

360829

28



SECCION TECNICA	
ASPIRACION I.P.C.	
CLASE A	47
SUBCLASE J	

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

Solicitante: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, Estados Unidos.

Enunciado: "UN DISPOSITIVO PARA COCINAR".

-----

28 4017 083  
MAY 1952

1 Este invento se refiere a dispositivos para cocinar y más especialmente a dispositivos que son auto-limpiables por haber colocado una superficie oxidante catalítica sobre las zonas que están expuestas a los productos resultantes del calentamiento de los alimentos, de forma que calentando el horno después de su uso los residuos de alimentos pueden ser oxidados y eliminados de esta forma.

5  
10 Las dificultades experimentadas en la limpieza de los dispositivos de cocinar han conducido recientemente a la puesta a punto de un horno auto-limpiable. Este funciona calentando el horno para quemar los residuos de alimentos. Esta solución no es tan satisfactoria como sería de desear debido a las altas temperaturas requeridas para efectuar la limpieza, de 800 a 900°F (426 a 482°C).

15  
20 De acuerdo con el presente invento, las temperaturas requeridas para limpiar los dispositivos de cocinar pueden ser reducidas espectacularmente proporcionando sobre las superficies expuestas un revestimiento catalítico que oxide los restos de alimentos sobre las superficies. De esta forma pueden ser limpiados los dispositivos de cocinar a temperaturas moderadas, por ejemplo 400-500°F (204-260°C), sin sobrecalentar una cocina o zona de trabajo y sin ninguna de las muchas dificultades que acompañan a las altas temperaturas tales como deformación del

25



28

1 equipo, necesidad de grandes cantidades de aislamiento y similares.

El invento se comprenderá mejor refiriéndose a los dibujos:

5 La Figura 1 es una ilustración artística, parcialmente transversal, de una pared interior de horno revestida de un soporte adherente de catalizador que sostiene un catalizador oxidante;

10 La Figura 2 es una ilustración similar de una superficie de cocinar que ha sido atacada químicamente y después tratada con un catalizador de acuerdo con el invento;

15 La Figura 3 es una ilustración similar de una superficie de cocinar revestida de un óxido metálico, sirviendo el propio óxido de catalizador; y

20 La Figura 4 es una ilustración similar de otra modificación más en la que una superficie de cocinado está provista de un revestimiento de cerámica en el que se encuentra parcialmente incrustado un soporte de catalizador que, a su vez, lleva un catalizador;

La Figura 5 ilustra una cocina doméstica convencional como dispositivo de cocinar típico al que es aplicable el presente invento.

25 Este invento es aplicable a una gran variedad de dispositivos de cocinar. Así, puede ser aplicado a hor-



1 nos y parrillas empleados industrialmente o con fines  
domésticos. En todos los casos, las superficies de es-  
tos dispositivos y aparatos que son salpicadas por la  
5 grasa o reciben gotas de grasa o partículas de alimen-  
tos pueden ser revestidas con un catalizador de acuer-  
do con el invento. De la misma forma pueden ser trata-  
das las bandejas y parrillas de los asadores, así como  
sus paredes laterales. También pueden ser tratados de  
10 forma análoga las bandejas y reflectores que se encuen-  
tran debajo de los quemadores y de los aparatos de coci-  
na. Los estantes y rejillas de los dispositivos de coci-  
nar también pueden ser tratados con catalizadores del in-  
vento. En la Figura 5 se ilustra una cocina doméstica tí-  
pica.

15 Debe entenderse que el invento es aplicable de for-  
ma muy amplia a aquellas superficies de los dispositivos  
de cocinar que están expuestos a recibir salpicaduras de  
grasa y de otros productos alimenticios de cocina y en-  
tre ellos se encuentran los hornos de ladrillo, hornos  
20 de cerámica y naturalmente los hornos metálicos habitua-  
les en las viviendas. Esto puede ampliarse análogamente  
a los dispositivos de cocinar en los que los elementos  
de calefacción están incrustados en paredes o bandejas de  
cerámica. Naturalmente, el invento puede ser aplicado a  
25 dispositivos tales como asadores, escalfadores, parrillas



1 y hornos de todas clases.

De acuerdo con el presente invento, las superficies expuestas de los dispositivos de cocinar descritos se tratan de forma que presenten superficies catalíticamente oxidantes que sean eficaces a temperaturas tan bajas como 400-500°F (204-260°C). Naturalmente, son eficaces a temperaturas más altas pero en general no es conveniente utilizar una temperatura mayor que la necesaria. Existen catalizadores que son eficaces incluso a 350°F (177°C) o incluso algo menos y pueden ser utilizados pero se requieren tiempos considerablemente mayores que en el caso de los catalizadores preferidos del invento.

Los agentes oxidantes catalíticos eficaces a temperaturas superiores a 350°F (177°C) y especialmente superiores a 400-500°F (204-260°C) son conocidos y no es necesario dar una descripción detallada de los mismos porque los expertos en la técnica están completamente familiarizados con ellos.

Estos catalizadores son compuestos inorgánicos conocidos en la técnica para la oxidación completa de hidrocarburos, aceites, grasas, ésteres, ácidos orgánicos, aldehidos y cetonas.

De acuerdo con el presente invento se soporta un catalizador sobre una superficie de cocinar como las des-



1

critas, empleando para ello diversos medios. Para los fines del invento solamente es importante que un catalizador como el descrito se encuentre expuesto sobre las superficies de cocinar que reciben los productos alimenticios. Esto es ilustrado en los dibujos en relación con ciertas realizaciones específicas.

5

10

En la Figura 1 se ilustra una superficie de cocinar metálica, tal como la de una cocina u otro de los dispositivos de cocinar antes descritos, que está recubierta con un catalizador. El catalizador puede ser óxido de cromo, óxido de cerio, óxido de manganeso u otro de los catalizadores descritos más adelante que puede ser aplicado, por ejemplo, mediante un inyector de plasma. Este es un dispositivo familiar que pasa los óxidos a través de una llama ionizada de forma que se adhieren fuertemente a la superficie metálica. Los revestimientos de la Figura 1 serán descritos con más detalle en los ejemplos, así como los dispositivos de las restantes figuras.

