

CASTELLANOS & CO LTDA

ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-258452- -00002-0000

Fecha: 2013-12-03 14:45:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCREA
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 Fecha: 2013-12-03 14:45:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCREA
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 64

Señor

Director de la Dirección de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

E. S. D.

Re.: Expediente No. **13 258452**

Solicitud de Patente de Invención:

**“RECUBRIMIENTO CERÁMICO CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RESISTENCIA
AL RAYADO Y CONDUCCION TERMICA”**

Solicitante: **SEB SA**

RESPUESTA A EXAMEN DE FORMA

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO, obrando en mi calidad de apoderada del solicitante de la solicitud de patente de invención citada en la referencia, en atención a su oficio No. 21380 notificado por listado único de notificaciones de propiedad industrial del 19 de Noviembre de 2013, estando dentro del término legal, atentamente me permito dar repuesta al mismo de la siguiente manera:

1. Adjunto copia del documento de cesión de los inventores de la solicitud de la referencia a favor de la sociedad solicitante; y.
2. Adicionalmente, adjunto copia certificada del documento de prioridad de la solicitud de patente No. 1260431 de Francia, junto con la traducción al Español.

Cumplido así con lo dispuesto, atentamente solicito a Ud. se continúe con el trámite correspondiente a esta solicitud de patente de invención.

Señor Director,

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Bogotá
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 756 0770

Bogotá, D.C.
MCA/

P A T E N T S

CESION

El (los) suscrito (s)

**PERILLON, Jean-Luc
DUBANCHET, Aurélien
CAILLIER, Laurent**

en consideración al pago de la suma de
(.....), que he(mos)
recibido, por el presente documento cedo
(cedemos) a

SEB SA

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de

con oficinas en

**Les 4M Chemin du Petit Bois F-69130 Ecully,
France**

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

**Ceramic coating with improved scratch
resistance and thermal conduction properties**

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy

en

Inventors

PERILLON, Jean-Luc

DUBANCHET, Aurélien

CAILLIER, Laurent

ASSIGNMENT

The undersigned

**PERILLON, Jean-Luc
DUBANCHET, Aurélien
CAILLIER, Laurent**

in consideration of the sum of
(.....), the receipt of which
is hereby acknowledged, by these presents do sell,
assign and transfer unto

SEB SA

a corporation organized under the laws of

having a place of business at

**Les 4M Chemin du Petit Bois F-69130 Ecully,
France**

all rights and title to the invention related to

**Ceramic coating with improved scratch
resistance and thermal conduction properties**

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Given an signed this

in

Assignee

CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
castellanos@castellanosyco.co



d'invention

Certificat d'utilité

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Courbevoie, le 03 OCT. 2013

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Directeur des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Philippe CADRE', is written over a horizontal line.

Philippe CADRE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES 31/10/2012 DATE 1260431 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE NOVAGRAAF TECHNOLOGIES 122 rue Edouard Vaillant 92593 LEVALLOIS PERRET Cedex FR
Vos références pour ce dossier FBa210010FR00		
2 NATURE DE LA DEMANDE		
Nature	Brevet d'invention	
3 TITRE DE L'INVENTION		
Titre	REVETEMENT CERAMIQUE AUX PROPRIETES DE RESISTANCE A LA RAYURE ET DE CONDUCTION THERMIQUE AMELIOREES	
4 PRIORITÉ		
5-1 DEMANDEUR		
Personne morale		
Nom	SEB SA	
Affaire suivie par		
Rue	Les 4M Chemin du Petit Bois	
Code postal et ville	69130 ECULLY	
Pays	FR	
Nationalité	FR	
Forme juridique	Société anonyme	
N° SIREN	300 349 636	
Code APE-NAF	60.20Z	
N° de téléphone		
N° de télécopie		
Courrier électronique		
6 MANDATAIRE		
Nom	NOVAGRAAF TECHNOLOGIES	
Qualité	Cabinet CPI : Emmanuelle LAUDE-DUVAL, pas de pouvoir	

Rue	122 rue Edouard Vaillant		
Code postal et ville	92593 LEVALLOIS PERRET Cedex		
Pays	FR		
N° de téléphone	+33(0)1.49.64.61.00		
N° de télécopie	+33(0)1.49.64.61.30		
Courrier électronique	pat.fr@novagraaf.fr		
7 RAPPORT DE RECHERCHE			
Type d'établissement	Établissement immédiat		
8 REDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE			
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS			
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Détails	
Inventeur	Design.PDF		
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf	page(s) 28, D 21, R 6, AB 1	
12 MODE DE PAIEMENT			
Mode de paiement	Prélèvement du compte client		
Numéro du compte	296		
13 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt d'une demande électronique	EURO	26	1
063 Rapport de recherche	EURO	500	1
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	40	16
Total	EURO		1166
14 ANNOTATION			
15 DATE ET SIGNATURE			
Signé numériquement par	Subject: FR, NOVAGRAAF TECHNOLOGIES, Emmanuelle LAUDE DUVAL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.0		
Date	31 October 2012		
Signataire	Mandataire		

pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1260431	
Numéro de soumission	1000169051	
Date de réception	31 octobre 2012	
Vos références	FBa210010FR00	
Demandeur	SEB SA	
Pays	FR	
Titre de l'invention	REVETEMENT CERAMIQUE AUX PROPRIETES DE RESISTANCE A LA RAYURE ET DE CONDUCTION THERMIQUE AMELIOREES	
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (3 p.) comment.pdf (1 p.) design.pdf (2 p.) textebrevet.pdf (28 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml
Déposé par	CN=Emmanuelle LAUDE DUVAL,O=NOVAGRAAF TECHNOLOGIES,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	31 octobre 2012, 16:37:28 (CET)	
Empreinte officielle du dépôt	35:CF:45:FD:42:E4:C1:1C:03:1B:FB:8B:0A:92:11:F1:71:17:00:F7	

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)

Vos références pour ce dossier	FBa210010FR00
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
Titre	REVETEMENT CERAMIQUE AUX PROPRIETES DE RESISTANCE A LA RAYURE ET DE CONDUCTION THERMIQUE AMELIOREES
LE(S) DEMANDEUR(S)	SEB SA
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)	
INVENTEUR 1	
Nom	PERILLON
Prénom	Jean-Luc
Rue	22 Chemin des Fayettes
Code postal et ville	26130 SAINT PAUL TROIS CHATEAUX
Pays	FR
INVENTEUR 2	
Nom	DUBANCHET
Prénom	Aurélien
Rue	4 résidence Beauregard
Code postal et ville	74150 RUMILLY
Pays	FR
INVENTEUR 3	
Nom	CAILLIER
Prénom	Laurent
Rue	8 allée des Clochettes
Code postal et ville	74150 RUMILLY
Pays	FR
DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, NOVAGRAAF TECHNOLOGIES, Emmanuelle LAUDE DUVAL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.0

Date	31 October 2012
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

**Revêtement céramique aux propriétés de résistance à la
rayure et de conduction thermique améliorées**

La présente invention concerne de manière générale un
5 revêtement céramique obtenu par un procédé sol-gel
permettant la production de matériaux vitreux sans
recourir à la fusion, ledit revêtement céramique étant
destiné à être appliqué sur un support métallique.

L'invention est aussi relative au procédé de
10 fabrication dudit revêtement ainsi qu'à un article
comprenant au moins une couche d'un tel revêtement, ledit
article pouvant être un article culinaire, une semelle de
fer à repasser, des plaques de fer à lisser les cheveux ou
encore un capot d'un appareil ménager.

15 Par revêtement céramique, on entend au sens de la
présente invention, un revêtement synthétisé par voie sol-
gel à partir d'une solution à base de précurseurs en phase
liquide, qui se transforme en un solide par un ensemble de
réactions chimiques (hydrolyse et condensation) à basse
20 température. Le revêtement ainsi obtenu peut être soit
organo-minéral, soit entièrement minéral.

Par revêtement organo-minéral, on entend au sens de
la présente invention, un revêtement dont le réseau est
essentiellement inorganique, mais qui comporte des
25 groupements organiques, notamment en raison des
précurseurs utilisés et de la température de cuisson du
revêtement.

Par revêtement entièrement minéral, on entend, au
sens de la présente invention, un revêtement constitué
30 d'un matériau entièrement inorganique, exempt de tout
groupement organique. Un tel revêtement peut également
être obtenu par voie sol-gel avec une température de
cuisson d'au moins 400°C, ou à partir de précurseurs de
type tétraéthoxysilane (TEOS) avec une température de
35 cuisson qui peut être inférieure à 400°C.

Ces revêtements céramiques ont actuellement un développement important dans le domaine des articles culinaires, et en particulier à titre de revêtements recouvrant la surface interne ou externe d'articles de cuisson. En outre, ils ont l'avantage de rendre possible l'obtention de revêtements colorés particulièrement résistants à la température, et présentant des propriétés de facilité de nettoyage.

De tels revêtements sont couramment obtenus en combinant des alcoxydes métalliques à base de silicium tels que les silanes, ou d'aluminium tels que les aluminates, et peuvent s'appliquer sur des substrats métalliques, tels que l'aluminium, la fonte d'aluminium ou l'acier inoxydable.

Toutefois, ces revêtements sol-gel présentent des propriétés de résistance mécanique limitées sur support métallique, et/ou ne permettent pas, de par leur caractère isolant thermique, une conduction thermique optimale. En effet, dans le cas par exemple d'articles de cuisson, une partie de l'énergie apportée audit article est dissipée dans le revêtement isolant au lieu d'être transmise directement à l'aliment à cuire. De plus, un revêtement sol-gel ne conduisant pas ou mal la chaleur, on observe la formation locale de points chauds au niveau de la zone en contact avec l'élément chauffant, qui sont défavorables à la qualité de la cuisson.

