



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 976**

51 Int. Cl.:
B05D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02700369 .8**

86 Fecha de presentación : **22.01.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1419016**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Revestimiento antiadherente que presenta una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión.**

30 Prioridad: **26.07.2001 FR 01 10021**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **SEB S.A.**
Les 4 M, chemin du Petit Bois
69130 Ecully, FR

72 Inventor/es: **Buffard, Jean-Pierre y**
Gardaz, Claudine

74 Agente: **Aragonés Forner, Rafael Ángel**

ES 2 267 976 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 267 976 T3

DESCRIPCIÓN

Revestimiento antiadherente que presenta una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión.

5 La presente invención se refiere a un revestimiento antiadherente que presenta una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión. La invención trata también de unos artículos, y en particular de unos utensilios culinarios, que constan de un revestimiento según la invención.

10 Los revestimientos antiadherentes utilizados corrientemente para revestir los artículos culinarios se realizan a base de resina fluorocarbonatada, tal como politetrafluoretileno (PTFE, Teflón).

De forma clásica, estos revestimientos se forman mediante la aplicación, directamente sobre el soporte, de una primera capa de enganche a base de resina fluorocarbonatada, habitualmente llamada "capa primaria", estando recubierta esta primera capa por una o por varias capas de acabado, también a base de resina fluorocarbonatada.

15 Revestimientos de este tipo a base de PTFE son conocidos por sus propiedades antiadherentes así como también por su resistencia química y térmica a la vez.

20 Sin embargo, presentan el inconveniente de ser sensibles al rayado y a la abrasión, creando de este modo, un desgaste precoz de este tipo de revestimientos.

Para remediar este gran inconveniente y obtener unos revestimientos antiadherentes que presenten una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión, una primera solución consiste en formar una subcapa dura o una base dura entre el soporte y la capa primaria, formando dicha subcapa una barrera que impide que los arañazos alcancen la superficie de soporte.

25 Una subcapa dura puede estar formada, en particular, por un polímero, tal como una poliamidaimida (PAI) y/o por el oxi-1, 4-fenileno-oxi-1, 4-fenileno-carbonilo-1, 4-fenileno (PEEK), tal como lo dan a conocer las solicitudes internacionales en los documentos WO 00/54 895 y WO 00/54 896 a nombre de la Solicitante.

30 Una base dura puede ser, en particular, en esmalte, en acero inoxidable o en aluminio.

Una base dura formada de alúmina se puede depositar sobre el soporte por pulverización mediante plasma térmico.

35 En el caso particular de un soporte en aluminio, esta base dura de alúmina también se puede formar directamente a partir del soporte, por oxidación anódica de éste. Un revestimiento que consta de una base dura de este tipo, y cuya resistencia al rayado y a la abrasión es particularmente satisfactoria, lo ha descrito la Solicitante en su solicitud de patente EP 0 902 105.

40 Como alternativa a la introducción de una subcapa dura o de una base dura, una segunda solución para reforzar los revestimientos a base de PTFE, consiste en introducir unas cargas de refuerzo en una de las capas que forman dichos revestimientos, en particular en la capa primaria.

45 Entre las diversas cargas de refuerzo habitualmente empleadas, se pueden citar las partículas inorgánicas tales como unas partículas de mica (documento EP 0 389 966), de silicio, de mullita (documento FR 2 756 875) o unas pepitas metálicas o de óxidos metálicos, en particular de aluminio (documento EP 0 656 831). Las dimensiones medias de las partículas inorgánicas indicadas en los dos documentos europeos son del orden de 5 a 200 micras.

50 Estas soluciones que permiten reforzar los revestimientos a base de PTFE por medio de partículas inorgánicas han sido criticadas y juzgadas como no satisfactorias en términos de resistencia al rayado y a la abrasión mediante el documento EP 1 016 466.

55 Para no tener que reforzar este tipo de revestimientos, el documento EP 1 016 466 describe un revestimiento cuyo objetivo es desviar las fuerzas abrasivas de la superficie externa del revestimiento: para esto, consta de una capa primaria a base de resina fluorocarbonatada y que contiene unas partículas inorgánicas cerámicas que se extienden más allá de esta capa primaria, estando la capa primaria aplicada sobre el soporte y recubierta por una o dos capas superiores a base de resina fluorocarbonatada, recubriendo estas capas superiores todas las partículas cerámicas que se pueden extender más allá de la capa primaria.