15

20

En la Figura 2 se ilustra una modificación en la que la superficie metálica del dispositivo de cocinar puede ser atacada químicamente, por ejemplo con un ácido adecuado. Según el agente de ataque empleado, pueden depositarse los metales catalíticos, níquel, cobre, cromo o varios de ellos. Si las superficies de los dispositi

25



1           tivos de cocinar son de acero o aluminio o incluso de  
acero inoxidable o de otro de estos metales, después  
del ataque químico pueden ser recubiertas con un cata-  
lizador en la forma indicada. Por ejemplo, pueden uti-  
5           lizarse catalizadores como óxido de cerio, negro de pla-  
tino, paladio, rutenio o cualquiera de los otros cata-  
lizadores descritos más adelante, ya sea en forma de ma-  
teriales catalíticos en partículas o aplicados sobre un  
substrato en partículas adecuado, tal como partículas de  
10           alúmina. Naturalmente, se entenderá que las superficies  
de los dispositivos de cocinar pueden estar hechas con  
una cualquiera entre una amplia variedad de aleaciones  
o de estructuras compuestas, tales como paredes de acero  
con funda de aluminio, en las que el aluminio ha sido  
15           atacado químicamente.

          La Figura 3 ilustra una modificación en la que  
se encuentra presente sobre las superficies de un dispo-  
sitivo de cocinar un revestimiento de óxido. El substra-  
to metálico puede ser hierro, acero inoxidable, aleacio-  
20           nes de níquel-cromo, cobre, hierro galvanizado y estructu-  
ras compuestas similares. De acuerdo con esta modifica-  
ción, se forma un óxido por tratamiento con un agente  
oxidante adecuado, por ejemplo peróxido de hidrógeno o  
peróxido sódico. Pueden emplearse otros agentes oxida-  
25           tes fuertes como ácido nítrico, ácido permangánico, etc



28 NOV. 1968

1 como se describirá más adelante.

5 La Figura 4 es todavía otra modificación que muestra una realización preferida del invento. En esta realización, una superficie de un dispositivo de cocinar, que se muestra como de metal, se reviste de un material que es resistente a la temperatura pero que puede ablan-  
10 darse algo al ser calentado. Este puede ser una cerámica, como está ilustrado. La cerámica o material similar se recubre de un catalizador en partículas que puede estar colocado sobre un soporte o no y el catalizador se incrusta parcialmente en la cerámica, por ejemplo calen-  
15 tando esta última hasta su punto de ablandamiento con el catalizador en contacto con ella. Naturalmente, es evidente que el catalizador no debe incrustarse tan profunda-  
mente que su acceso a las superficies catalíticas esté muy obstruído pero debe encontrarse a profundidad suficiente para quedar fijado con seguridad sobre las superficies de cocinar.

20 Refiriéndonos ahora más especialmente a las paredes metálicas y otras superficies de los aparatos de cocinar ilustrados en las Figuras 1 a 4, el metal ilustrado puede ser cualquier material de construcción adecuado. Así, las paredes pueden ser de hierro y acero o de cualquiera de las diversas aleaciones de estos metales,  
25 incluido el acero inoxidable con diversas proporciones



1 de hierro, cromo y níquel. El metal puede ser una alea-  
ción de cromo y níquel, aluminio o aleaciones de alumi-  
nio, o cobre y sus diversas aleaciones. Como se ha su-  
gerido más arriba, las paredes pueden ser o estructuras  
5 compuestas de dos o más capas, tal como hierro galvani-  
zado o hierro o acero inoxidable con funda de cobre o  
aluminio. Naturalmente pueden emplearse hierro, acero y  
otros metales con depósitos electrolíticos de cobre, cro-  
mo u otros metales.

10 Como se ha mencionado brevemente más arriba y se-  
rá descrito en los ejemplos, el metal seleccionado es-  
pecialmente para las realizaciones de las Figuras 2 y 3  
debe responder a la reacción química. En la Figura 2,  
el metal debe ser sometido a ataque químico para propor-  
15 cionar un substrato para el catalizador o, en una reali-  
zación preferida, para obtener un catalizador mediante  
el proceso de ataque químico. En la Figura 3, mediante  
la reacción el metal debe producir un revestimiento ca-  
talítico de óxido o de otro compuesto del substrato.

20 Los catalizadores a utilizar sobre las superfi-  
cies de los dispositivos de cocinar de acuerdo con el  
invento pueden ser cualquiera de los descritos anterior-  
mente pero en términos más amplios puede utilizarse cual-  
quier catalizador que sea eficaz por encima de 350°F  
25 (177°C) o mejor todavía por encima de 400-500°F (204-



1           260°C). Naturalmente, como ha sido admitido, estos ca-  
talizadores tienen un potencial de oxidación mayor a  
medida que la temperatura asciende desde el umbral en  
que comienzan a ser eficaces.

5           Los materiales catalíticos pueden ser cualquiera  
de los catalizadores conocidos para oxidaciones previa-  
mente descritos, tales como los compuestos catalítica-  
mente activos de cobre, estaño, vanadio, niobio, bismu-  
to, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, hie-  
10          rro, cobalto, níquel y cerio. También pueden utilizarse  
los compuestos de los metales preciosos o los propios me-  
tales, de acuerdo con las prácticas conocidas. Los meta-  
les preciosos especialmente adecuados son rutenio, ro-  
dio, paladio y platino. Como es costumbre, los diversos  
15          metales catalíticos serán empleados en forma de óxidos,  
ceratos, manganatos o manganitos, cromatos o cromitos  
o vanadatos.

          Son catalizadores especialmente preferidos debido  
a su actividad relativamente alta a temperaturas bajas  
20          el rutenio, paladio y platino metálicos y los óxidos,  
ceratos, manganatos o manganitos, cromatos o cromitos o  
vanadatos de cobalto, níquel, cerio, rutenio, paladio y  
platino.

          Debe observarse que alguno de los metales indica-  
25          dos son agentes oxidantes relativamente menos eficaces



28

1 en la mayor parte de las condiciones y normalmente es  
aconsejable que sean utilizados sobre un soporte de ca  
talizador para aumentar su actividad. Por lo tanto, el  
óxido de hierro, el óxido de cobre y el molibdato de  
5 hierro se emplean de preferencia sobre un soporte. Más  
adelante se observará que el soporte puede ser con fre-  
cuencia la base metálica atacada químicamente y que pue  
de formarse in situ de diversas formas.