Or, il est primordial de pouvoir disposer de revêtements résistants thermiquement à plus de 200°C, qui conduisent la chaleur de manière homogène et efficace lors de leur utilisation finale, et qui de surcroît soient résistants mécaniquement aux agressions d'usage (rayures, abrasion ...).

Pour résoudre un tel problème, l'homme du métier envisagerait typiquement l'utilisation de charges métalliques classiques de taille micrométrique. Toutefois, ces charges présentent une densité élevée, ce qui rend

leur mise en suspension difficile et génère un risque de décantation rapide dans une formulation les contenant.

La demanderesse a donc cherché à résoudre ce problème de densité en incorporant des charges qui présentent une faible masse volumique et une conductivité thermique élevée. Des particules de diamant ou de nitrure de bore cubique remplissent ces deux contraintes et leur utilisation dans des revêtements céramiques obtenus par voies sol-gel est connue de l'homme du métier.

10 Ainsi, le brevet américain US 6,939,908 enseigne l'utilisation, dans des revêtements céramiques transparents obtenus par voie sol-gel à partir d'un précurseur tel qu'un alcoxysilane, de particules résistantes à l'abrasion de type agrégats de diamètre compris entre 0,05 μm et 20
15 μm pour améliorer la résistance à la déformation du revêtement, ainsi que l'utilisation de nanoparticules céramiques, de diamètre inférieur à 0,1 μm , pour augmenter la transparence du revêtement. Il s'agit de revêtements transparents pour substrats plastiques destinés
20 essentiellement à des applications de type ophtalmique, des vitres de véhicules automobiles, ou des cockpits d'avions. De tels revêtements peuvent également s'appliquer sur des substrats métalliques afin d'améliorer leur dureté et leurs propriétés barrières à la corrosion.

25 Par ailleurs, la demande de brevet US 2011/0127461 décrit une composition thermo-conductrice obtenue par voie sol-gel, qui consiste en une matrice de polysiloxane dans laquelle sont dispersées des particules inorganiques, telles que des particules de nitrure de bore ou de
30 diamant, de dimension comprise entre 0,003 et 50 μm , les particules et la matrice étant chimiquement liées. Du fait de leur conductibilité thermique élevée, les particules de diamant ou de CBN favorisent la transmission de la chaleur à l'intérieur de la matrice polysiloxane, plutôt isolante
35 thermiquement.

Les revêtements sol-gel ont une épaisseur comprise entre 200 et 500 μm . Il s'agit de revêtements très épais

destinés à être utilisés dans le domaine de l'électronique de puissance comme matériau d'étanchéité et de protection d'éléments semi-conducteurs. Les propriétés de résistance mécanique ne sont pas recherchées dans ce type de revêtements.

En particulier, les teneurs élevées en particules nécessaires pour assurer la conduction thermique sous une forte épaisseur de revêtement génèrent un risque important d'écaillage, ce qui est acceptable pour une application en électronique peu sollicitée mécaniquement, mais qui est inacceptable dans le cas d'une application culinaire soumise à de constantes agressions mécaniques (impacts, abrasion, chocs répétés).

Cependant, les revêtements sol-gel enseignés par ces documents ne permettent pas de résoudre le problème technique de la présente invention, qui consiste à améliorer conjointement et de manière efficace la résistance mécanique d'un revêtement sol-gel de faible épaisseur (notamment inférieure à 100 nm) et son homogénéité thermique lors de son utilisation.

Pour résoudre ce problème, la Demanderesse a mis au point par voie sol-gel un revêtement céramique dans lequel des particules de faible masse volumique (inférieure à 3.9 g/cm³) tout en présentant de bonnes propriétés de conductivité thermique.

La présente invention a donc pour objet un revêtement céramique, destiné à être appliqué sur un support métallique et se présentant sous la forme d'au moins un film continu ayant une épaisseur entre 2 et 100 µm, ledit revêtement comprenant une matrice comprenant au moins un polyalcoxyde métallique et dans laquelle sont dispersées des particules dont le diamètre est compris entre 0,01 et 50 µm, ces particules étant en un matériau présentant une conductivité thermique égale ou supérieure à 10 W.m⁻¹.K⁻¹ et une masse volumique d'au plus 3,9 g/cm³.

Avantageusement, le matériau constitutif des particules présente une dureté Mohs égale ou supérieure à

9, pour apporter un surcroît de dureté à la matrice du revêtement selon l'invention à base de polyalcoxylate métallique. Bien que des duretés élevées puissent être obtenues pour des revêtements sol-gel à base de polyalcoxylate métallique grâce à un choix judicieux de l'alcoxyde métallique (en utilisant par exemple des dérivés aluminiés au lieu de siliciés), la dureté maximale possible ne peut pas être atteinte car le processus réactionnel par voie sol-gel conduit préférentiellement à des composés amorphes, qui sont intrinsèquement de dureté plus faible que des composés cristallins. L'obtention de composés cristallins ne pourrait être acquise que si un processus de durcissement était réalisé à très haute température, ce qui est incompatible avec l'usage de certains supports métallique et les contraintes environnementales et de productivité.

Les particules, qui peuvent être ou non d'une même espèce chimique, peuvent être de tailles identiques ou différentes. Il est ainsi rendu possible d'avoir des particules de natures chimiques différentes et de tailles différentes.

De manière avantageuse, le diamètre des particules est compris entre 0,05 et 20 μm , de préférence entre 0,1 et 5 μm et mieux entre 0,5 et 3 μm .

De manière avantageuse, les particules dispersées dans la matrice du revêtement céramique selon l'invention peuvent être choisies parmi les particules de diamant ; les particules de nitrure de bore cubique ou CBN ; les particules de type « *diamond like carbon* » ou DLC, les particules de carbure de silicium, les particules de carbure de bore, les particules de nitrure d'aluminium, les particules de nitrure de silicium, et leurs mélanges.

On entend par « *diamond like carbon* », abrégé DLC, au sens de l'invention, une structure amorphe avec des liaisons tétraédriques de même type que la structure du diamant.

Ces particules dispersées sont avantageusement présentes dans le revêtement selon l'invention à raison de 0,5 à 8%, et de préférence à raison de 2 à 4% en poids du revêtement.

5 Avantageusement, la matrice du revêtement céramique selon l'invention est formée à partir d'un polyalcoxylate métallique choisi parmi les polyalcoxysilanes, les aluminates, les titanates, les zirconates, les vanadates, les borates, et leurs mélanges.

10 Le polyalcoxylate métallique de la matrice du revêtement céramique selon l'invention peut en outre comprendre au moins un groupement alkyle, non fonctionnalisé. Ce groupement alkyle peut être linéaire ou ramifié et choisi parmi les groupements alkyles en C₁, C₂,
15 C₃ ou C₄, c'est-à-dire les groupements méthyle, éthyle et les alkyles comprenant 3 ou 4 atomes de carbone. La présence de groupements alkyles s'avère être particulièrement avantageuse pour améliorer l'hydrophobicité du revêtement selon l'invention, sans
20 gêner toutefois la formation du réseau inorganique.

 Outre les particules dispersées présentant une bonne conductivité thermique et une faible masse volumique, la matrice du revêtement céramique selon l'invention peut en outre comprendre au moins une huile de silicone réactive
25 ou non (ou un mélange d'huiles silicones), pour améliorer le caractère hydrophobe de la surface du revêtement.

 A titre d'huiles silicones réactives utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les huiles chlorées, les huiles aminées, les huiles
30 (méth)acrylées, les huiles hydroxylées, et les huiles avec terminaisons anhydrides, hydrures ou vinyles. A titre d'exemples d'huiles silicones réactives disponibles dans le commerce, on peut notamment citer l'huile hydroxylée commercialisée par la société Wacker sous la dénomination
35 OEL CT101M, ou l'huile vinylée commercialisée par la société BRB sous la dénomination vinyl fluid 100.

A titre d'huiles silicones non réactives utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les phényl silicones, les méthyl-phényl silicones et les méthyl silicones.

5 Si le revêtement selon l'invention est destiné à une application culinaire, notamment pour être en contact avec des aliments, on optera de préférence pour une huile silicone choisie parmi les méthyl-phényl silicones et les huiles méthyl-silicones.

10 A titre d'exemples d'huiles méthyl-phényl silicones, on peut notamment citer les huiles commercialisées par la société WACKER sous la dénomination commerciale WACKER SILICONOL AP150 et par la société DOW CORNING sous la dénomination commerciale DOW CORNING 550 fluid, ainsi que
15 les huiles commercialisées par la société WACKER AROO.

A titre d'exemples d'huiles méthyl-silicones, on peut notamment citer l'huile commercialisée par la société RHODIA sous la dénomination commerciale RHODIA 47 V 100, l'huile de la société DOW CORNING 200 fluid, ou encore
20 l'huile de la société TEGO ZV 9207, qui sont des huiles méthyle silicones.

L'huile de silicone peut avantageusement présenter une viscosité dynamique à 20°C comprise entre 0,02 et 0,5 Pa.s.

25 Avantageusement, l'huile de silicone représente 0,01 à 2% en poids dudit revêtement, avantageusement de 0,3 à 2% en poids du poids total du revêtement.

La matrice du revêtement céramique selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins une charge
30 structurante et/ou au moins un pigment conférant de la couleur au revêtement.

Par charge structurante, on entend, au sens de la présente invention, une charge permettant d'améliorer l'aptitude du revêtement à former des couches d'épaisseur
35 élevée (notamment supérieure à 2 μm).

A titre de charges structurantes utilisables dans le revêtement selon l'invention, on peut notamment citer :

(i) les oxydes métalliques tels que l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer,

(ii) la silice,

(iii) la zircone,

5 (iv) le mica,

(v) les argiles tels que la montmorillonite, la sépiolite, la gypsite, la kaolinite et la laponite,

(vi) le dioxyde de zinc,

(vii) le quartz, et

10 (viii) le phosphate de zirconium,

ces charges se présentant sous forme de poudre ou de suspensions colloïdales.

