico permite que el usuario sea alertado que el artículo está caliente y, por lo tanto, suponga un riesgo de quemadura, y también indica que la superficie del artículo ha alcanzado la temperatura correcta para su uso. Preferiblemente, la primera capa y la decoración se cubren con una capa continua de aglutinante termoestable, que preferiblemente consiste de una resina de fluorocarbono transparente (capa de terminado) la cual también es cocinada simultáneamente junto con la resina de recubrimiento base y la resina de decoración, permitiendo que todas las partículas se sintericen juntas entre sí. La superficie resultante así logra las propiedades antiadherentes óptimas que no son afectadas por la presencia de la decoración.

En ciertas variantes, la decoración es continua o discontinua. Naturalmente, la decoración puede consistir de cualquier otra forma, tal como círculos concéntricos, letras, o dibujos. Cuando la decoración es continua, esta puede cubrir toda la superficie del sustrato.

5 La decoración puede incluir por lo menos dos patrones, uno que contiene un compuesto químico que se oscurece cuando se eleva la temperatura y el otro que contiene un compuesto químico que brilla cuando se eleva la temperatura. De esta forma, el contraste producido entre los dos patrones permite mejor percepción del cambio de temperatura.

10 De acuerdo con otra variante, la decoración puede incluir por lo menos dos patrones, uno que comprende por lo menos un termocromo y el otro que comprende por lo menos un termoestable.

La presente invención también se refiere a un artículo culinario que comprende por lo menos una composición de pigmento termocrómico de acuerdo
15 con la invención y/o un recubrimiento antiadherente de acuerdo con la invención.

En la presente invención, la expresión “artículo culinario” se debe entender como un objeto destinado a recibir un tratamiento de calor o un objeto destinado a producir calor.

En la presente invención, la expresión “objeto destinado a recibir tratamiento
20 de calor” se debe entender como un objeto que será calentado por un sistema de calentamiento externo, tal como una olla, un sartén, wok, y parrilla de barbacoa, y el cual es capaz de transferir la energía de calor suministrada por dicho sistema de calentamiento externo a un material o alimento en contacto con dicho objeto.

En la presente invención, la expresión “objeto destinado a producir calor” se
25 debe entender como un objeto de calentamiento que tiene su propio sistema de calentamiento, tal como una plancha, alisador de pelo, generador de vapor, o un aparato eléctrico destinado para cocinar.

La invención también se refiere al uso de la partícula, composición, o recubrimiento de acuerdo con la invención como un indicador de temperatura, particularmente en un objeto destinado a recibir un tratamiento de calor, particularmente en un artículo culinario, o destinado a producir calor.

5 La invención también se refiere al uso de la partícula, composición, o recubrimiento de acuerdo con la invención como un indicador de temperatura en un artículo culinario.

EJEMPLOS

10 Caracterización de partículas y cubiertas

Con el fin de realizar una evaluación macroscópica de la calidad de la cubierta en las partículas con estructura de núcleo y cubierta de acuerdo con la invención, se hacen dos tipos de observaciones:

- una observación visual de color mantenido y propiedades termocrómicas de
15 las partículas de acuerdo con la invención: esta verificación se basa en una comparación a temperatura ambiente y después de calentar a entre 100°C y 300°C del cambio en color del semiconductor termocrómico no encapsulado en el núcleo de una partícula, y el cambio en color del mismo termocromo encapsulado en el núcleo de una partícula de acuerdo con la invención; las diferencias de color deben
20 ser mínimas;

- prueba de aceite de las partículas: esta prueba consiste en evaluar la efectividad de la protección provista al semiconductor termocrómico encapsulado en una partícula al simular las condiciones de uso de un artículo culinario al cocinar con grasas.