Debe observarse que bajo ciertas circunstancias,  
10 los compuestos de algunos de los metales catalíticos,  
como cobre y cromo, son posiblemente algo tóxicos. No obs  
tante, este es un hecho bien conocido y estos metales y  
otros son utilizados frecuentemente en utensilios y dis-  
positivos de cocina sin efectos dañinos.

15 Anteriormente se ha hecho referencia a los sopor-  
tes de catalizadores y para obtener la máxima actividad  
generalmente es aconsejable utilizar como soporte un ma-  
terial apropiado.

De acuerdo con la realización del invento de la  
20 Figura 2, un soporte de catalizador puede ser la superfi-  
cie de un metal atacado químicamente que constituye una su  
perficie de un dispositivo de cocinar. Así, el acero ino-  
xidable puede ser atacado con una sal fundida como carbo-  
nato sódico, hidróxido sódico, carbonato potásico o hidró  
25 xido potásico. De esta forma se elimina una porción de



1 cromo y queda hierro o níquel y hierro residuales que  
son algo catalíticos. Preferiblemente las superficies  
atacadas se tratan después con un catalizador.

5 Para aplicar un material catalítico, por ejem-  
plo nitrato de cerio, éste puede ser añadido en forma  
de solución, secado y calcinado para formar óxido de ce-  
rio. De la misma forma y por los procedimientos ya con-  
vencionales en la técnica, pueden formarse in situ otros  
catalizadores sobre la superficie atacada.

10 También puede formarse in situ un catalizador con  
soporte. Por ejemplo, en el caso del acero inoxidable,  
el cerio del óxido de cerio puede reaccionar con el ní-  
quel que se encuentra expuesto para formar un cerato de  
níquel. Este a su vez puede ser utilizado como sustrato  
15 para el negro de platino o, naturalmente, puede ser em-  
pleado como catalizador sin el platino. Los diversos ma-  
teriales de construcción de dispositivos de cocinar an-  
tes descritos pueden ser atacados de forma similar con  
ácidos o álcalis apropiados para eliminar uno o más me-  
tales y efectuar un ataque superficial. Esto será ilus-  
trado en los ejemplos dados más adelante.

20 Como ilustra la Figura 3, varios de los materia-  
les de construcción pueden ser oxidados para formar subs-  
tratos apropiados para recibir los catalizadores y, na-  
turalmente, en el caso de algunos materiales de construc-  
25



1           ción, los propios óxidos tienen propiedades catalíticas.  
En las realizaciones preferidas estas propiedades cata-  
líticas son inadecuadas y las superficies deben ser tra-  
tadas posteriormente. Una superficie de aluminio o de  
5           funda de aluminio puede ser oxidada, por ejemplo con pe-  
róxido sódico o por oxidación electrolítica o de cual-  
quier otra manera adecuada, para formar una alúmina que  
habitualmente es algo porosa y sirve como soporte de los  
catalizadores previamente descritos. El aluminio, y natu-  
ralmente otros metales, puede ser atacado, repujado o me-  
10           cánicamente desbastado antes de dicha oxidación, si se de-  
sea. Naturalmente, los hierros y aceros inoxidables pue-  
den ser oxidados, los últimos con ciertas dificultades,  
para formar soportes para los catalizadores descritos. Las  
15           superficies de cinc y cobre, por ejemplo las de las lám-  
nas cobreadas y galvanizadas, pueden ser oxidadas para for-  
mar superficies adecuadas como soporte de los catalizado-  
res.

Los diversos catalizadores descritos pueden ser  
20           depositados sobre soportes en partículas siguiendo los  
métodos convencionales. Estos soportes se aplican a su  
vez a las superficies de cocinar. Entre estos soportes  
se encuentran la alúmina, óxido de cerio, sílice-alúmina,  
magnesia, óxido de calcio, sílice, óxido de circonio, óxi-  
do de titanio, sulfato cálcico, óxido de bario, óxido de  
25



1           cromo, óxido de manganeso, cromitos y manganitos finamen-  
te divididos y numerosos materiales catalíticos ya men-  
cionados que además son especialmente útiles como sopor-  
tes de otros catalizadores debido a su gran superficie es-  
5           pecífica y a su naturaleza porosa y refractaria.

          Uno de los soportes preferidos es la gamma-alúmi-  
na u otra forma activa de alúmina habitualmente utiliza-  
da como soporte catalítico. Preferiblemente debe ser de  
un tamaño de partícula tal que atraviese un tamiz de 100  
10          mallas, de acuerdo con las normas estadounidenses. La su-  
perficie específica debe ser superior a  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

          Las alúminas utilizadas son las llamadas activas  
o activadas en la técnica y empleadas como soportes de ca-  
talizadores. Generalmente se trata una forma o una combina-  
15          ción de las formas llamadas gamma, eta, chi y naturalmen-  
te kappa-alúmina. Algunas veces, por razones económicas,  
se emplea el mineral natural, bauxita o diaspora.

          Un material de soporte preferido que puede ser  
utilizado como sustancia en partículas, como revestimien-  
20          to sobre una superficie metálica de un dispositivo de co-  
cinar, o que puede ser empleado como el material de cons-  
trucción de una o más superficies de un dispositivo de  
cocinar, es una alúmina en una forma y con una composi-  
ción particulares. La alúmina se encuentra en forma de  
25          un cuerpo refractario poroso que comprende una estructura



1 esquelética de paredes que definen una celdilla crista-  
lina densa, con un espesor comprendido entre 0,3 y 200  
mils (0,0076 y 5,080 mm) y conteniendo como mínimo el  
30 % en peso de alúmina, estando seleccionado el mate-  
5 rial que forma las paredes entre el grupo formado por  
 $\alpha$ -alúmina, compuestos y soluciones sólidas de alúmina y  
por lo menos otro óxido y soluciones sólidas de por lo  
menos un óxido en dichos compuestos de alúmina. Estos pro-  
ductos están descritos en la patente belga nº 612.535.

10 El producto que acabamos de describir puede ser  
aplicado en forma de lechada y después quemado. Natural-  
mente, el producto puede ser aplicado en cualquiera de  
las formas sugeridas en la patente belga.