De préférence, on utilisera, à titre de charges améliorant l'aptitude du revêtement selon l'invention à
15 former des couches d'épaisseur élevée, des poudres ou des suspensions colloïdales d'alumine ou de silice.

A titre de pigments conformes à l'invention, on peut notamment citer le mica enrobé ou non, le dioxyde de titane, les oxydes mixtes de cuivre-chrome-manganèse, de
20 cuivre-chrome, de chrome-antimoine-titane, d'étain-zinc-titane, les spinelles, les aluminosilicates, les oxydes de fer, le noir de carbone, le rouge de pérylène, les paillettes, les pigments interférentiels, les pigments thermochromes, les pigments magnétiques ou magnétisables,
25 les sels de cobalt, le titanate de nickel et leurs mélanges.

De préférence, le film a une épaisseur comprise entre 5 et 70 μm de sorte que la pellicule ainsi formée est continue, cohérente et suffisante pour absorber la
30 rugosité du support.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages indiqués ci-dessus, relatifs aux composants du revêtement sont exprimés en pourcentage massique et expriment le pourcentage de composant par rapport au poids total du
35 revêtement à l'état sec.

L'invention a également pour objet un article, comprenant au moins une couche de revêtement céramique selon l'invention (telle que définie précédemment).

Avantageusement, l'article selon l'invention peut
5 comprendre au moins deux couches de revêtement céramique selon l'invention, l'épaisseur totale desdites couches étant comprise entre 10 et 120 μm .

L'article selon l'invention peut être un article
culinaire, ou une semelle de fer à repasser, ou des
10 plaques de fers à lisser les cheveux, ou encore un capot d'un appareil ménager.

S'il s'agit d'un article culinaire, ce dernier comprendra typiquement un support métallique présentant une face intérieure pouvant recevoir des aliments et une
15 face extérieure destinée à être disposée vers la source de chaleur, ledit revêtement étant appliqué sur l'une au moins des faces intérieure et extérieure.

A titre de supports métalliques utilisables dans le cadre de la présente invention pour des articles
20 culinaires, on peut notamment citer les supports présentant:

- une structure monocouche en aluminium anodisé ou non, ou en aluminium poli, brossé ou microbillé, sablé, traité chimiquement, ou en fonte d'aluminium, ou en acier
25 inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte, ou en cuivre martelé ou poli ; ou

- une structure multicouches, en partie ou en totalité, comprenant de l'extérieur vers l'intérieur les couches suivantes acier inoxydable/aluminium/acier
30 inoxydable ou encore acier inoxydable/aluminium/cuivre/aluminium/acier inoxydable, ou encore une calotte d'aluminium de fonderie, d'aluminium ou d'alliages d'aluminium doublée d'un fond extérieur en acier inoxydable.

35 Enfin, l'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un revêtement céramique sur au moins une

surface d'un support métallique, le dit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) éventuellement, un traitement de surface de ladite surface du support métallique pour améliorer l'accrochage de la couche de sol gel appliquée à l'étape iv);
- ii) préparation d'une composition sol-gel avec :
 - au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les alcoxydes métalliques,
 - des particules ayant un diamètre compris entre 0,01 et 50 micromètres et étant en un matériau présentant une conductivité thermique égale ou supérieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une masse volumique d'au plus $3,9 \text{ g/cm}^3$, et de préférence une dureté Mohs égale ou supérieure à 9, et
 - éventuellement (a) au moins une huile de silicone, réactive ou non, et/ou (b) au moins une charge pour améliorer les propriétés mécaniques du revêtement à forme, de préférence l'alumine ou de la silice, et/ou (c) au moins un pigment,
- iii) hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur, acide ou basique, suivie d'une réaction de condensation partielle pour obtenir une composition sol-gel SG ;
- iv) application sur ladite surface d'au moins une couche de ladite composition sol-gel SG obtenue à l'issue de l'étape iii);
- v) éventuellement séchage de ladite couche à une température comprise entre 40 et 90°C; et
- vi) cuisson dudit article revêtu issu de l'étape iv) ou v) à une température comprise entre 150°C et 400°C.

Le support métallique sur lequel est appliqué le revêtement céramique selon l'invention est tel que défini précédemment.

Pour améliorer l'adhérence de la couche sol-gel sur un support métallique, notamment en aluminium, en acier inoxydable ou en fonte, l'homme du métier peut avantageusement réaliser un traitement de surface (i) de la surface du support métallique destinée à recevoir la couche sol-gel. Un tel traitement de surface peut par exemple consister en un traitement chimique (par exemple par décapage chimique) ou en un traitement mécanique (par exemple par brossage ou sablage), ou encore une combinaison de ces traitements. Ce traitement de surface peut être avantageusement suivi d'un éventuel dégraissage et/ou dépoussiérage.

En ce qui concerne l'étape ii) de préparation d'une composition sol-gel, celle-ci comprend principalement des particules d'un matériau présentant des propriétés physicochimiques spécifiques (conductivité thermique égale ou supérieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et masse volumique d'au plus $3,9 \text{ g/cm}^3$), qui sont telles que définies précédemment, et au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les alcoxydes métalliques.

On utilise de préférence, à titre de précurseur sol-gel, un alcoxyde métallique choisi dans le groupe constitué par :

- les précurseurs répondant à la formule générale $M_1(OR_1)_n$,
- les précurseurs répondant à la formule générale $M_2(OR_2)_{(n-1)}R_2'$, et
- les précurseurs répondant à la formule générale $M_3(OR_3)_{(n-2)}R_3'^2$, avec :

R_1 , R_2 , R_3 ou R_3' désignant un groupement alkyle en C_1 - C_4 ,
 R_2' désignant un groupement alkyle en C_1 - C_4 , ou phényle,
 n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale des métaux M_1 , M_2 ou M_3 ,

M_1 M_2 ou M_3 désignant un métal choisi parmi Si, B, Zr, Ti, Al, V.

L'alcoxyde métallique peut donc être avantageusement choisi, par exemple, parmi les alcoxysilanes, les
5 aluminates, les titanates, les zirconates, les vanadates, les borates et leurs mélanges.

On utilise de préférence un alcoxysilane à titre de précurseur sol-gel.

A titre d'alcoxysilanes conformes à l'invention, on
10 peut notamment citer le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le méthyltriéthoxysilane (MTES), le diméthyl diméthoxysilane, et leurs mélanges.

De manière préférée, on utilisera les alcoxysilanes MTES et/ou TEOS, car ils présentent l'avantage de ne pas
15 contenir de groupements méthoxy. En effet, l'hydrolyse des méthoxy conduit à la formation de méthanol dans la formulation sol-gel, ce qui compte tenu de son classement toxique nécessite des précautions supplémentaires lors de l'application. A contrario l'hydrolyse des groupements
20 éthoxy ne génère que de l'éthanol possédant un classement plus favorable et donc des prescriptions d'utilisations moins contraignantes pour le revêtement sol-gel.

La composition sol-gel préparée à l'étape (i) peut en outre avantageusement comprendre au moins une huile de
25 silicone, réactive ou non, et/ou au moins une charge pour améliorer les propriétés mécaniques du revêtement à former, et/ou au moins un pigment, L'huile de silicone, la charge pour améliorer les propriétés mécaniques du revêtement à former, et le pigment sont également tels que
30 définis précédemment.

En ce qui concerne l'étape iii) d'hydrolyse du précurseur sol-gel, on utilise avantageusement, à titre de catalyseur un acide choisi parmi l'acide acétique, l'acide formique et l'acide chlorhydrique.

35 En ce qui concerne l'étape iv) d'application de la composition sol-gel sur la surface du support, celle-ci peut avantageusement être réalisée par pulvérisation. La

couche de composition sol-gel SG appliquée à l'étape iv) peut avoir une épaisseur comprise entre 2 et 100 μm , avantageusement entre 5 et 70 μm , et l'étape (iv) peut être répétée jusqu'à obtenir une succession de couches
 5 dont l'épaisseur totale peut aller jusqu'à 120 μm .

L'étape iv) d'application de la composition sol-gel peut être éventuellement suivie d'une étape de séchage à une température comprise entre 40°C et 90°C, précédant la cuisson finale vi) de l'article.

10 Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape d'application d'une couche continue ou discontinue de décor, entre l'étape iv) d'application de la composition sol-gel (ou le cas échéant de séchage v)) et l'étape vi) de cuisson de l'article,
 15 cette application d'une couche de décor pouvant être elle-même suivie (ou non) d'une étape de séchage à une température inférieure à 90°C précédant la cuisson finale vi) de l'article.

20 Sauf indication contraire, tous les pourcentages de composants de la présente demande sont exprimés en pourcentages massiques. L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

25 EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un revêtement céramique à base de poudre de diamant selon l'invention

30 Le revêtement céramique est préparé sous la forme d'un bi-composant de compositions A et B.

La composition A permet d'amener la pigmentation, des additifs pour améliorer les qualités d'anti-adhérence du revêtement (facilité de nettoyage) ainsi que les charges
 35 permettant d'améliorer l'adhérence du revêtement et de jouer sur son aspect final. Cette composition A contient de la poudre de diamant.

La composition B comporte les silanes réactifs qui permettent de former la matrice du revêtement.

Le processus opératoire est le suivant :

5

1/ On prépare la composition A en introduisant successivement (en poids par rapport au poids total de ladite composition A):

10

- 40 % de silice colloïdale (i.e. Klebosol 40V12) ;
- 15% d'eau déminéralisée,
- 10% d'isopropanol (destiné à améliorer la compatibilité des compositions A et B) ;
- 2% d' l'huile silicone non réactive (i.e. Rhodorsil 47V50) permettant d'améliorer les
- qualités d'anti-adhérence du revêtement ;
- 30% de pigment noir (i.e. FA1220) ; et
- 3% de poudre de diamant de diamètre moyen de 12 micromètres, par rapport en poids du film sec.