25 Método de verificación de termocromismo: prueba de aceite

Esta prueba se realiza de la siguiente forma:

- 1.0 g del semiconductor termocrómico encapsulado o no encapsulado a probar se ubica en un vaso de 100 mL; se adiciona 25 mL de aceite de

maní; el semiconductor termocrómico se dispersa manualmente en el aceite usando una espátula;

- Los vasos son ubicados en un horno para un tratamiento de calor a 200°C por 9 horas, o a 270°C por 2 horas para una prueba acelerada;
- Los vasos son removidos del horno y se dejan enfriar al aire abierto, luego el semiconductor termocrómico es filtrado y se limpia, se observa su color y termocromismo; la variación de color del termocromismo (entre el semiconductor termocrómico antes de la prueba de aceite y después de la prueba de aceite) debe ser mínima.

Después de la prueba, se hacen varias observaciones:

- Al dejar el horno caliente, se observa la homogeneidad del color del lecho semiconductor termocrómico;
- Después de enfriar: se observa el color del aceite sobrenadante. Luego, después que se ha removido el exceso de aceite, el color del lecho semiconductor termocrómico y su homogeneidad son calificados usando una escala de calificación.

Cuando el semiconductor termocrómico es liposensible al aceite, éste pierde su termocromismo, y en el caso de Bi₂O₃ se vuelve negro.

Se puede utilizar la siguiente escala de calificación para calificar la degradación de color (escala adaptada a sombras de gris):

Calificación	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Evaluación	Bi ₂ O ₃ en bruto	Buena protección			Protección insuficiente						
Color	Amarillo pálido	Sombras más oscuras de amarillo en aumento hasta llegar a negro									

Para caracterizar el grosor y la continuidad de las capas interna y externa de la cubierta de la partícula, se hicieron observaciones de Microscopía de Electrón de Transmisión (TEM) de las muestras preparadas usando los siguientes tres pasos:

1) dispersión del semiconductor en etanol sin moler; 2) baño de ultrasonido por 10 minutos; 3) deposición sobre una cuadrícula de cobre cubierta con una membrana de carbono con agujeros.

También se realizaron varias pruebas del artículo culinario de acuerdo con la invención para evaluar el envejecimiento del indicador de temperatura construido en un artículo a medida que se realiza cocción con el tiempo:

- prueba de aceite: el fondo del artículo se cubre con aceite y se calienta a 200°C por 9 horas;

- cocción de filetes: 10 filetes se cocinan sucesivamente en el artículo;

- prueba de uso: se cocina alternativamente filetes, papas, habichuelas, chuletas de cordero, y crepes en el artículo con el fin de estimular el uso diario del artículo lo más cercano posible.

Productos

- pigmento termoestable: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (morado a temperatura ambiente),

- semiconductor termocrómico: Bi_2O_3 (el cual es casi blanco con un tinte amarillo ligero a temperatura ambiente) en forma de polvo,

- cubierta de sílice: obtenida por medio de un proceso sol-gel a partir de tetraetoxisilano (TEOS) como precursor,

- sílice coloidal en la forma de una solución acuosa con 30% de sílice,

- alcohol isopropílico,

- cubierta de alúmina: trimetilaluminio (TMA),

- precursor de curado sol-gel: metiltrimetoxisilano (MTMS) o metiltriethoxisilano (MTES),

- ácido orgánico: ácido acético,

- espesante: un ácido metacrílico y copolímero de éstos acrílico,

- solvente: propilenglicol,

- aceite: aceite de maní,

- aglutinante: PTFE en la forma de una dispersión.

Aparato

- un mezclador Raineri equipado con una cuchilla de corte Superprueba comercializado por la empresa VMI.

Principio para producir una partícula de acuerdo con la invención

El óxido de bismuto es encapsulado en una cubierta de sílice la cual forma una barrera y aísla el semiconductor termocrómico de su ambiente externo. Después de buena dispersión del polvo de Bi_2O_3 en el medio de reacción, se forma una cubierta de sílice por medio de un proceso sol-gel a partir de precursores de alcoxisilano bajo condiciones alcalinas. Después de decantar, se recupera, se lava y se seca un polvo. La cubierta formada luego es densificada por medio de tratamiento de calor con el fin de hacerla totalmente impermeable a grasas. Luego, se aplica un depósito de alúmina a la capa de sílice interna por Deposición de Capa Atómica. Se obtienen partículas con una estructura de núcleo y cubierta en la cual el núcleo comprende Bi_2O_3 .