Las estructuras de alúmina que acabamos de des-  
15 cribir pueden ser recubiertas con un catalizador, como se  
ha mencionado antes. Los catalizadores aplicados a las su-  
perficiees interiores de los dispositivos de cocinar des-  
critos pueden ser preparados empleando esta alúmina adecua-  
damente tratada y pueden estar constituidos como se descri-  
20 be con más detalle en las solicitudes de patentes estado-  
unidenses de Talsma, nº 222.238, presentada el 7 de Sep-  
tiembre de 1.962 y nº 293.618, presentada el 9 de Julio  
de 1963. No creemos que sea necesario dar aquí detalles  
de toda la información contenida en las solicitudes que  
25 acabamos de citar y la descripción de la forma de apli-



1 cación de los catalizadores se incorpora aquí a título de referencia.

5 En una realización preferida del invento, como la mostrada en la Figura 4, el catalizador, que puede ser un material poroso o estar soportado sobre un material poroso, se incrusta parcialmente en una frita de ce rámica o vidrio. La cerámica puede ser cualquiera de las utilizadas para el recubrimiento de las paredes de los aparatos de cocinar. El revestimiento puede realizarse aplicando el catalizador en forma de un polvo finamente dividido a la frita ya sea en caliente o en un estado plás- tico algo blando o puede ser aplicado y después calentado. La frita y la temperatura de calefacción deben estar re- lacionadas de tal forma que el catalizador quede parcial- mente incrustado pero no debe ser calentada hasta una tem- peratura tal que la frita de cerámica o de vidrio se haga suficientemente fluida para llenar una gran proporción de los poros del soporte del catalizador. De otra forma se produciría la inactivación.

20 La cantidad de catalizador sobre soporte o sin soporte puede variar entre amplios límites. Generalmente será suficiente un revestimiento muy delgado y ni siquie- ra será necesario que el revestimiento sea completamente continuo. Pueden emplearse grandes cantidades de forma que el revestimiento tenga un espesor moderado, pero es-



1 to constituye un desperdicio de catalizador.

Creemos que es evidente la forma de utilización de los dispositivos de cocinar de acuerdo con el presente invento. Después de que se ha producido una cierta acumulación de goteaduras y salpicaduras de productos alimenticios en los dispositivos de cocinar cuyas paredes están recubiertas del catalizador de acuerdo con el invento, estas acumulaciones se eliminan calentando el dispositivo de cocinar a una temperatura de 350°F (177°C) o preferiblemente entre 400° y 500°F (204 y 260°C) o algo más altas. Naturalmente en estos dispositivos de cocinar se encuentra aire presente y se produce una reacción catalítica que convierte los productos alimenticios en dióxido de carbono y agua.

15 El catalizador y su soporte pueden ser reavivados catalíticamente de forma incompleta y devueltos a su color original incompletamente, de forma que el horno presenta manchas decoloradas. Para evitar estas condiciones y ponerles remedio, puede ser aplicada una solución de un agente oxidante fuerte, tal como peróxido de hidrógeno, a las superficies del dispositivo de cocinar y después calentar esta superficie para devolverlas a su color y estado originales.

25 Para que el invento pueda ser mejor comprendido incluimos los siguientes ejemplos ilustrativos.

28 NOV 1968

1

EJEMPLO 1

5

Se construye un horno de cocina de acero dulce con sus paredes internas recubiertas como muestra la Figura 1 con un revestimiento de óxido de cerio de unas 10 mils (0,25 mm) de espesor. El revestimiento de óxido de cerio se aplica pasando óxido de cerio a través de un inyector de plasma y dirigiendo el chorro caliente sobre las superficies metálicas para formar un delgado revestimiento adherente.

10

Después de haber utilizado el horno para el asado de carnes, las goteaduras y salpicaduras de alimento pueden ser limpiadas calentando el horno a unos 500°F (260°C) durante 4 horas. A 550°F (286°C) son necesarias alrededor de 2 horas para limpiar el horno. A temperaturas más altas son suficientes tiempos todavía más cortos.

15

Se obtienen resultados similares empleando un revestimiento análogo de óxido de cromo, cromito de níquel, cromito de manganeso, cromito de cobalto y manganeso aplicados de la misma forma mediante el inyector de plasma.

20

EJEMPLO 2

1. Una lámina de 18" x 20" (457 x 508 mm) de acero inoxidable 304 de 1/16" (1,59 mm), representando una pared del horno de una cocina doméstica, se sumerge durante 30 minutos en una sal fundida de hidróxido sódico a 400°C.

25

1

2. Se saca la lámina de la sal fundida y se lava copiosamente para eliminar el álcali.

5

3. La lámina se seca colocándola en una estufa a 125°C durante 30 minutos. Esta superficie atacada, que está descrita en la Figura 2 de los dibujos como un efecto de ataque y picadura, constituye un catalizador activo para la oxidación a baja temperatura y la eliminación de las manchas y salpicaduras orgánicas procedentes de la operación de cocinado realizada en el horno.

10

Después de la operación de secado, se añade a la lámina atacada una solución al 10 % de nitrato de cerio en agua destilada. Esta se calcina a 300°C y produce una superficie, también descrita en la Figura 2, con material catalítico añadido como puntos sobre la superficie atacada y picada, de utilidad similar a la producida en el párrafo 3 anterior.

15

20

Además del óxido de cerio adicionado en el párrafo anterior, se añade también una solución al 0,01 % de una mezcla de cloruros de rutenio y platino en proporciones iguales en peso. A continuación la lámina se calcina a 400°C durante 3 minutos y después se sumerge en una solución al 30 % de formaldehído y finalmente se seca a 150°C. Esta lámina también es utilizada como una de las paredes de un horno auto-limpiable y da buenos resultados para este fin.

25



1                   En lugar de la solución al 0,01 % de platino-  
rutenio antes descrita, se utiliza de forma análoga una  
solución al 1 % de cloruros de platino y rodio a concen-  
traciones iguales en peso, se calcina y se reduce con  
5 formaldehído de forma similar. Este panel también es  
útil en los hornos auto-limpiables.