15

2/ On prépare la composition B en mélangeant du Méthyltriéthoxysilane avec de l'acide acétique, afin de limiter la réactivité du silane par création d'un chélate. La teneur en acide est de 5 % en poids par rapport au poids total de la composition B. Une teneur élevée est avantageuse si on veut augmenter la durée de vie dudit mélange.

25

Ces deux compositions A et B peuvent se conserver plus de 6 mois sous cette forme séparée.

30

3/ On réunit alors dans un mélangeur les compositions A et B avec un ratio A/B de 50/50 en poids, pour créer un mélange intime et permettre la réaction d'hydrolyse. L'opération de brassage peut être rapide en elle-même, mais il est nécessaire de laisser mûrir au moins 24 heures ce mélange avant de l'appliquer comme revêtement. La durée de vie en pot de mélange est d'au moins 72 heures.

35

4/ le mélange est filtré sur une grille en acier inoxydable de 40 μ m.

5/ Le support en aluminium, se présentant sous la forme d'une poêle de 26 cm de diamètre, est traité mécaniquement par une opération de sablage, et dégraissé.

6/ Le mélange est appliqué au pistolet pneumatique sur une des deux faces dudit support obtenu à l'étape 5, en une couche de revêtement d'épaisseur de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

Des épaisseurs plus importantes jusqu'à 100 ou 120 μm sont possibles en multipliant le nombre de couches, chaque couche étant séchée avant application de la suivante.

7/ La pièce ainsi revêtue est étuvée durant 30 minutes à la température de 220°C.

Exemple 2 : Préparation d'un revêtement céramique à base de carbure de silicium SiC selon l'invention

Le revêtement céramique est préparé sous la forme d'un bi-composant de compositions A et B.

La composition A permet d'amener la pigmentation, des additifs pour améliorer les qualités d'anti-adhérence du revêtement (facilité de nettoyage) ainsi que les charges permettant d'améliorer l'adhérence du revêtement et de jouer sur son aspect final. La composition A comporte des particules de SiC. La composition B comporte les silanes réactifs qui permettent de former la matrice du revêtement.

Le processus opératoire est le suivant :

1/ On prépare la composition A en introduisant successivement (en poids par rapport au poids total de ladite composition A):

- 40 % de silice colloïdale (i.e. Klebosol 40V12) ;
- 15% d'eau déminéralisée,
- 10% d'isopropanol (destiné à améliorer la compatibilité des compositions A et B) ;

- 2% d' l'huile silicone non réactive (i.e. Rhodorsil 47V50) permettant d'améliorer les qualités d'anti-adhérence du revêtement ;

- 27% de pigment noir (i.e. FA1220) ; et

5 • 6% de carbure de silicium de diamètre moyen de 5 micromètres, par rapport au poids du film sec.

2/ On prépare la composition B en mélangeant du Méthyltriéthoxysilane avec de l'acide acétique, afin de limiter la réactivité du silane par création d'un chélate.

10 La teneur en acide est de 5 % en poids par rapport au poids total de la composition B. Une teneur élevée est avantageuse si on veut augmenter la durée de vie dudit mélange.

Ces deux compositions A et B peuvent se conserver plus de 15 6 mois sous cette forme séparée.

3/ On réunit alors dans un mélangeur les compositions A et B avec un ratio A/B de 50/50 en poids, pour créer un mélange intime et permettre la réaction d'hydrolyse. L'opération de brassage peut être rapide en elle-même, 20 mais il est nécessaire de laisser mûrir au moins 24 heures ce mélange avant de l'appliquer comme revêtement. La durée de vie en pot de mélange est d'au moins 72 heures.

4/ le mélange est filtré sur une grille en acier 25 inoxydable de 40 μm .

5/ Le support en aluminium, se présentant sous la forme d'une poêle de 26 cm de diamètre, est traité mécaniquement par une opération de sablage, et dégraissé.

6/ Le mélange est appliqué au pistolet pneumatique sur une 30 des deux faces dudit support obtenu à l'étape 5, en une couche de revêtement d'épaisseur de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

Des épaisseurs plus importantes jusqu'à 100 ou 120 μm sont possibles en multipliant le nombre de couches, chaque couche étant séchée avant application de la suivante.

35 7/ La pièce ainsi revêtue est étuvée durant 30 minutes à la température de 220°C.

Exemple 3 : Préparation d'un revêtement céramique selon l'invention comportant des particules de Nitrure de Bore Cubique (CBN) :

5 Le revêtement céramique est préparé sous la forme d'un bi-composant de compositions A et B.

La composition A permet d'amener la pigmentation, des additifs pour améliorer les qualités d'anti-adhérence du revêtement (facilité de nettoyage) ainsi que les charges
10 permettant d'améliorer l'adhérence du revêtement et de jouer sur son aspect final. La composition A comporte des particules de CBN. La composition B comporte les silanes réactifs qui permettent de former la matrice du revêtement.

15

Le processus opératoire est le suivant :

1/ On prépare la composition A en introduisant successivement (en poids par rapport au poids total de ladite composition A):

- 20 • 40 % de silice colloïdale (i.e. Klebosol 40V12) ;
- 15% d'eau déminéralisée,
- 10% d'isopropanol (destiné à améliorer la compatibilité des compositions A et B) ;
- 2% d' l'huile silicone non réactive (i.e.
25 Rhodorsil 47V50) permettant d'améliorer les qualités d'anti-adhérence du revêtement ;
- 27% de pigment noir (i.e. FA1220) ; et
- 6% de nitrure de bore cubique de diamètre moyen 2 μ m, par rapport au poids du film sec.

30 2/ On prépare la composition B en mélangeant du méthyltriéthoxysilane avec de l'acide acétique, afin de limiter la réactivité du silane par création d'un chélate. La teneur en acide est de 5 % en poids par rapport au poids total de la composition B. Une teneur élevée est
35 avantageuse si on veut augmenter la durée de vie dudit mélange.

Ces deux compositions A et B peuvent se conserver plus de 6 mois sous cette forme séparée.

3/ On réunit alors dans un mélangeur les compositions A et B avec un ratio A/B de 50/50 en poids, pour créer un mélange intime et permettre la réaction d'hydrolyse. L'opération de brassage peut être rapide en elle-même, mais il est nécessaire de laisser mûrir au moins 24 heures ce mélange avant de l'appliquer comme revêtement. La durée de vie en pot de mélange est d'au moins 72 heures.

4/ le mélange est filtré sur une grille en acier inoxydable de 40 μm .

5/ Le support en aluminium, se présentant sous la forme d'une poêle de 26 cm de diamètre, est traité mécaniquement par une opération de sablage, et dégraissé.

6/ Le mélange est appliqué au pistolet pneumatique sur une des deux faces dudit support obtenu à l'étape 5, en une couche de revêtement d'épaisseur de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

Des épaisseurs plus importantes jusqu'à 100 ou 120 μm sont possibles en multipliant le nombre de couches, chaque couche étant séchée avant application de la suivante.

7/ La pièce ainsi revêtue est étuvée durant 30 minutes à la température de 220°C.

25

Exemple comparatif 4 : Préparation d'un revêtement céramique non conforme à l'invention

1/ On prépare une composition A en introduisant successivement (en poids par rapport au poids total de ladite composition A):

- 40 % de silice colloïdale (i.e. Klebosol 40V12) ;
- 15% d'eau déminéralisée ;
- 10% d'isopropanol ;
- 2% d'huile silicone non réactive (i.e. Rhodorsil 47V50) ; et
- 33% de pigment noir (i.e. FA1220).

2/ On prépare séparément la composition B en mélangeant du Méthyltriéthoxysilane avec 5% en poids d'acide acétique, par rapport au poids total de la composition B.

3/ On réunit alors dans un mélangeur les compositions A et B avec un ratio A/B de 50/50 en poids, et on laisse mûrir au moins 24 heures ce mélange avant de l'appliquer comme revêtement.

4/ le mélange est filtré sur une grille inox de 40 micromètres.

5/ Le support en aluminium se présentant sous la forme d'une poêle de 26 cm de diamètre, est traité mécaniquement par une opération de sablage, et dégraissé.

6/ Le mélange est appliqué au pistolet pneumatique sur une des deux faces dudit support obtenu à l'étape 5, en une couche de revêtement d'épaisseur de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

7/ La pièce ainsi revêtue est étuvée durant 30 minutes à la température de 220°C .

20 TESTS

Evaluation de la résistance à la rayure

Description du test : A l'aide d'une pointe de diamant de 50 micromètres de diamètre, on applique une charge progressive sur le revêtement de l'exemple 1 et du comparatif 2, en augmentant la force appliquée de 0 à 4 Newtons. On observe ensuite la trace de la rayure par microscope optique. La valeur de délamination retenue pour le revêtement correspond à la force pour laquelle on observe une cassure nette du film jusqu'au métal. Les paramètres de vitesse d'augmentation de la charge et de vitesse de déplacement de la pointe sont maintenus constants pour tous les essais. Les résultats des essais de résistance à la rayure sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous pour chacun des exemples 1 à 4 :

Tableau 1

Exemples	Valeur moyenne de délamination
1 (poudre de diamant selon l'invention)	3,9 N
2 (poudre de carbure de silicium selon l'invention)	3,8 N
3 (poudre de nitrure de bore cubique selon l'invention)	3,9 N
4 (exemple comparatif non conforme à l'invention)	3,2 N

La comparaison de chacun des exemples 1 à 3 avec
 5 l'exemple 4 montre que, grâce à la dureté de ces charges,
 on observe donc un gain de 15 à 20% sur les résultats du
 test de résultat de résistance à la rayure.