60 En efecto, las partículas cerámicas presentes en la capa primaria dada a conocer por el anterior estado de la técnica presentan unas dimensiones tales que deforman la superficie de las capas superiores y aseguran así la formación de zonas de deflexión en la superficie externa del revestimiento, permitiendo entonces estas zonas de deflexión desviar las fuerzas de abrasión, reforzando de este modo la resistencia a la abrasión del revestimiento

65 Las dimensiones medias de las partículas cerámicas que permiten la formación de estas zonas de deflexión, tales como se dan a conocer en el documento EP 1 016 466, son función del espesor total del revestimiento seco, según la relación siguiente: la relación de este espesor total del revestimiento seco sobre el diámetro más grande de dichas partículas cerámicas está comprendido entre 0,8 y 2,0. Este documento precisa que tales partículas presentan una

ES 2 267 976 T3

dimensión media de por lo menos 14 micras (μm), ventajosamente de por lo menos 20 μm y con preferencia de por lo menos 25 μm .

5 Este anterior estado de la técnica tiende a dar respuestas ciertas al problema pretendiendo realizar un revestimiento antiadherente que resista al rayado y a la abrasión pero de forma indirecta puesto que tiende a proteger la superficie del revestimiento desviando las fuerzas de abrasión, y permite por lo tanto evitar la perforación del propio revestimiento.

10 Sin embargo presenta el gran inconveniente de relacionar el dimensionado de las partículas cerámicas con el espesor del revestimiento final que se desea obtener: en efecto, unas partículas de dimensión pequeña no permiten conferir el efecto técnico buscado, puesto que no engendran ningún punto de deflexión en la superficie del revestimiento; por el contrario, unas partículas de dimensión demasiado grande pueden perforar el revestimiento y alterar sus propiedades antiadherentes y de baja fricción.

15 Además, la superficie externa del revestimiento está entonces por definición deformada por la presencia de unas zonas de deflexión que, con el tiempo, se verán erosionadas bajo la acción de unas fuerzas de frotamiento, lo que puede provocar en un plazo de tiempo la formación de zonas desnudas, que disminuyen en parte las propiedades antiadherentes del revestimiento.

20 El objetivo de la presente invención es por lo tanto dar a conocer un revestimiento que, a la vez que conserva unas excelentes propiedades antiadherentes, presenta en sí mismo y no por un efecto de deflexión, una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión, sin deformación de su superficie externa y sin recurrir necesariamente a la inserción de una subcapa dura o de una base dura específica, en la aplicación particular de los utensilios culinarios.

25 La presente invención tiene también como objeto un revestimiento que consta de por lo menos una capa primaria que encierra una resina fluorocarbonatada y unas partículas inorgánicas, estando aplicada la capa primaria sobre un soporte y recubierta por una o por varias capas de acabado a base de resina fluorocarbonatada.

30 Según la invención, las partículas inorgánicas son unas partículas cerámicas con un diámetro medio inferior a 4 micras (μm) y están enteramente incluidas en la capa primaria, cuya superficie externa no se encuentra por lo tanto deformada por su presencia.

35 De manera ventajosa, las partículas cerámicas que responden al objeto de la presente invención presentan una dureza elevada que es superior aprox. 1.500 Vickers y una resistencia a la fusión remarcable, con unos puntos de fusión superiores a 2.000°C.

De preferencia, el diámetro medio de las partículas cerámicas está comprendido entre 0,01 y 3 μm , ventajosamente entre 0,05 y 2 μm , más ventajosamente entre 0,1 y 1 μm , de preferencia del orden de 0,5 μm .

40 La solicitante ha constatado que, a pesar de sus reducidas dimensiones, las partículas cerámicas de la invención confieren al revestimiento una resistencia al rayado y a la abrasión netamente superior a la de los revestimientos que constan de las partículas inorgánicas descritas en el anterior estado de la técnica, tales como la mica, la mulita, las pepitas metálicas, por una parte y/o de dimensiones superiores, incluso muy superiores, preconizados, por otra parte, en el anterior estado de la técnica.

45 Esta constatación es tanto más sorprendente e inesperada como las propiedades físicas y químicas remarcables de las partículas cerámicas según la invención, especialmente muestran una extrema dureza aliada a un punto de fusión elevado y esto, incluso para unas dimensiones extremadamente pequeñas.

50 Además, y contrariamente al postulado del documento EP 1 016 466, esta resistencia con buenas prestaciones al rayado y a la abrasión se obtiene en ausencia de cualquier formación de zonas de deflexión destinadas a desviar las fuerzas de abrasión; en esto, la presente invención vence el prejuicio dado por estas enseñanzas.