                  En lugar de las sales de platino y rodio indi-  
cadas en el párrafo anterior, se emplea una solución al  
10 % de cromato de níquel amoniacal (preparada mezclan-  
do 98,4 partes en peso de hexahidrato de nitrato de ní-  
10 quel, 200 partes en peso de hidróxido amónico al 28 %  
y 318 partes en peso de agua destilada para producir  
una solución, mezclando esta solución con otra consti-  
tuída por 33 partes en peso de anhídrido de ácido cró-  
15 mico, 150 partes en peso de solución de hidróxido amóni-  
co al 28 % y 467 partes en peso de agua destilada); es-  
te panel se seca y finalmente se calcina a 400°C, pero  
no se trata con formaldehído.

                  En lugar de cromato de níquel amoniacal, se  
20 utilizan en serie las siguientes soluciones, a una con-  
centración del 10 % cada una: cromato de cobalto amonia-  
cal, cromato de cobre amoniacal (preparado como el cro-  
mato de níquel amoniacal) o wolframato amónico o molibda-  
to amónico o vanadato amónico. En cada uno de estos ca-  
25 sos, cada panel es calcinado a continuación a 400°C,



1           pero no es reducido mediante el tratamiento con formal-  
dehído.

### EJEMPLO 3

5           1. Una lámina de aluminio de 18" de anchura  
x 20" de longitud x 1/16" de espesor (457 x 508 x 1,59  
mm) se sumerge durante 30 minutos en una solución al  
50 % de ácido nítrico a 40°C.

2. Se saca el panel del ácido nítrico y se la  
va copiosamente para separar el ácido residual.

10           3. La lámina se seca y finalmente se trata  
térmicamente a 200°C durante 30 minutos.

15           4. La superficie de óxido de aluminio así de  
sarrollada constituye la base de los catalizadores por  
impregnación de esta superficie mediante la técnica de  
inmersión en la que la lámina atacada se sumerge duran-  
te 1 minuto en una solución al 0,1 % de sales de cloru-  
ro de platino y rutenio en proporciones iguales en peso  
de platino y rutenio.

20           5. La lámina impregnada obtenida en el pá-  
rrafo 4 se calcina a 400°C y después se sumerge en una  
solución al 30 % de formaldehído. A continuación se se-  
ca y es útil como pared para un horno auto-limpiable.

25           En lugar de las concentraciones y composicio-  
nes de las sales de metales preciosos antes descritos,  
se puede utilizar una solución al 1 % de platino y rodio



1 en proporciones iguales en peso en forma de cloruros.

En lugar de la impregnación con los metales preciosos, puede realizarse una impregnación con una solución al 10 % de nitrato de aluminio seguida de cal-  
5 cinación y posterior impregnación con nitrato de ní-  
quel y nitrato de cerio en proporciones en peso del 5 %, ambos en solución acuosa, seguido de calcinación a 400°C. En este tipo de superficie catalítica no es necesario el tratamiento con formaldehído.

10

EJEMPLO 4

1. Un panel de hierro laminado negro de 18" de anchura x 20" de longitud (457 x 508 mm) se cubre con un esmalte de un tipo descrito por A.I. Andrews en su libro "The Preparation, Application and Properties of Vitreous Enamels", Twin City Printing Co., Champaign, Ill., 1935. El esmalte seleccionado tiene un punto de  
15 ablandamiento de 1600°F (871°C).

2. La lámina esmaltada se sumerge durante un periodo de 5 minutos en una solución acuosa al 15 % de ácido clorhídrico a 50°C.  
20

3. Después de este periodo de exposición a la solución de ácido clorhídrico, el esmalte atacado se lava copiosamente para eliminar el ácido y las sales.

4. Se seca el panel atacado.

25 5. El panel se sumerge en una solución consti-



1'           tuída por un 1 % de peso total de proporciones igua-  
les en peso de cloruros de platino y rutenio. El pa-  
nel se seca a 400°C durante 2 minutos. El panel trata-  
do térmicamente se sumerge durante 1 minuto en una so-  
5           lución al 30 % de formaldehído. A continuación se seca  
el panel a 150°C durante 15 minutos. El panel así pre-  
parado es útil como pared en los hornos auto-limpiables.

          En lugar de las sales de platino y rutenio se  
puede utilizar sales de platino y rodio a concentracio-  
10           nes y relaciones en peso idénticas.

          En lugar del platino-rutenio especificado más  
arriba, se puede realizar un revestimiento previo de  
la superficie atacada por inmersión en una solución al  
10 % de nitrato de cerio y nitrato de aluminio en pro-  
15           porciones iguales en peso, seguida de calcinación a  
400°C y ésta seguida de impregnación por inmersión en  
una solución al 10 % de nitrato de níquel, calcinando  
después a 400°C. No es necesario el tratamiento con for-  
maldehído de este tipo de material para desarrollar las  
20           superficies activas de hornos auto-limpiables.

#### EJEMPLO 5

1. Un panel de 18" x 20" (457 x 508 mm) y  
1/16" de espesor (1,59 mm), compuesto de acero dulce  
con funda de cobre, se oxida en atmósfera de aire a  
25           500°C.



1                   2. Con esto se obtiene una superficie de óxi-  
do de cobre semejante a la descrita en la Figura 3 de  
los dibujos que acompañan a esta memoria. La superfi-  
cie de óxido así desarrollada es útil como superficie  
5                   para hornos auto-limpiables.

En lugar de utilizar la superficie de óxido  
tal como se produce, se puede tratar posteriormente su-  
mergiendo la lámina en una solución acuosa de nitrato  
de cerio al 10 %. La lámina se calcina a 400°C, se su-  
10                   merge de nuevo en una solución de cromato de cobre amo-  
niacal como en el Ejemplo 2 y a continuación se calcina  
a 400°C.

En lugar de la solución de cromato de cobre  
amoniacal, se utiliza una solución amoniacal de cromato  
de cobalto y en otra realización de cromato de níquel,  
15                   siendo iguales las restantes instrucciones.

En lugar del cromato de cobre amoniacal, se  
puede utilizar una solución al 10 % de molibdato amóni-  
co, metavanadato amónico o una suspensión de wolframato  
20                   amónico finamente pulverizado.