Ejemplo 1: producción de una partícula de Bi_2O_3 de acuerdo con la invención

1.1. paso i): dispersión:

500 g de polvo semiconductor Bi_2O_3 se tamizan de forma gruesa para remover grumos.

1.2. paso ii): dispersión y formación de la capa interna:

Este paso corresponde al inicio de la condensación e hidrolisis del precursor de sílice.

300 g de alcohol isopropílico se vierten en un vaso de vidrio que tiene un volumen de 1800 mL; luego se somete a mezclado vigoroso con un mezclador Raineri equipado con una cuchilla de corte. Los 500 g de polvo de Bi_2O_3 obtenidos anteriormente se introducen gradualmente en el alcohol isopropílico con mezclado, donde el tiempo de incorporación es aproximadamente 35 segundos. La dispersión resultante se deja continuar con mezclado vigoroso por 25-30 minutos.

320 g de tetraetilortosilicato (TEOS) primero se adicionan muy lentamente, con mezclado, a la dispersión de Bi_2O_3 en alcohol isopropílico.

En paralelo, una solución acuosa alcalina de pH 11.3 es preparada de acuerdo con la siguiente relación: 21 g de 10.25% de solución de NH_4OH por 300 g de agua desionizada (agua de la red). Esta solución acuosa que contiene amoníaco es diluida en 50 g de alcohol isopropílico con el fin de no desestabilizar la dispersión de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TEOS}$ /alcohol isopropílico.

Luego, 276 g de esta solución de amoníaco de pH 11.3 diluida en el alcohol isopropílico se adicionan muy lentamente a la dispersión de TEOS y Bi_2O_3 en alcohol isopropílico.

La cantidad de TEOS [m_{TEOS}] usada puede ser calculada con el fin de corresponder a un grosor objetivo [e] de la cubierta como una función del área específica [S] y la masa [m_{Bi}] del Bi_2O_3 molido usado.

Asumiendo que las partículas son perfectamente esféricas y que todas las partículas tienen el mismo radio [r], la cantidad de TEOS a ser usado está dada por la siguiente fórmula:

$$m_{\text{TEOS}} = 1.26 \times m_{\text{Bi}} \times \left[\frac{(r+e)^3}{r^3} - 1 \right] \quad \text{con} \quad r = 3.4 \times 10^{-7} \times \frac{1}{S}$$

El área específica del polvo [S] usado fue calculada a $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$. El grosor objetivo [e] fue 30 nm y la masa [m_{Bi}] de Bi_2O_3 usado fue 500 g.

En consecuencia, la cantidad calculada de TEOS [m_{TEOS}] fue 320 g.

La condensación e hidrolisis se continúa con mezclado vigoroso a temperatura ambiente y se cubre (vaso cubierto con papel de aluminio) por 4 horas.

1.3. paso iii): separación:

Las partículas obtenidas en el paso ii) luego son extraídas por decantación en combinación con lavado del solvente de síntesis y los reactivos que no reaccionaron.

1.4. paso iv): densificación:

Con el fin de hacer la capa de sílice interna lo más impermeable posible, se realizó un último paso de densificación térmica.

Las partículas obtenidas en el paso iii) se secaron por 30 a 60 minutos en una cámara de secado por radiación infrarroja a aproximadamente 1000°C, luego
5 se densificaron por 30 minutos a 500°C.

Las partículas obtenidas de esta forma tienen una morfología de capa interna a núcleo con un núcleo de Bi_2O_3 y una cubierta de sílice. Esta cubierta es continua, impermeable al aceite, transparente, resistente térmicamente a por lo menos 450°C, y tiene un tamaño de grano de partícula final que permite buena dispersión en la
10 formulación.