55 Con preferencia, las partículas cerámicas utilizadas en el marco de la presente invención comprenden por lo menos un elemento escogido de entre los carburos metálicos, los nitruros metálicos, los boruros metálicos, los oxicarburos metálicos, los oxinitruros metálicos, los carbonitruros metálicos y los óxidos metálicos.

Nada impide sin embargo considerar la utilización de una mezcla que comprenda dos o más de las partículas cerámicas mencionadas anteriormente.

60 De forma preferente, el metal es un metal refractario, incluso una mezcla de metales refractarios. En este último caso se pueden citar en particular los carburos mixtos o los nitruros mixtos, que son respectivamente unos carburos y unos nitruros que constan de por lo menos dos metales refractarios diferentes.

65 De manera preferida, los metales refractarios se escogen entre el titanio (Ti), el circonio (Zr), el hafnio (Hf), el tántalo (Ta), el niobio (Nb), el tungsteno (W), el molibdeno (Mo), el boro (B), el berilio (Be), el silicio (Si) y el aluminio (Al).

ES 2 267 976 T3

Los procedimientos de obtención de carburos o de nitruros, que estos carburos o nitruros sean mixtos o no, de oxcarburos, de oxinitruros y/o de carbonitruros de metales refractarios tales como los considerados anteriormente se han descrito en los documentos FR 2 609 461, EP 0 543 753 y WO 99/47 454.

5 En efecto, la ejecución de lo que se da a conocer en el documento FR 2 609 461 permite obtener unas partículas cerámicas homogéneas, tanto en términos de composición química como de propiedades físicas, para unas dimensiones granulométricas reproducibles.

10 En particular, las partículas cerámicas descritas en el documento EP 0 543 753 presentan una dureza particularmente elevada, en la clase superior a 2.000 Vickers asociada a una densidad también elevada, que se puede situar entre 5 y alrededor de 16.

15 Además, gracias a su forma casi esférica, las partículas cerámicas tales como las dadas a conocer mediante el documento EP 0 543 753 permiten resistir mejor al impacto de las partículas "grandes" que irían a golpear el revestimiento multicapa según la invención.

De forma más preferente, el metal es por lo menos uno de los elementos escogidos entre Ti, Zr, o Hf.

20 Las partículas cerámicas TiC, ZrC, HfC, TiN, ZrN o HfN conjugan a la vez las características de dureza y de punto de fusión elevados mencionadas más arriba con aquellas de los metales, próximos especialmente en términos de conductividad térmica.

25 En una versión ventajosa de la invención, la proporción ponderal de partículas cerámicas en la capa primaria está, después de la cocción, comprendida entre el 1 y el 40%, ventajosamente entre el 3 y el 25%, con preferencia entre el 5 y el 15%.

30 Estas tasas ponderales relativamente elevadas de cargas cerámicas confieren también un resultado sorprendente a los revestimientos de la invención; en efecto, y contrariamente a lo que se admite corrientemente, a saber que la agregación de cargas inorgánicas, en unas proporciones superiores al 15%, perjudican la cohesión de la capa que las encierra (aparición de fisuras y grietas) y tiene por lo tanto el efecto de disminuir su resistencia al rayado y sus propiedades antiadherentes, la solicitante ha constatado que la cohesión de la capa primaria resulta que se refuerza.

35 La invención se refiere también a un procedimiento de realización de un revestimiento sobre un soporte, comprendiendo este procedimiento las siguientes etapas:

- 40 - incorporación, de manera homogénea, de partículas cerámicas cuyo diámetro medio es inferior a 4 micras con una composición que consta de una resina fluorocarbonatada para formar una capa primaria,
- aplicación sobre el soporte, por lo menos de una capa primaria que encierra las partículas cerámicas, formando la capa primaria una superficie lisa,
- 45 - aplicación sobre esta capa primaria, de la capa o de las capas de acabado a base de resina fluorocarbonatada, y a continuación
- sinterización del conjunto de las capas a 400 - 420°C.

La invención se refiere en particular a los utensilios culinarios revestidos en el interior y/o el exterior por un revestimiento antiadherente.

50 El soporte de estos utensilios puede ser de aluminio, de acero, de acero esmaltado, de acero inoxidable, de vidrio, de cerámica.

55 Este soporte puede o no sufrir un tratamiento previo, según que se desee tener un soporte rugoso o liso: de este modo puede ser tratado por vía química, por ataque ácido por ejemplo, o por vía mecánica, especialmente por chorreado de arena.