#### EJEMPLO 6

1. Un panel de aluminio de 18" x 20" x 1/16"  
de espesor (457 x 508 x 1,59 mm) se somete a un trata-  
miento de oxidación anódica para desarrollar una delga-  
25                   da capa de óxido de aluminio sobre su superficie. Esta



1 técnica es bien conocida y no requiere una descripción  
especial del procedimiento. La superficie de aluminio  
anodizado se impregna por inmersión en una solución que  
contiene 5 % de nitrato de cerio y 5 % de nitrato de ní-  
5 quel.

2. El panel húmedo se seca, se calcina a 400°C  
y después se utiliza como uno de los paneles en un horno  
auto-limpiable.

En lugar del nitrato de níquel, puede emplear-  
se una cantidad similar de nitrato de manganeso. En  
10 otras preparaciones, se emplea nitrato de cobre, nitra-  
to de cobalto o nitrato de hierro en proporciones aná-  
logas.

En lugar de la solución de nitrato de cerio-  
níquel, puede emplearse una solución al 2 % de cloru-  
ros de rutenio y platino en proporciones iguales en pe-  
so. A continuación el panel se seca y calcina a 400°C  
y se reduce mediante un tratamiento con formaldehído.

#### EJEMPLO 7

20 1. Una superficie de hierro laminado con fun-  
da de níquel de 20" x 18" x 1/16" (457 x 508 x 1,59 mm)  
se oxida mediante un tratamiento térmico a 600°C en  
aire durante 24 horas.

2. A continuación este panel se sumerge en una  
25 solución al 10 % de nitrato de aluminio y después se



1 cuece a 400°C durante 30 minutos.

3. Esta superficie es entonces útil para paneles de hornos auto-limpiables.

5 El panel en el que se ha desarrollado la superficie de óxido de níquel-óxido de aluminio se sumerge en una solución que contiene un 1 % en total de las sales cloruro de platino y cloruro de rodio en cantidades en peso iguales y después se calcina a 400°C durante 3 minutos. A continuación el panel se sumerge en una  
10 solución al 30 % de formaldehído y se seca a 150°C.

#### EJEMPLO 8

1. Un panel de hierro laminado galvanizado de 18" x 20" (457 x 508 mm) y 1/32" de espesor (0,80 mm) se oxida por exposición al aire a 350°C durante 30 minutos.  
15

2. Este panel se sumerge en una solución que contiene 5 % de nitrato de cerio y 5 % de nitrato de manganeso, durante 1 minuto.

3. A continuación el panel se calcina a 400°C durante 3 minutos. Entonces es útil como panel para hornos auto-limpiables.  
20

#### EJEMPLO 9

1. Una lámina de 20" x 20" x 1/16" de espesor (508 x 508 x 1,59 mm) de acero inoxidable aleado con níquel-cromo se espolvorea uniformemente con peró-  
25



1 xido sódico pulverizado.

2. La lámina se calienta a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos.

3. A continuación la lámina se lava copiosamente con agua destilada para eliminar los productos de reacción solubles en agua de la aleación y el peróxido sódico. Después de seca, la lámina es adecuada para uso como uno de los paneles de un horno doméstico auto-limpiable.

10 También se realiza un tratamiento catalítico posterior del panel impregnando la lámina con una solución que contiene 5 % de nitrato de cerio y 5 % de nitrato de níquel. El panel se calcina a  $400^{\circ}\text{C}$  y después es adecuado para uso como panel en hornos domésticos auto-limpiables.

15 Se sigue un procedimiento igual al utilizado con los nitratos de cerio y níquel a excepción de que en lugar de nitrato de cerio se emplea una sal denominada "nitratos mixtos" de los elementos de las tierras raras junto con nitrato de manganeso, encontrándose presentes cada uno de ellos en una proporción del 5 %. También este producto es adecuado para uso como panel.

20 En lugar del nitrato de níquel, en otras pruebas se sustituye por una cantidad igual de nitrato de manganeso, nitrato de cobalto, nitrato de hierro, mo-

25



1 libdato amónico, wolframato amónico o metavanadato amónico.

5 En lugar de las sales antes mencionadas, también puede utilizarse una solución al 1 % de cloruro de platino, cloruro de paladio, cloruro de rutenio o cloruro de rodio junto con los nitratos mixtos de las tierras raras. Los nitratos de las tierras raras son un artículo comercial y están formados por mezclas de cerio y otros elementos de las tierras raras en pequeñas proporciones.

#### EJEMPLO 10

15 1. Refiriéndonos a la Figura 4, un panel de hierro laminado de 20" x 20" x 1/16" (508 x 508 x 1,59 mm) se recubre con un vidrio para alta temperatura que funde alrededor de 1600°C. La composición se selecciona entre los esmaltes citados en el texto de A.I. Andrews antes mencionado.

20 2. La superficie esmaltada se pinta con una delgada capa de un aceite de impresión como el denominado nº 134 vendido por B.F. Drakenfeld and Co., 45 Park Place, New York, N.Y.

25 3. El aceite de impresión pegajoso se espolvorea uniformemente con una delgada capa de óxido de gamma-aluminio, en forma del llamado "óxido de aluminio activado" con un tamaño de partícula menor de



1 100 mallas.

4. El panel con el óxido de aluminio adherido se quema después a 1600°F (871°C) durante 3 minutos. Durante esta exposición, la tinta de imprimir se oxida,  
5 el esmalte se hace pegajoso y la alúmina se incrusta parcialmente en el esmalte.

5. Después de enfriar, la alúmina que sobresale de la superficie del esmalte se impregna con una solución al 10 % de nitrato de níquel.

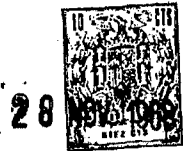
10 6. A continuación el panel se calcina a 400°C durante 5 minutos y después es útil como pared de un horno doméstico auto-limpiable. Una sección transversal de esta superficie catalítica es mostrada en la Figura 4 de los dibujos.

15 En lugar del nitrato de níquel, puede utilizarse una solución que contiene 5 % de acetato de cobalto y 5 % de nitrato de cerio, que se calcina para convertirla en un panel de horno útil.

20 En lugar de acetato de cobalto, puede utilizarse una cantidad igual de formiato de cobre, succinato de hierro, nitrato de níquel, cloruro de estaño, metavanadato amónico, nitrato de bismuto, molibdato amónico o una suspensión de wolframato amónico finamente pulverizado.