1.5. paso v): preparación de reactor:

Un reactor con un volumen de 175 mL es cargado con 100 g de partículas de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. La cámara se eleva a 180°C con un lavado de nitrógeno y el producto en el lecho fluidizado se deja secar por varias horas.

15 1.6. paso vi): depósito de alúmina por Deposición de Capa Atómica (ALD):

Para un depósito de alúmina por ALD, los precursores usados son trimetilaluminio (TMA) y agua. El producto de reacción resultante es metano. El método es seguido por un análisis de gas residual en línea (RGA – Analizador de Gas Residual) para revisar las adiciones de precursores.

20 Primero se inicia la introducción de TMA en el reactor. Luego se detecta metano en la salida del lecho fluidizado; luego el TMA no es detectado porque es consumido en la reacción con la superficie del sustrato; el TMA continuará haciendo reacción con todos los sitios de reacción disponibles sobre la superficie. Luego, se genera metano continuamente. Una vez todos los sitios han hecho reacción con el
25 TMA, se puede detectar un momento por RGA por medio de una reducción del nivel de metano y un salto repentino en la señal de TMA, el flujo de TMA se detiene y se introduce agua en el reactor en la fase gaseosa. La reacción de agua en todos los

sitios sobre la superficie es seguida similarmente por RGA, y cuando se completa la hidrolisis, el flujo de agua se detiene.

Este ciclo de TMA/H₂O se repite 100 veces.

1.7. paso vii): obtención de partículas de acuerdo con la invención:

5 Después de 100 ciclos de deposición TMA/H₂O, el reactor se deja enfriar y se descarga un polvo. Este polvo amarillo resultante comprende partículas con núcleo y cubierta de acuerdo con la invención, las cuales son Bi₂O₃ recubierto con sílice y luego alúmina.

10 Una observación MET muestra que todas las partículas resultantes tienen una cubierta que es 30 a 50 nm de gruesa. Todas las partículas son cubiertas con una cubierta continua.

1.8. prueba de aceite:

El polvo de partículas con núcleo y cubierta de acuerdo con la invención, es inicialmente evaluado usando la prueba de aceite.

15 El color de este polvo después de 2 horas en un baño de aceite a 270°C es calificado en comparación con otros polvos como se presenta en la tabla a continuación.

1.9. producción de un indicador de temperatura basado en partículas de Bi₂O₃ que consisten únicamente de la capa interna

20 Las partículas de Bi₂O₃ son preparadas en la misma forma que en los pasos i) a iv) descritos en el ejemplo 1, pero sin los pasos v) a vii). En consecuencia, no se hace la capa externa, únicamente la capa interna. Así, se obtiene un polvo amarillo. Este polvo demuestra una resistencia adecuada a la prueba de aceite (calificación 7/10).

	Calificación de 0 a 10
Bi ₂ O ₃ sin recubrir	0
Bi ₂ O ₃ recubierto con una capa simple al completar el paso iv) (monocapa)	7
Bi ₂ O ₃ recubierto con 2 capas al completar el paso vii) (invención)	9

Ejemplo 2: producción de una composición de pigmento termocrómico de acuerdo con la invención que comprende por lo menos una partícula de acuerdo con la invención

5 Una pasta de pigmento que contiene un pigmento morado termoestable a base de fosfato de cobalto, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, primero es preparada de acuerdo con la formulación descrita a continuación.

Pasta de pigmento P1 (en partes por masa)	
Pigmento morado $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	31
Agua	62
propilenglicol	4
Espesante	2
NH_4OH	1
total	100

 Luego, se prepara una composición de pigmento termocrómico mediante dispersión con una cuchilla de corte (sin molido con el fin de no quebrar el recubrimiento de la partícula) a partir de la pasta de pigmento morado P1 y partículas de Bi_2O_3 recubiertas con sílice y luego alúmina preparada de acuerdo con la invención en el ejemplo 1.