10 Evaluation de la conduction thermique au sein des revêtements

Description du test : On mesure la différence de
 température entre le point le plus chaud et le point le
 15 plus froid d'une poêle de 26cm de diamètre sur un bruleur
 gaz à l'aide d'une caméra thermique lorsque l'article
 arrive à une température proche de sa température de
 fonctionnement, c'est-à-dire à 180°C, au centre du
 support. Les résultats des essais d'évaluation de la
 20 conduction thermique sont présentés dans le tableau 2 ci-
 dessous pour chacun des exemples 1 à 4 :

Tableau 2

Exemples	Différence entre le point le plus chaud et le plus froid (poêle 26cm, centre à 180°C)
1	9°C
2	11°C
3	9°C
4	20°C

5 La comparaison de chacun des exemples 1 à 3 avec
l'exemple 4 montre que l'on obtient une application
culinaire du revêtement nettement améliorée sans « points
chauds » sur l'article avec un bon flux thermique. Par
conséquent, le rendement énergétique est optimisé et le
10 risque de dégradation des aliments limité.

REVENDECATIONS

1. Revêtement céramique, destiné à être appliqué sur un support métallique et se présentant sous la forme d'au moins un film continu ayant une épaisseur entre 2 et 100 μm , ledit revêtement comprenant une matrice comprenant au moins un polyalcoxyde métallique et dans laquelle sont dispersées des particules dont le diamètre est compris entre 0,01 et 50 μm , lesdites particules étant en un matériau présentant une conductivité thermique égale ou supérieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une masse volumique d'au plus 3.9 g/cm^3 .

2. Revêtement selon la revendication 1, dans lequel le matériau constitutif desdites particules présente une dureté Mohs égale ou supérieure à 9.

3. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la matrice comprend, en outre, au moins une huile de silicone, réactive ou non.

4. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polyalcoxylate métallique est choisi parmi les polyalcoxysilanes, les aluminates, les titanates, les zirconates, les vanadates, les borates, et leurs mélanges, ledit polyalcoxylate métallique pouvant en outre comprendre au moins un groupement alkyle, non fonctionnalisé.

5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le film continu a une épaisseur entre 5 et 70 μm .

6. Revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le diamètre desdites particules est compris

entre 0,05 et 20 μm , avantageusement entre 0,1 et 5 μm , mieux encore entre 0,5 et 3 μm .

5 7. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules dispersées dans la matrice sont choisies parmi les particules de diamant ; les particules de nitrure de bore cubique ou CBN ; les particules de type « *diamond like carbon* » ou DLC, les particules de carbure de silicium, 10 les particules de carbure de bore, les particules de nitrure d'aluminium, les particules de nitrure de silicium, et leurs mélanges.

15 8. Revêtement selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les particules dispersées représentent 0,5 à 8% en poids dudit revêtement, avantageusement entre 2 et 4% en poids du poids total du revêtement.

20 9. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'huile de silicone représente 0,01 à 2% en poids dudit revêtement, avantageusement de 0,3 à 2% en poids du poids total du revêtement.

25 10. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'huile de silicone présente une viscosité dynamique à 20°C de 0,02 à 0,5 Pa.s.

30 11. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'huile de silicone est une huile réactive choisie parmi les huiles chlorées, les huiles aminées, les huiles (méth)acrylées, les huiles hydroxylées, et les huiles avec terminaisons anhydrides, 35 hydrures ou vinyles.

12. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la matrice comprend, en outre, au moins une charge structurante et/ou au moins un pigment.

5

13. Revêtement selon la revendication 12, dans lequel le pigment est choisi parmi le mica enrobé ou non, le dioxyde de titane, les oxydes mixtes de cuivre-chrome-manganèse, de cuivre-chrome, de chrome-antimoine-titane, d'étain-zinc-titane, les spinelles, les aluminosilicates, les oxydes de fer, le noir de carbone, le rouge de pérylène, les paillettes, les pigments interférentiels, les pigments thermochromes, les pigments magnétiques ou magnétisables, les sels de cobalt, le titanate de nickel et leurs mélanges.

15

14. Revêtement selon la revendication 12, dans lequel la charge structurante est choisie parmi :

20

(i) les oxydes métalliques tels que l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer,

(ii) la silice,

(iii) la zircone,

(iv) le mica,

25

(v) les argiles tels que la montmorillonite, la sépiolite, la gypsite, la kaolinite et la laponite,

(vi) le dioxyde de zinc,

(vii) le quartz, et

(viii) le phosphate de zirconium,

30

ces charges se présentant sous forme de poudre ou de suspensions colloïdales.

15. Revêtement selon la revendication 14, dans lequel la charge structurante est une poudre ou une suspension colloïdale d'alumine ou de silice.

35

16. Article comprenant au moins une couche de revêtement telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

5 17. Article selon la revendication 16, comprenant au moins deux couches de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, l'épaisseur totale desdites couches variant étant comprise entre 10 et 120 μm .

10 18. Article selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, qui est un article culinaire, ou une semelle de fer à repasser, ou des plaques de fers à lisser les cheveux, ou encore un capot d'un appareil ménager.

15 19. Article selon la revendication 18, qui est un article culinaire comprenant un support métallique présentant une face intérieure pouvant recevoir des aliments et une face extérieure destinée à être disposée
20 vers la source de chaleur, et dans lequel ledit revêtement est appliquée sur l'une au moins desdites faces intérieure et extérieure.

25 20. Article selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, dans lequel le support est :

- une structure monocouche en aluminium anodisé ou non, ou en aluminium poli, brossé ou microbillé, sablé, traité chimiquement, ou en fonte d'aluminium, ou en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte, ou en
30 cuivre martelé ou poli ; ou

- une structure multicouches, en partie ou en totalité, comprenant de l'extérieur vers l'intérieur les couches suivantes acier inoxydable/aluminium/acier inoxydable ou encore acier
35 inoxydable/aluminium/cuivre/aluminium/acier inoxydable, ou encore une calotte d'aluminium de fonderie, d'aluminium ou

d'alliages d'aluminium doublée d'un fond extérieur en acier inoxydable.

21. Procédé de fabrication d'un revêtement céramique
5 sur au moins une surface d'un article métallique, le dit
procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) éventuellement, un traitement de surface de ladite surface pour améliorer l'accrochage de la couche de sol gel appliquée à l'étape iv);
- 10 ii) préparation d'une composition sol-gel avec :
 - au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les alcoxydes métalliques,
 - au moins des particules ayant un diamètre compris entre 0,01 et 50 μm et étant
 - 15 en un matériau présentant une conductivité thermique égale ou supérieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une masse volumique d'au plus 3.9 g/cm^3 , et de préférence une dureté Mohs égale ou supérieure à 9, et
 - 20 • éventuellement (a) au moins une huile de silicone, réactive ou non, et/ou (b) au moins une charge structurante et/ou (c) au moins un pigment;
- 25 iii) hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur, acide ou basique, suivie d'une réaction de condensation partielle pour obtenir une composition sol-gel SG ;
- 30 iv) application sur ladite surface d'au moins une couche de ladite composition sol-gel SG obtenue à l'issue de l'étape iii);
- v) éventuellement séchage de ladite couche à une température comprise entre 40 et 90°C; et
- 35 vi) cuisson dudit article revêtu issu de l'étape iv) ou v) à une température comprise entre 150°C et 400°C.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel ledit catalyseur est un acide choisi parmi l'acide acétique, l'acide formique et l'acide chlorhydrique.

5 23. Procédé selon l'une des revendications 21 et 22, dans lequel la charge est une poudre ou une suspension colloïdale d'alumine ou de silice.

10 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, dans lequel l'application iv) d'au moins une couche de composition sol-gel SG résultant de l'étape (iii) sur un article métallique a lieu par pulvérisation après un éventuel dégraissage et/ou dépoussiérage dudit article métallique.

15 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 dans lequel la couche de composition sol-gel SG appliquée à l'étape iv) a une épaisseur de 2 et 100 μm , avantageusement entre 5 et 70 μm et/ou dans lequel l'étape (iv) est répétée jusqu'à obtenir
20 une succession de couches dont l'épaisseur totale est de 10 à 120 μm .

25 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, qui comprend en outre une étape d'application d'une couche continue ou discontinue de décor, entre l'étape iv) d'application de la composition sol-gel ou, le cas échéant, de séchage v), et l'étape vi) de cuisson de l'article, cette application d'une couche de
30 décor pouvant être suivie d'une étape de séchage à une température inférieure à 90°C précédant la cuisson finale vi) de l'article.

Traducción de un documento escrito en francés, debidamente sellado por CAMILA FLOREZ VELEZ, traductora e intérprete oficial según decreto 1405-87 del Ministerio de Justicia de la República de Colombia.

REPÚBLICA FRANCESA

INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

DE INVENTOS

CERTIFICADO DE UTILIDAD

COPIA OFICIAL

EL Director General del Instituto Nacional de Propiedad Industrial certifica que el documento anexo es copia fiel y exacta de una solicitud de título de propiedad industrial depositada en el instituto.

Hecho en Courbevoie, el 3 de octubre de 2013.

Para el Director General del Instituto Nacional de Propiedad Industrial – El Director de Patentes. – Firma ilegible – PHILIPPE CADRE.

SEDE: 15 rue des Minimes – CS 50001-92677 COURBEVOIE Cedex – Teléfono : 0820 213 213 – Fax : +33 (0) 1 56 65 86 00 – www.inpi.fr – contact@inpi.fr

Instituto Público Nacional creado por la Ley N° 51-444 del 19 de abril de 1951

Esta es una traducción conforme al original de la cual se guarda copia en los archivos del traductor para verificación. Bogotá, el 8 DE NOVIEMBRE de 2013.