EJEMPLO 11

25 1. Un esmalte resistente a los ácidos, con un



1 punto de ablandamiento del orden de 1500°F (815°C), se aplica sobre una lámina de hierro negro de 20" x 20" x 1/16" (508 x 508 x 1,59 mm) y se quema de acuerdo con la técnica anterior en la industria del esmaltado.

5 2. El esmalte se cubre con una tinta de imprimir y la película de tinta de imprimir pegajosa se espolvorea con óxido de cerio que pase un tamiz de 325 mallas y el exceso de polvo de óxido de cerio se separa de la superficie.

10 3. El panel se quema a 1500°F (815°C) durante 3 minutos y después se enfría.

4. El óxido de cerio adherido se impregna con una solución que contiene 5 % de nitrato de níquel y 5 % de nitrato de manganeso.

15 5. A continuación el panel se calcina a 400°C durante 5 minutos. El panel así producido es útil como superficie interna de hornos domésticos auto-limpiables.

20 En otra prueba, el panel se trata también impregnándolo con una solución al 0,1 % de cloruro de platino y cloruro de rodio en porcentajes en peso iguales. Este panel se calcina a 400°C durante 3 minutos, a continuación se sumerge en una solución al 30 % de formaldehído y se seca a 150°C para reducir los metales preciosos.

25 En lugar de los nitratos de níquel y manganeso



1 del párrafo 4, puede utilizarse un porcentaje en peso  
similar de nitrato de cobre, cloruro de estaño, meta-  
vanadato amónico, columbato sódico (niobato), nitrato  
de bismuto, nitrato de cromo, nitrato de manganeso, per-  
5 renato sódico o nitrato de hierro.

En lugar de la solución citada puede emplearse  
una solución que contenga 5 partes de nitrato de manga-  
neso y una parte de nitrato de cromo hasta un total de  
un 10 % de sales en solución.

10 En el párrafo anterior, el cromo puede ser sus-  
tituido por nitrato de hierro para producir un mangana-  
to de hierro con buenas propiedades catalíticas.

#### EJEMPLO 12

Se repite el procedimiento del Ejemplo 11 pero  
15 en lugar de utilizar óxido de cerio adherido al esmalte  
semi-fundido, se emplea alúmina microesférica. La alúmi-  
na microesférica es un artículo comercial conocido.

#### EJEMPLO 13

El procedimiento es similar al del Ejemplo 11,  
20 a excepción de que en lugar de óxido de cerio se emplea  
una muestra de sílice-alúmina microesférica conteniendo  
12 % de alúmina y 88 % de sílice. Las sílice-alúminas  
de este tipo son artículos comerciales conocidos.

#### EJEMPLO 14

25 Este procedimiento es similar al del Ejemplo 11,



1 a excepción de que en lugar del óxido de cerio de dicho ejemplo, se utiliza sílice microesférica con una superficie específica de 400 m<sup>2</sup>/g y con un diámetro medio de las esferas de 0,4 micras.

5 EJEMPLO 15

El panel descrito en el Ejemplo 11 se trata de forma similar con la excepción de que se emplea etalúmina con un tamaño de partícula que atraviesa el tamiz de 325 mallas.

10 EJEMPLO 16

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 11 a excepción de que el material de soporte es óxido de cerio de 325 mallas que previamente ha sido recubierto con óxido de níquel por impregnación del óxido de cerio con una solución al 10 % de nitrato de níquel y calcinación y utilizando el polvo seco resultante para recubrir el esmalte y ser parcialmente fundido en el mismo. En lugar del óxido de cerio-óxido de níquel fundido en el esmalte, se puede utilizar óxido de cerio impregnado con óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de estaño, pentóxido de vanadio, óxido de niobio, óxido de bismuto, óxido de cromo, óxido de molibdeno; óxido de wolframio, óxido de renio, óxidos de hierro o cobalto o sus mezclas o rutenio, rodio, paladio o platino metálicos.

25 --



1

EJEMPLO 17

5

Este ejemplo comprende las mismas operaciones realizadas en el Ejemplo 11 o sus posibles alternativas con la excepción de que el material de soporte que se hace adherir firmemente y se cementa parcialmente sobre el esmalte son los óxidos mixtos de las tierras raras en lugar del óxido de cerio más puro.

EJEMPLO 18

10

Las operaciones realizadas son iguales a las del Ejemplo 11 y sus posibles alternativas con la excepción de que el óxido de cerio indicado en dicho ejemplo es sustituido por gel de sílice de 100 a 325 mallas.