Las capas primarias y de acabado contienen una resina fluorocarbonatada.

60 Esta resina fluorocarbonatada puede ser de PTFE, de perfluoroalquoxi (PFA) o de etileno-propileno fluorado (FEP), o una mezcla de estos compuestos.

65 Las capas primarias y de acabado se depositan sobre el soporte, tratado previamente o no, por pulverización (a pistola), por serigrafía, por ejemplo según el procedimiento descrito en el documento FR 2 689 037 a nombre de la Solicitante, por tampografía o por pintado con rodillo.

A título de ilustración, se dan a continuación tres ejemplos de realización de revestimientos según la invención.

ES 2 267 976 T3

Ejemplo nº 1

El revestimiento de este ejemplo nº 1 está constituido por una capa primaria aplicada sobre el soporte, después recubierta por dos capas de acabado, formada de una capa intermedia, recubierta ella misma por una capa de acabado superior.

La composición de cada una de las tres capas, dada en partes en peso, figura a continuación, a título de ejemplo:

Capa primaria

- | | |
|---|-------|
| • dispersión acuosa de poliamida-imida (PAI) (de entre el 10 y el 15% de extracto seco) | 18-35 |
| • N-metilpirrolidona | 0-12 |
| • emulsión de agente de extensión y creador de película | 4-10 |
| • dispersión de resina(s) fluorocarbonatada(s) (de entre el 50 y el 60% de extracto seco) | 15-35 |
| • silicio coloidal (al 30% de extracto seco) | 10-16 |
| • polvo de TiC (entre 0,1 y 1 μm) | 1-10 |

Capa intermedia

- | | |
|--|---------|
| • dispersión de resina(s) fluorocarbonatada(s) (entre el 50 y el 60% de extracto seco) | 11-89 |
| • emulsión de agente de extensión y creador de película | 10-20 |
| • pepitas de mica recubiertas con TiO_2 | 0,1-1,6 |
| • pigmentos (negro de carbono) | 0,1-1,6 |

Capa de acabado superior

- | | |
|---|---------|
| • dispersión de PTFE (al 60% de extracto seco) | 78-90 |
| • emulsión de agente de extensión y creador de película | 10-20 |
| • pepitas de mica recubiertas con TiO_2 | 0,1-1,6 |

La capa primaria está, preferentemente formada por una composición homogénea de partículas cerámicas con la resina fluorocarbonatada.

En efecto, una distribución de las partículas cerámicas que es homogénea, es decir uniforme y que no forma por lo tanto aglomerado, permite producir una capa primaria coherente y homogénea en la superficie y en todo su espesor, y por lo tanto una capa primaria exenta de defectos, fisuras, grietas, burbujas...

En este ejemplo, el carburo de titanio (TiC) incorporado en la capa primaria está constituido por una mezcla de partículas cerámicas cuyo diámetro medio está comprendido entre 0,1 y 1 micra.

La capa primaria se deposita sobre el soporte para formar una superficie lisa, es decir una superficie externa plana, desprovista de cualquier zona de deflexión.

Entonces la capa primaria se seca para obtener una capa primaria cuyo espesor está comprendido entre 4 y 16 μm ; se aplica a continuación la capa intermedia y después la capa de acabado superior, presentando el conjunto constituido por las capas intermedia y de acabado superior un espesor comprendido entre 10 y 25 μm .

Después del secado del conjunto de las tres capas, se realiza una etapa de sinterizado entre 400 y 420°C del revestimiento obtenido de este modo, durante un tiempo comprendido entre 3 y 7 minutos.

Se obtiene un revestimiento, por una parte fuertemente adherente al soporte y, por otra parte, que presenta unas prestaciones de resistencia al rayado mejoradas: diversas pruebas han demostrado que las cocciones intensivas de alimentos por medio de espátulas metálicas sobre un utensilio culinario, en especial una sartén, recubierta con un revestimiento según al primer ejemplo mencionado anteriormente, representando estas cocciones entre uno y dos años de la utilización clásica de un utensilio culinario, no rayaban prácticamente el revestimiento, en comparación a unas cocciones intensivas idénticas realizadas por medio de espátulas de plástico, sobre un utensilio, cuya capa primaria no constaba de partículas de TiC.

En una versión ventajosa de la invención, el revestimiento puede constar además, entre el soporte y la capa primaria, de una segunda subcapa dura.

ES 2 267 976 T3

La presencia de una subcapa dura combina los efectos de la presente invención con aquéllos conferidos por las subcapas duras descritas en el anterior estado de la técnica, reforzando de este modo la resistencia al rayado y a la abrasión.