Traducción de un documento escrito en francés, debidamente sellado por CAMILA FLOREZ VELEZ, traductora e intérprete oficial según decreto 1405-87 del Ministerio de Justicia de la República de Colombia.

LOGO INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

26 bis, rue de Saint Pétersbourg – 75800 París Cedex 08

Para información : INPI Directo 0820 210 211

Para enviar por fax: 33 (0) 1 53 04 52 65

PATENTE DE INVENTO

CODIGO DE PROPIEDAD INTELECTUAL – LIBRO VI

SOLICITUD DE ENTREGA

ENTREGA DE LAS PIEZAS FECHA NÚMERO DE REGISTRO NACIONAL DADO POR EL INPI FECHA DE DEPOSITO DADO POR EL INPPI 31/10/2012 1260431	1. NOMBRE Y DIRECCIÓN DEL SOLICITANTE O DEL MANDATARIO A QUIEN DEBE SER DIRIGIDA LA CORRESPONDENCIA
Sus referencias para este expediente FBa210010FR00	NOVAGRAAF TECHNOLOGIES 122,rue Edouard Vaillant 92593 LEVALLOIS PERRET Cedex FR
2. NATURALEZA DE LA SOLICITUD	
NATURALEZA	PATENTE DE INVENTO
3. TITULO DEL INVENTO Título	REVESTIMIENTO CERAMICO CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LOS RAYONES Y DE CONDUCCIÓN TERMICA MEJORADA
4. PRIORIDAD	

5. -1 SOLICITANTE	PERSONA JURIDICA
NOMBRE	SEB SA
Caso suguido por	
Calle	Les 4M Chemin du Petit Bois
Código postal y ciudad	69130 ECULLY
País	FR
Nacionalidad	FR
Tipo jurídico	Sociedad Anónima
N° SIREN	300 349 636
Código APE-NAF	60.20Z
N° de teléfono	
N° de fax	
Correo electrónico	
6. MANDATARIO	
Nombre	NOVAGRAAF TECHNOLOGIES
Calidad	Oficina CPI : Emmanuelle LAUDE-DUVAL, sin poder
PÁGINA 1/3	
Calle	122 rue Edouard Vaillant
Código postal y ciudad	92593 LEVALLOIS PERRET Cedex
País	FR
N° de teléfono	+33 (0) 1.49.64.61.00
N° de fax	+33 (0) 1.49.64.61.30
Correo electrónico	<u>pat.fr@novagraaf.fr</u>
7. INFORME DE INVESTIGACIÓN	
Tipo de institución	Institución inmediata
8. REDUCCION DE LA TAZA DE LOS CANONES	
9. DEPOSITO DE MATERIA BIOLOGICA	
10. SECUENCIA DE NUCLEOTIDOS Y/O DEAMINOACIDOS	
11. DOCUMENTOS Y ARCHIVOS ANEXOS	Archivo electrónico – detalles
Inventor	Design.PDF- /
Archivos cuerpo del texto	Textebrevet.pdf – páginas 28, D21,R6,AB1
12. MODO DE PAGO	
Modo de pago	Retiro de la cuenta del cliente
Número de cuenta	296
13. CANONES ANEXOS	Divisa-Tasa- Cantidad- monto a pagar
062 Deposito de una solicitud electrónica	EURO-26 -1-26

063 Informe de investigación	EURO-500-1-500
068 Reivindicación a partir de la 11ava	EURO-40-16-640
Total	EURO -/-/1166
14. ANOTACIÓN	
15. FECHA Y FIRMA	
Firmado numéricamente por Fecha Firmante	Objeto: FR. NOVAGRAAF TECHNOLOGIES, Emmanuelle LAUDE DUVAL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.0 31 DE OCTUBRE DE 2012 Mandatario
Según las disposiciones de la Ley N°78-17 DEL 6.01.1978 modificada referente a informática, a archivos y a libertades, Ud. se beneficia de un derecho de acceso y de rectificación para los datos que le conciernen ante el INPI. Los datos de carácter personal que Ud. nos debe dar en este formulario se usan exclusivamente para identificar al titular de la solicitud y a su eventual mandatario.	
PÁGINAS 2/3	

Esta es una traducción conforme al original de la cual se guarda copia en los archivos del traductor para verificación. Bogotá, el 8 DE NOVIEMBRE de 2013.

Traducción de un documento escrito en francés, debidamente sellado por CAMILA FLOREZ VELEZ, traductora e intérprete oficial según decreto 1405-87 del Ministerio de Justicia de la República de Colombia.

REPÚBLICA FRANCESA

LOGO INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENTO

CERTIFICADO DE UTILIDAD

Recepción electrónica del envío

Se certifica por la presente que una solicitud de patente (o de certificado de utilidad) fue recibida por vía del depósito electrónico con seguridad del INPI. Después de recibido, un número de registro y una fecha de recepción se otorgaron de manera automática.

Número de solicitud	1260431
Número de envío	1000169051
Fecha de recepción	31 de octubre de 2012
Sus referencias	FBa210010FR00
Solicitante	SEB SA
País	FR
Título del invento	REVESTIMIENTO CERAMICO CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LOS RAYONES Y DE CONDUCCIÓN TERMICA MEJORADA
Documentos enviados	Package-data.xml – requetefr.xml
	application-body.xml – fr-fee-sheet.xml
	requetefr.pdf (3 p.) – validation-log.xml
	comment.pdf (1 p.) – indication-bio-deposit.xml
	design.pdf (2 p.) – fr-office-specific-info.xml
	textebrevet.pdf (28 p.)

Depositado por	CN=Emmanuelle LAUDE DUVAL, O=NOVAGRAAF TECHNOLOGIES, C=FR
Método de deposito	Deposito electrónico
Fecha y hora de recepción electrónica	31 de octubre de 2012, 16:37:28 (CET)
Huella oficial del deposito	35:CF:45:FD:42:E4:C1:1C:03:1B:FB:8B:0A:92:11:F1:71:17:00:F7

INPI -26 BIS, RUE DE SAINT PETERSBOURG 75800 PARIS CEDEX 08 –
TELÉFONO : 0820213213 – FAX : 0153045265 – INSTITUCION PUBLICA
NACIONAL CREADA POR LA LEY N° 51-444 DEL 19 DE ABRIL DE 1951

Esta es una traducción conforme al original de la cual se guarda copia en los archivos del traductor para verificación. Bogotá, el 8 DE NOVIEMBRE de 2013.

Traducción de un documento escrito en francés, debidamente sellado por CAMILA FLOREZ VELEZ, traductora e intérprete oficial según decreto 1405-87 del Ministerio de Justicia de la República de Colombia.

LOGO INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

26 bis, rue de Saint Pétersbourg – 75800 París Cedex 08

Para información : INPI Directo 0820 210 211

Para enviar por fax: 33 (0) 1 53 04 52 65

PATENTE DE INVENTO

CODIGO DE PROPIEDAD INTELECTUAL – LIBRO VI

DESIGNACIÓN DEL/DE LOS INVENTOR/RES

Sus referencias para este expediente	FBa210010FR00
N° DE REGISTRO NACIONAL	
TITULO DEL INVENTO	
Título	REVESTIMIENTO CERAMICO CON PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LOS RAYONES Y DE CONDUCCIÓN TERMICA MEJORADA
EL/LOS SOLICITANTES	SEB SA
DESIGNA/DESIGNAN COMO INVENTOR/RES	
INVENTOR 1	
Apellido	PERILLON
Nombre	Jean-Luc

Calle	22 Chemin des Fayettees
Código postal y ciudad	26130 SAINT PAUL TROIS CHATEAUX
País	FR
INVENTOR 2	
Apellido	DUBANCHET
Nombre	Aurélien
Calle	4 résidence Beauregard
Código postal y ciudad	74150 RUMILLY
País	FR
INVENTOR 3	
Apellido	CAILLIER
Nombre	Laurent
Calle	8 allée des Clochettes
Código postal y ciudad	74150 RUMILLY
País	FR
FECHA Y FIRMA	
Firmado numéricamente por	Objeto: FR. NOVAGRAAF TECHNOLOGIES, Emmanuelle LAUDE DUVAL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN- LIGNE 1.0
PÁGINA 1/2	
FECHA	31 DE OCTUBRE DE 2012

Firmante	Mandatario
Según las disposiciones de la Ley N°78-17 DEL 6.01.1978 modificada referente a informática, a archivos y a libertades, Ud. se beneficia de un derecho de acceso y de rectificación para los datos que le conciernen ante el INPI. Los datos de carácter personal que Ud. nos debe dar en este formulario se usan exclusivamente para identificar al titular de la solicitud y a su eventual mandatario.	
PÁGINAS 2/2	

Esta es una traducción conforme al original de la cual se guarda copia en los archivos del traductor para verificación. Bogotá, el 8 DE NOVIEMBRE de 2013.

RECUBRIMIENTO CERÁMICO CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RESISTENCIA AL RAYADO Y CONDUCCIÓN TÉRMICA

La presente invención se refiere en general a un recubrimiento cerámico obtenido
5 por un proceso de sol-gel que hace la producción de material vítreo sin tener que
recurrir a posible fusión, dicho recubrimiento cerámico está destinado a ser
aplicado sobre un soporte metálico.

La invención también se refiere a un método de producción de dicho
10 recubrimiento, así como a un artículo que comprende al menos una capa de tal
recubrimiento, dicho artículo puede ser un artículo culinario, una base de la
plancha, planchas para alisado de cabello o incluso una tapa de un
electrodoméstico.