15

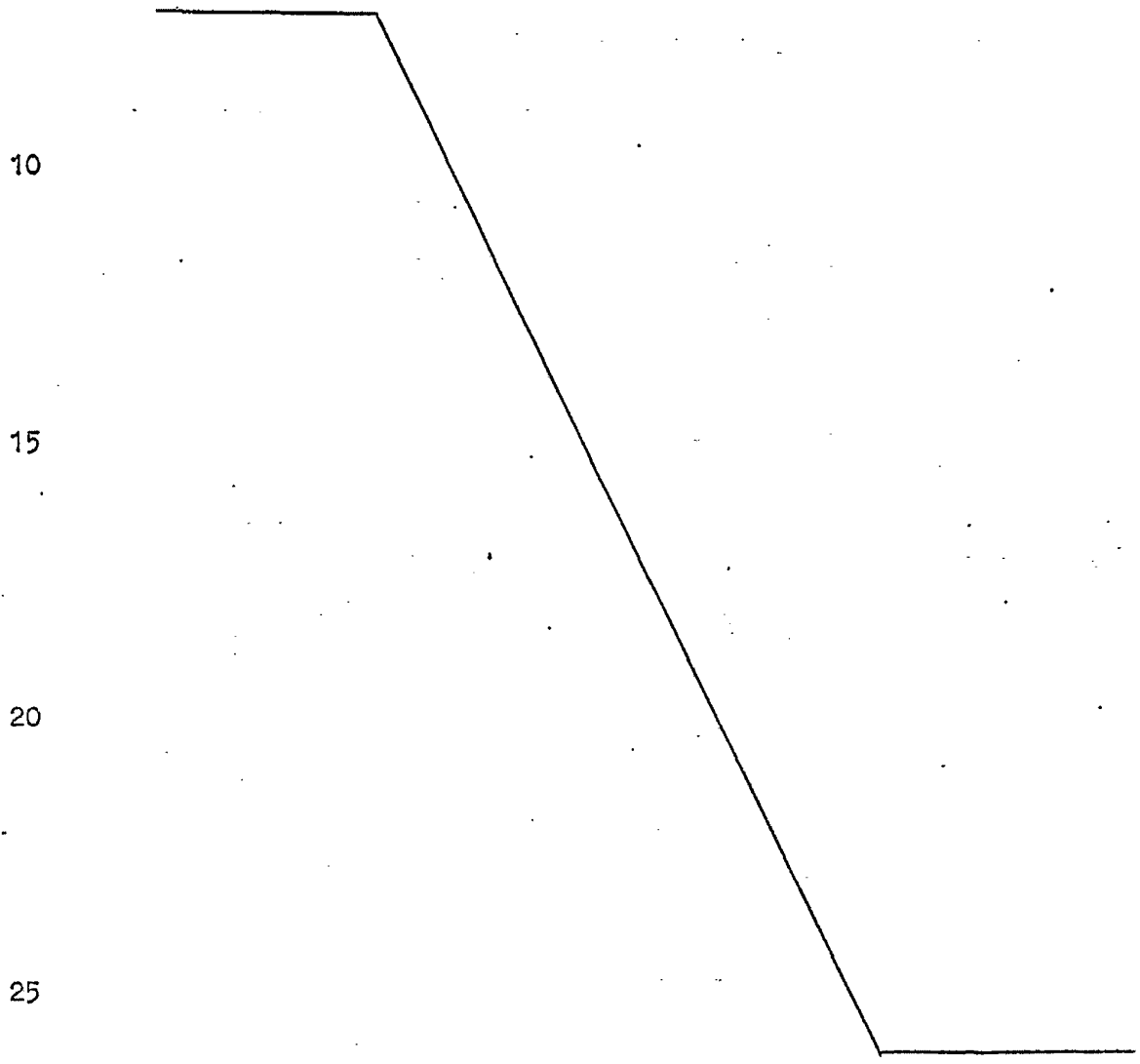
En lugar de la sílice de 100 a 325 mallas que acabamos de indicar, puede utilizarse en el mismo intervalo de tamaños óxido de circonio o de titanio, óxido de bario, óxido de cromo, óxido de manganeso o cromitos de manganeso, hierro, níquel o cobre o manganitos o manganatos de cobre, hierro, níquel, cobalto o cinc. Preferiblemente éstos se utilizan en una forma tal que su superficie específica sea mayor de 25 m<sup>2</sup>/g y en un intervalo de tamaños del orden de 200 mallas o más finos, pero esto no excluye el uso de un material con una superficie específica menor o más grosero si los requisitos en la aplicación del horno son tales que resulta preferible el empleo de un material más grosero. El material más grosero será

20

25



1            preferible en aquellos casos en los que la suciedad o  
             material combustible que se encuentra en los hornos es  
             de naturaleza viscosa o retentora y puede cubrir comple-  
             tamente una capa catalítica que no sobresalga sobre la  
5            superficie a menos que se empleen gránulos catalíticos  
             relativamente grandes.



REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20  
25

1. Un dispositivo para cocinar provisto de medios para calentar la zona de cocinar, medios para soportar el alimento que se va a cocinar y paredes que rodeen por lo menos parcialmente a dicha zona de cocinar, en el que las superficies de dichos medios de calefacción, dichos medios de soporte y dichas paredes que están expuestas a los productos resultantes del calentamiento de los alimentos están revestidas de una cerámica en la que se ha incrustado parcialmente un catalizador seleccionado entre el grupo formado por rutenio, paladio, platino, u óxidos, ceratos, manganatos, manganitos, cromatos, cromitos o vanadatos de cobalto, níquel, cerio, rutenio, paladio y platino.

2. Un dispositivo para cocinar provisto de medios para calentar una zona de cocinar, unos medios para soportar el alimento que se va a cocinar y paredes que rodeen por lo menos parcialmente a dicha zona de cocinar, en el que las superficies de dichas paredes que están expuestas a los productos resultantes del calentamiento de los alimentos están revestidas de un soporte de catalizador que soporta un catalizador oxidante.

3. Un dispositivo para cocinar provisto de medios para calentar una zona de cocinar, medios para soportar el alimento que se va a cocinar y paredes que

1. rodean por lo menos parcialmente a dicha zona de cocinar, en el que las superficies de dichas paredes que -  
están expuestas a los productos resultantes del calentamiento de los alimentos están revestidas de una cerámica a la que se encuentra adherido un soporte catalítico que soporta un catalizador oxidante.

5  
10 4. Un dispositivo para cocinar provisto de medios para calentar la zona de cocinar, medios para soportar el alimento que se va a cocinar y paredes que rodeen por lo menos parcialmente a dicha zona de cocinar, en el que las superficies de dichas paredes que -  
están expuestas a los productos resultantes del calentamiento de los alimentos, contienen un catalizador oxidante.

15 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN DISPOSITIVO PARA COCINAR".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de treinta y seis páginas mecanografiadas y dibujos que acompañan.

Madrid, 28 de noviembre 1968  
BERNARDO UNGRIA

P.P.



25

*[Handwritten signature]*

28 NOVEMBER 1908

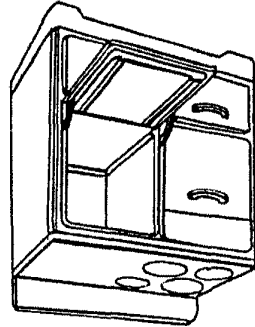


FIG. 5

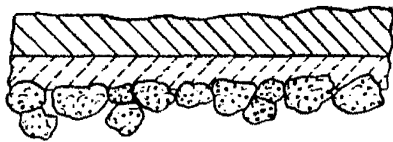


FIG. 4



FIG. 3



FIG. 2

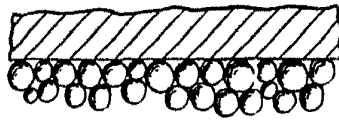


FIG. 1



62