5 En una versión preferente, el revestimiento también puede constar de por lo menos dos capas primarias, cada una de ellas conteniendo unas partículas cerámicas con un diámetro medio inferior a 4 micras.

Un segundo ejemplo de realización de un revestimiento que combina estas dos variantes de la invención se da a continuación.

10 Ejemplo nº 2

Se realiza este revestimiento mediante la deposición:

- 15 - de una subcapa dura desprovista de resina fluorocarbonatada tal como la descrita por el documento WO 00/54 896 o por el documento nº WO 00/54 896, estando esta subcapa aplicada directamente sobre el soporte,
- 20 - de dos capas primarias, de composición idéntica, aplicadas sucesivamente sobre la subcapa,
- de una capa intermedia que recubre la segunda capa primaria, y a continuación
- de una capa de acabado superior que recubre la capa intermedia.

25 La subcapa, desprovista de resina fluorocarbonatada, es de base de poliéter-éter-cetona o de oxi-1,4-fenileno-oxi-1,4-fenileno-carbonil-1, 4-fenileno (PEEK).

Las dos capas primarias presentan una composición idéntica a la de la capa primaria del ejemplo nº 1, y contienen las dos el TiC constituido por una mezcla de partículas cuyo diámetro medio está comprendido entre 0,1 y 1 micras.

30 El espesor total formado por las dos capas primarias está comprendido entre 4 y 16 μm .

Igualmente, las capas intermedias y de acabado superior presentan unas composiciones respectivas idénticas a las descritas en el ejemplo nº 1 precedente.

35 Antes de la aplicación de la subcapa a base de PEEK, el soporte puede ser tratado o no, química o mecánicamente, para hacer que su superficie sea rugosa.

La subcapa se puede aplicar sobre el soporte a pistola en forma de dispersión acuosa.

40 Una subcapa de este tipo estará, después de la cocción, constituida exclusivamente por PEEK, como se da a conocer en el documento WO 00/54 895, o por al menos el 50% de PEEK, estando compuesto el resto por polímeros termoestables puros o en mezcla (tales como sulfuro de poli-fenileno, poliéterimida, poliimida, poliétercetona, poliétersulfona, poliamida-imida) y por cargas inertes escogidas de entre unos óxidos metálicos, por silicio, por partículas de mica, o por unas cargas laminares, como se da a conocer en el documento nº WO 00/54 896.

Las capas primarias, intermedia y de acabado superior se aplican a continuación sucesivamente, según el modo operatorio descrito anteriormente para el ejemplo nº 1.

50 El conjunto se sinteriza a continuación entre 400 y 420°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 7 minutos.

En una variante de la invención, el revestimiento puede constar además, entre el soporte y la capa primaria, de una base dura.

55 Se da a continuación un tercer ejemplo de realización de un revestimiento que combina una base dura y la aplicación de dos capas primarias

Ejemplo nº 3

60 Este revestimiento está constituido por:

- una base dura,
- 65 - dos capas primarias, de composición idéntica, aplicadas sucesivamente sobre la subcapa,
- una capa intermedia que recubre la segunda capa primaria, y a continuación
- una capa de acabado que recubre la capa intermedia.

ES 2 267 976 T3

La base dura puede ser de tipo cerámico y puede estar formada sobre el soporte, por ejemplo, mediante la aplicación por plasma de una capa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. También puede ser de tipo metálica, y estar realizada sobre el soporte mediante la deposición por plasma de polvo de acero inoxidable.

5 Esta base dura también se puede obtener directamente a partir del soporte y previamente a la aplicación de la capa o de las capas primarias, procediendo a una anodización dura o a una anodización por micro-arcos tal como la que se describe en el documento EP 0 902 105 a nombre de la Solicitante.

10 La presencia de esta base dura permite aislar el revestimiento del soporte, en el caso de rayado profundo.

Las capas primarias, intermedia y de acabado superior se aplican a continuación sucesivamente, según el modo operativo descrito más arriba para los ejemplos 1 y 2, después el conjunto se sinteriza entre 400 y 420°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 7 minutos.

15 Resulta muy evidente que en cada uno de los tres ejemplos de realización detallados más arriba, se puede efectuar un tratamiento químico o físico del soporte, previamente a la aplicación de la subcapa dura y/o de la (primera) capa primaria.