15 Por recubrimiento cerámico, se entiende en el sentido de la presente invención, un
recubrimiento sintetizado por el proceso sol-gel a partir de una solución a base de
un precursor en fase líquida, que se convierte en un sólido a través de un conjunto
de reacciones químicas (hidrólisis y condensación) a baja temperatura. El
recubrimiento obtenido de este modo puede ser órgano-mineral o completamente
20 mineral.

Por recubrimiento órgano-mineral se entiende en el sentido de la presente
invención, un recubrimiento del cual la red es sustancialmente inorgánica, pero

comprende grupos orgánicos, en particular debido a la naturaleza de los precursores utilizados y a la temperatura de curado del recubrimiento.

Por recubrimiento completamente mineral se entiende, en el sentido de la presente invención, un recubrimiento que consiste de un material completamente inorgánico, libre de cualquier grupo orgánico. Tal recubrimiento también se puede obtener por un procedimiento de sol-gel a una temperatura de curado de al menos 400°C, o a partir de precursores tipo tetraetoxisilano (TEOS) a una temperatura de curado que puede ser inferior a 400°C.

Estos recubrimientos cerámicos son actualmente testigos de un desarrollo importante en el campo de los artículos culinarios, y en particular por medio de recubrimientos que cubren la superficie interna o externa de los artículos culinarios. Además, tienen la ventaja de hacer posible la obtención de recubrimientos coloreados particularmente resistentes a la temperatura y tienen propiedades de fácil limpieza.

Tales recubrimientos se obtienen comúnmente mediante la combinación de alcóxidos metálicos a base de silicio tales como silanos, o los basados en aluminio, tales como aluminatos, y se pueden aplicar sobre sustratos de metal, tales como aluminio, fundición de aluminio o de acero inoxidable.

Sin embargo, estos recubrimientos sol-gel tienen propiedades de resistencia mecánica limitada sobre el soporte metálico y/o no permiten la conducción térmica óptima, debido a su carácter de aislamiento térmico. De hecho, en el caso por

ejemplo de los artículos culinarios, parte de la energía suministrada a dicho artículo se disipa en el recubrimiento aislante en vez de ser transmitida directamente en la comida a ser cocinada. Por otra parte, con un recubrimiento de sol-gel que no conduce o es mal conductor del calor, se puede observar en el área
5 en contacto con el elemento de calefacción una formación local de puntos calientes, desfavorable a la calidad de cocción.

Sin embargo, para poder tener recubrimientos térmicamente resistentes a más de 200°C, es esencial que conduzcan el calor de una manera homogénea y eficaz en
10 su uso final, y que, además, sean resistentes mecánicamente a las agresiones de uso (rasguños, abrasión...).

Con el fin de resolver tal problema, el versado en el arte normalmente consideraría el uso de rellenos de metal estándar de tamaño micrométrico. Sin embargo, estos
15 materiales de relleno tienen una alta densidad, lo que hace difícil su suspensión y generan un riesgo de una rápida decantación en una formulación que los contiene.

El solicitante por lo tanto, ha tratado de resolver este problema de densidad mediante la incorporación de materiales de relleno con una baja densidad
20 aparente y una alta conductividad térmica. El diamante y partículas de nitruro de boro cúbico satisfacen estas dos limitaciones y su uso en recubrimientos cerámicos obtenidos por el proceso sol-gel es conocido por el versado en el arte.

Por lo tanto, la patente americana U.S. 6.939.908 enseña el uso, en los recubrimientos cerámicos transparentes obtenidos por el proceso sol-gel de un

estas partículas son de un material que tiene una conductividad térmica igual o superior a $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ y una densidad aparente de máximo $3,9 \text{ g/cm}^3$.

Ventajosamente, el material que constituye las partículas tiene una dureza Mohs
5 igual a o mayor de 9, proporciona un excedente dureza a la matriz del recubrimiento sobre la base de polialcoxilato metálico de acuerdo con la invención.

Aunque, se pueden obtener altos grados de dureza para los recubrimientos sol-gel a base de polialcoxilato metálico gracias a una elección juiciosa del alcóxido de metal (mediante el uso de, por ejemplo, derivados aluminizados en lugar de los
10 que contienen silicio), la dureza máxima posible no se puede lograr según el proceso de reacción por el proceso sol-gel que conduce preferentemente a compuestos amorfos, que son intrínsecamente de menor dureza que los compuestos cristalinos. La obtención de compuestos cristalinos solamente se podría alcanzar si se llevara a cabo un proceso de endurecimiento a muy alta
15 temperatura, lo que sería incompatible con el uso de ciertos soportes metálicos y las restricciones ambientales y la productividad.

Las partículas, que pueden o no ser de la misma especie química, pueden ser de tamaños idénticos o diferentes. Por lo tanto, se hace posible tener partículas de
20 diferente naturaleza química y de diferentes tamaños.

Ventajosamente, el diámetro de las partículas oscila entre $0,05$ y $20 \text{ }\mu\text{m}$, preferentemente entre $0,1$ y $5 \text{ }\mu\text{m}$ y todavía mejor entre $0,5$ y $3 \text{ }\mu\text{m}$.

En particular, el alto contenido en partículas necesarias para asegurar la conducción térmica bajo una gruesa capa de recubrimiento genera un alto riesgo de astillado, que es aceptable para una aplicación electrónica casi no solicitada mecánicamente, pero es inaceptable para una aplicación culinaria que se somete a constante agresiones mecánicas (impacto, abrasión, choques repetidos).

Sin embargo, los recubrimientos de sol-gel impartidos por estos documentos no permiten resolver el problema técnico de la presente invención, que consiste en mejorar conjuntamente y eficazmente la resistencia mecánica de un recubrimiento de sol-gel de bajo espesor (en particular menos de 100 nm) y su homogeneidad térmica durante el uso.

Con el fin de resolver este problema, el solicitante ha desarrollado por el proceso sol-gel un recubrimiento cerámico en la que hay partículas de densidad aparente baja (menos de 3,9 g/cm³), a la vez que tiene buenas propiedades de conductividad térmica.

La presente invención se refiere por tanto a un recubrimiento cerámico, destinado a ser aplicado sobre un soporte de metal y estar en la forma de al menos una película continua que tiene un espesor que oscila entre 2 y 100 µm, dicho recubrimiento comprende una matriz que incluye al menos un polialcóxido metálico y en la que se dispersan partículas de diámetros entre 0,01 y 50 µm,

precursor tal como un alcoxisilano, de partículas resistentes a la abrasión de tipo de agregado con un diámetro que oscila entre 0,05 μm y 20 μm para mejorar la resistencia a la deformación del recubrimiento, así como el uso de nanopartículas de cerámica, de diámetro inferior a 0,1 μm para el aumento de la transparencia del recubrimiento. Este se compone de recubrimientos transparentes para sustratos plásticos destinados esencialmente para el tipo oftálmico, vidrios para vehículos de motor o aplicaciones de cabina de avión. Estos recubrimientos también se pueden aplicar sobre sustratos de metal con el fin de mejorar su dureza y propiedades resistentes a la corrosión.

Por otra parte, la solicitud de patente U.S. 2011/0127461 describe una composición termo-conductora obtenida por el proceso sol-gel, que consiste en una matriz de polisiloxano en la que se dispersan partículas inorgánicas, tales como nitruro de boro o partículas de diamante, de dimensión que oscila entre 0,003 y 50 μm , las partículas y la matriz están unidas químicamente. Debido a su alta conductividad térmica, las partículas de diamante o CBN favorecen la transmisión de calor dentro de la matriz de polisiloxano en lugar de aislarla térmicamente.

Los recubrimientos de sol-gel tienen un espesor que oscila entre 200 y 500 μm . Estos consisten en recubrimientos muy gruesos destinados a ser utilizados en el campo de la potencia electrónica como material para el sellado y la protección de los miembros semi-conductores. Las propiedades de resistencia mecánica no se buscan para este tipo de recubrimientos.

Ventajosamente, las partículas dispersadas en la matriz del recubrimiento cerámico de acuerdo con la invención se pueden seleccionar de entre las partículas de diamante, nitruro de boro cúbico o partículas de CBN; partículas de carbono tipo diamante o DLC; partículas de carburo de silicio, partículas de carburo de boro, partículas de nitruro de aluminio, partículas de nitruro de silicio y sus combinaciones.

Por "carbono tipo diamante", abreviado DLC, se entiende, de acuerdo con la presente invención, una estructura amorfa con enlaces tetraédricos del mismo tipo que la estructura de diamante.

Estas partículas dispersas se presentan ventajosamente en el recubrimiento de acuerdo con la invención a razón de 0,5 a 8%, y de preferencia a razón de 2 a 4% en peso del recubrimiento.

Ventajosamente, la matriz del recubrimiento cerámico de acuerdo con la invención se forma a partir de un polialcoxilato metálico seleccionado de entre los polialcoxisilanos, aluminatos, titanatos, circonatos, vanadatos, boratos y sus combinaciones.

El polialcoxilato metálico de la matriz del recubrimiento cerámico según la invención puede comprender además al menos un grupo alquilo no funcionalizado. Este grupo alquilo puede ser lineal o ramificado y seleccionado de entre grupos alquilo C₁, C₂, C₃ o C₄, es decir, los grupos metilo, etilo y grupos alquilo que comprende 3 o 4 átomos de carbono. La presencia de grupos alquilo demuestra

ser particularmente ventajosa para mejorar la hidrofobicidad del recubrimiento de acuerdo con la invención, sin embargo sin obstaculizar la formación de la red inorgánica.

- 5 Aparte de las partículas dispersas que tienen una buena conductividad térmica y una baja densidad aparente, la matriz del recubrimiento cerámico según la invención puede comprender además al menos un aceite de silicona reactivo o no reactivo (o una mezcla de aceites de silicona), para mejorar el carácter hidrofóbico de la superficie de recubrimiento.