10

Composición de pigmento termocrómico C1 (en partes por masa)	
Pasta P1	32
Partículas preparadas en el ejemplo 1	26
Dispersión de PTFE	30
Propilenglicol	9
NH_4OH	1
Espesante	1
Agua	1
Total	100

15 **Ejemplo 3: fabricación de un recubrimiento de acuerdo con la invención**

3.1 Preparación de la primera capa

Una composición de recubrimiento a base de resina de fluorocarbono, resina de unión, y rellenos de refuerzo mineral, se prepara de acuerdo con métodos convencionales conocidos. Esta composición de recubrimiento es filtrada antes de ser aplicada con una pistola de aire al interior de una tapa de aluminio preformada.

5 Este sustrato es primero desengrasado y limpiado para mejor adherencia de la composición de recubrimiento a la superficie del sustrato, luego el sustrato es tratado con el fin de aumentar su área superficial específica. El recubrimiento es aplicado en al menos una capa de 5 a 50 micrómetros de gruesa. En el caso de una aplicación de múltiples capas, cada capa es secada antes de la aplicación de la
10 siguiente capa.

La composición de pigmento termocrómico C1 de acuerdo con la invención es aplicada a la capa inferior de recubrimiento seca por impresión con almohadilla. Para mejor visibilidad de la decoración, se recomienda la adición de un indicador verde termoestable.

15 3.2 Preparación de la capa superficial y cocción

Se prepara una composición de recubrimiento incolora que comprende una dispersión de PTFE, solventes, y aditivos convencionales. La capa superficial se fabrica sobre la primera capa y la decoración en la misma forma que la primera capa.

20 Una vez todas las capas han sido aplicadas y secadas, el artículo es horneado a 430°C por 11 minutos (sinterización).

3.3 Evaluación del recubrimiento

La calidad del recubrimiento y del indicador termocrómico hecho es evaluada por observación visual del color y el termocromismo del recubrimiento.

25 En el ejemplo de modalidad descrito, se obtiene un indicador térmico que es morado a temperatura ambiente y se vuelve verde a 200°C. Las varias pruebas de envejecimiento realizadas sobre el indicador (prueba de aceite, cocción de filetes, y prueba de uso) muestran un cambio mínimo en el color del indicador.

Ejemplo de comparación 1: producción de partícula de Bi₂O₃ con un recubrimiento doble que consiste de 2 capas de materiales idénticos

Las partículas de Bi₂O₃ son preparadas en la misma forma que en los pasos i) a iv) descritos en el ejemplo 1, luego los pasos ii) a iv) se repiten de forma idéntica una segunda vez. Luego, se obtiene un polvo de partículas con color amarillo.

Las partículas resultantes tienen una morfología de núcleo-capa interna-capa externa con un núcleo de Bi₂O₃, una cubierta de SiO₂ de sílice que consiste de una capa interna de sílice, y una capa externa de sílice que es idéntica a la capa interna.

Estas partículas han sido probadas en la prueba de aceite.

Sin embargo, estas partículas demuestran una resistencia pobre en la prueba de aceite.

De hecho, el color del polvo después de 2 horas en un baño de aceite a 270°C se califica en comparación a otros polvos como se presenta en la siguiente tabla.

	Calificación de 0 a 10
Bi ₂ O ₃ no recubierto	0
Bi ₂ O ₃ recubierto con una capa única al completar el paso iv) (monocapa)	7
Bi ₂ O ₃ recubierto con las 2 capas (ejemplo de comparación 1)	3

Ejemplo de comparación 2: producción de una partícula de Bi₂O₃ que consiste únicamente de la capa externa

Las partículas de Bi₂O₃ son preparadas en la misma forma que en los pasos i) y v) a vii) descritos en el ejemplo 1, pero sin los pasos ii) a iv). En consecuencia, no se fabrica la capa interna, únicamente la capa externa.

Se obtiene un polvo gris no termocrómico. De hecho, el precursor de TMA hace reacción con el polvo de Bi₂O₃, el cual en este caso no tiene una cubierta de sílice interna, y la superficie de las partículas de Bi₂O₃ se reduce a Bi^(m). El compuesto resultante es negro y no posee ninguna propiedad termocrómica.