20 Por supuesto, la invención no se limita a los ejemplos descritos aquí arriba, y cuyas propiedades de resistencia al rayado y a la abrasión mejoradas se han medido para unos utensilios culinarios con una superficie interior destinada a estar en contacto con los alimentos, recubierta con un revestimiento según la invención.

25 Un revestimiento de este tipo puede ser utilizado muy evidentemente de forma más amplia en el campo culinario, puede revestir el interior y/o el exterior de todo tipo de utensilios culinarios, placas de cocción, planchas de las parrillas,...; también se puede destinar a revestir cualquier superficie de deslizamiento, y especialmente las de las planchas de ropa por ejemplo.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Revestimiento antiadherente que presenta una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión, que comprende por lo menos una capa primaria que contiene una resina fluorocarbonatada y unas partículas inorgánicas, estando aplicada la capa primaria sobre un soporte y recubierta por una o por varias capas de acabado a base de resina fluorocarbonatada, **caracterizada** porque las partículas inorgánicas son unas partículas cerámicas con un diámetro medio inferior a 4 micras (μm) y que comprenden por lo menos un elemento escogido entre los carburos metálicos, los nitruros metálicos, los boruros metálicos, los oxicarburos metálicos, los oxi- nitruros metálicos y los carbonitruros metálicos, y porque la proporción ponderal de dichas partículas cerámicas en la capa primaria, después de la cocción, está comprendida entre el 1 y el 40%, ventajosamente entre el 3 y el 25%, con preferencia entre el 5 y el 15%.

15 2. Revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diámetro medio de las partículas cerámicas está comprendido entre 0,01 y 3 μm , ventajosamente entre 0,05 y 2 μm , más ventajosamente entre 0,1 y 1 μm , con preferencia del orden de 0,5 μm .

3. Revestimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque las partículas cerámicas presentan una dureza elevada superior a 1.500 Vickers.

20 4. Revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el metal es uno por lo menos de los elementos escogidos entre el titanio (Ti), el circonio (Zr), el hafnio (Hf), el tántalo (Ta), el niobio (Nb), el tungsteno (W), el molibdeno (Mo), el boro (B), el silicio (Si), el berilio (Be) y el aluminio (Al).

25 5. Revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, **caracterizado** porque comprende por lo menos de dos capas primarias.

6. Revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, **caracterizado** porque el espesor total de la capa o de las capas primarias está comprendida entre 4 y 16 μm .

30 7. Revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, **caracterizado** porque comprende además, entre el soporte y la(s) capa(s) primaria(s), una subcapa dura.

8. Revestimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la subcapa dura está desprovista de resina fluorocarbonatada.

35 9. Revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, **caracterizado** porque comprende además, entre el soporte y la(s) capa(s) primaria(s), una base dura.

40 10. Utensilio culinario revestido mediante un revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores.

11. Procedimiento de realización, sobre un soporte, de un revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, comprendiendo este procedimiento las etapas siguientes:

45 - incorporación, de manera homogénea, de unas partículas cerámicas cuyo diámetro medio es inferior a 4 micras a una composición que comprende de una resina fluorocarbonatada para formar una capa primaria, comprendiendo estas partículas cerámicas por lo menos un elemento escogido entre los carburos metálicos, los nitruros metálicos, los boruros metálicos, los oxicarburos metálicos y los carbonitruros metálicos, estando la proporción ponderal de dichas partículas cerámicas en la capa primaria, después de la cocción, comprendida entre el 1 y el 40%, ventajosamente entre el 3 y el 25%, y con preferencia entre el 5 y el 15%,

- aplicación sobre el soporte, por lo menos de una capa primaria que contiene las partículas cerámicas, formando la capa primaria una superficie lisa,

55 - aplicación, sobre la(s) capa(s) primaria(s), o las capas de acabado a base de resina fluorocarbonatada, y a continuación

- sinterización del conjunto de las capas a 400-420°C.

60 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque se deposita además, sobre la primera capa y previamente a la aplicación de la capa o de las capas de acabado, por lo menos una segunda capa primaria que contiene unas partículas cerámicas cuyo diámetro medio es inferior a 4 micras.

65 13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque se deposita además, directamente sobre el soporte y previamente a la aplicación de la o las capas primarias, una base dura o una subcapa dura desprovista de resina fluorocarbonatada.

ES 2 267 976 T3

14. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque se procede a una anodización del soporte previamente a la aplicación de la o de las capas primarias.

5 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 anteriores, **caracterizado** porque se efectúa un tratamiento químico o físico del soporte, previamente a la aplicación de la subcapa dura y/o la o las capas primarias.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65