10

A modo de aceites de silicona reactivos que se utilizan en el marco de la presente invención, se pueden citar particularmente aceites clorados, aceites amino, aceites (met) acrilados, aceites hidroxilados, y aceites anhídridos, hidruros o terminados en vinilo. A modo de ejemplos de aceites de silicona reactivos disponibles en el

15 mercado, se pueden citar en particular el aceite hidroxilado comercializado por la sociedad WACKER bajo la marca OEL CT101M o aceite vinilado comercializado por la compañía BRB bajo el nombre de marca de vinilo fluido 100.

A modo de aceites de silicona no reactivos que se pueden utilizar en el marco de

20 la presente invención, se pueden particularmente citar las fenil siliconas, fenil metil siliconas y metil siliconas.

Si el recubrimiento de acuerdo con la invención está destinado para una aplicación culinaria, en particular para estar en contacto con alimentos, es preferible optar por

un aceite de silicona seleccionado de entre aceites de metil fenil siliconas y metil silicona.

A modo de ejemplos de metil fenil siliconas, particularmente se pueden citar los aceites comercializados por la Sociedad WACKER bajo el nombre comercial WACKER SILICONOL AP150 y por la empresa DOW CORNING bajo el nombre de marca fluido 550 de Dow Corning, así como los aceites comercializados por la empresa WACKER Aroo.

A modo de ejemplos de aceites de metil silicona, se puede citar en particular el aceite comercializado por la empresa RHODIA bajo la marca RHODIA 47 V 100, el aceite de la empresa fluido 200 de DOW CORNING, o incluso el aceite de la compañía TEGO ZV 9207, que son aceites de metil silicona.

El aceite de silicona puede tener ventajosamente una viscosidad dinámica a 20°C que oscila entre 0,012 y 0,5 Pa.s.

Ventajosamente, el aceite de silicona representa 0,01 a 2% en peso de dicho recubrimiento, ventajosamente 0,3 a 2% en peso del peso total del recubrimiento.

La matriz del recubrimiento cerámico según la invención puede comprender, además, al menos un agente de relleno estructurante y/o al menos un pigmento que da color al recubrimiento.

Por relleno estructurante, se entiende, en el sentido de la presente invención, un material de relleno que hace posible mejorar la aptitud del recubrimiento para formar capas de elevado espesor (en particular superior a 2 μm).

5 A modo de rellenos estructurantes que se puedan utilizar en el recubrimiento de acuerdo con la invención, se pueden citar particularmente:

(i) óxidos metálicos tales como alúmina, óxido de zinc, óxido de cobre, óxido de hierro,

(ii) sílica,

10 (iii) circonia,

(iv) mica,

(v) arcillas tales como montmorillonita, sepiolita, gypsita, caolinita y laponita,

(vi) óxido de zinc,

(vii) cuarzo, y

15 (viii) fosfato de circonio,

Estos rellenos están en la forma de un polvo o suspensiones coloidales.

Se pueden usar preferentemente a manera de rellenos que mejoren la aptitud del recubrimiento de acuerdo con la invención para la formación de capas de alto espesor, polvos o suspensiones coloidales de alúmina y de sílica.

20

A modo de pigmentos de acuerdo con la invención, pueden citarse particularmente mica recubierta o no recubierta, dióxido de titanio, óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, cobre-cromo, cromo-antimonio-titanio, estaño, zinc y titanio, espinela, aluminosilicatos, óxidos de hierro, negro de humo, rojo perileno, escamas,

pigmentos de interferencia, pigmentos termocrómicos, pigmentos magnéticos o magnetizables, sales de cobalto, titanato de níquel y sus combinaciones.

Preferiblemente, la película tiene un espesor que oscila entre 5 y 70 μm de tal manera que la piel así formada es continua, coherente y suficiente para la absorción de la rugosidad del soporte.

A menos que se especifique lo contrario, todos los porcentajes indicados anteriormente, pertinentes a los componentes del recubrimiento se expresan en porcentaje de masa y expresan el porcentaje del componente con respecto al peso total del recubrimiento en estado seco.

La invención también se refiere a un artículo que comprende al menos una capa de recubrimiento cerámico de acuerdo con la invención (tal como se ha definido anteriormente).

Ventajosamente, el artículo de acuerdo con la invención puede comprender al menos dos capas de recubrimiento cerámico de acuerdo con la invención, el espesor total de dichas capas oscilan entre 10 y 120 μm .

El artículo de acuerdo con la invención puede ser un artículo culinario, o una base de la plancha, o planchas para alisado de cabello, o incluso una tapa de un electrodoméstico.

Si consiste de un artículo culinario, este último comprende típicamente un soporte metálico que tiene un lado interior para recibir alimentos y una cara exterior destinada a ser dispuesta hacia la fuente de calor, dicho recubrimiento se aplica sobre al menos uno de los lados interior y exterior.

5

A modo de soportes metálicos utilizables en el marco de la presente invención para artículos culinarios, se pueden citar particularmente soportes que tienen:

- Una estructura en monocapa en aluminio anodizado o no, o en aluminio pulido, cepillado o micromoldeado, lijado o tratado químicamente, o en fundición de 10 aluminio o acero inoxidable pulido, cepillado o micromoldeado o fundición de hierro o en cobre moldeado o pulido, o
- Una estructura de multicapa, en parte o en su totalidad, que comprende desde el exterior al interior las siguientes capas de acero inoxidable/aluminio/acero inoxidable o incluso acero inoxidable/aluminio/cobre/aluminio/acero inoxidable, o 15 incluso un recipiente de fundición de aluminio, de aluminio o aleaciones dobles de aluminio con un fondo exterior en acero inoxidable.

Por último, la invención se refiere también a un método para la fabricación de un recubrimiento cerámico sobre al menos una superficie de soporte de metal, 20 comprendiendo dicho método los pasos siguientes:

- i) posiblemente, un tratamiento de superficie de dicha superficie de soporte de metal con el fin de mejorar la adherencia de la capa de sol-gel aplicada en la etapa iv);
- ii) la preparación de una composición de sol-gel con:

- Por lo menos un precursor de sol-gel seleccionado de entre los alcóxidos metálicos,
 - partículas que tienen un diámetro que oscila entre 0,01 y 50 micrómetros y que están en un material que tiene una conductividad térmica igual o superior a 10 W.m⁻¹.K⁻¹ y una densidad aparente de a lo sumo 3,9 g/cm³, y preferiblemente una dureza Mohs igual o mayor que 9, y
 - posiblemente (a) al menos un aceite de silicona, reactivo o no, y/o (b) al menos un material de relleno para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento, preferiblemente en forma de alúmina o sílica, y/o (c) al menos un pigmento,
- 10ii) la hidrólisis de dicho precursor de sol-gel mediante la introducción de agua y un catalizador, ácido o base, seguido de una reacción de condensación parcial para la obtención de un sol-gel de composición SG;
- iv) la aplicación sobre dicha superficie de al menos una capa de dicho sol-gel de composición SG obtenido siguiendo la etapa iii);
- 15v) posiblemente secado de dicha capa a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C; y
- vi) curar dicho artículo recubierto siguiendo la etapa iv) o v) a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C.
- 20 El soporte metálico sobre el que se aplica el recubrimiento cerámico de acuerdo con la invención es tal como se definió previamente.

Con el fin de mejorar la adherencia de la capa de sol-gel sobre un soporte de metal, en particular de aluminio, o de acero inoxidable o de fundición de hierro, el

versado en el arte puede llevar a cabo ventajosamente un tratamiento de superficie (i) de la superficie del soporte metálico destinado a recibir la capa de sol-gel. Dicho tratamiento superficial puede consistir, por ejemplo en un tratamiento químico (por ejemplo, por grabado químico) o un tratamiento mecánico (por ejemplo, por cepillado o lijado), o incluso una combinación de estos tratamientos. Este tratamiento de superficie puede ser seguido ventajosamente con un posible desengrasado y/o limpiado del polvo.

En cuanto a la etapa ii) de la preparación de una composición de sol-gel, el último comprende principalmente partículas de un material que tiene propiedades fisicoquímicas específicas (conductividad térmica igual o superior a $10 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y mayor densidad aparente de $3,9 \text{ g/cm}^3$), que son tales como se definieron anteriormente, y al menos un precursor de sol-gel seleccionado de entre los alcóxidos de metal.

Se utiliza preferentemente, a modo de precursor de sol-gel, un alcóxido de metal seleccionado de entre el grupo constituido por:

- Los precursores que tienen la fórmula general $M_1(\text{OR}_1)_n$,
- Los precursores que tienen la fórmula general $M_2(\text{OR}_2)_{(n-1)} \text{R}_2'$, y

Los precursores que tienen la fórmula general $M_3(\text{OR}_3)_{(n-2)} \text{R}_3'^2$, con:

R_1 , R_2 , R_3 o R_3' designa un grupo alquilo en C1 - C4,

R_2' designa un grupo alquilo en C1 - C4, o fenilo, siendo n un número entero correspondiente a la valencia máxima de los metales M_1 , M_2 o M_3 ,

M_1 , M_2 o M_3 , designan de un metal seleccionado de entre Si, B, Zr, Ti, Al, V.

El alcóxido de metal por lo tanto, puede ventajosamente ser seleccionado, por ejemplo, de entre los alcoxisilanos, aluminatos, titanatos, circonatos, vanadatos, boratos y sus combinaciones.

5

Preferiblemente se usa un alcoxisilano a modo de precursor de sol-gel.

A modo de alcoxisilanos de acuerdo con la invención, se pueden citar particularmente metiltrimetoxisilano (MTMS), tetraetoxisilano (TEOS), metiltriethoxisilano (MTES), dimetildimetoxisilano, y sus combinaciones.

10

Preferiblemente, los alcoxisilanos MTES y/o TEOS serán utilizados, ya que tienen la ventaja de no contener grupos metoxi. De hecho, la hidrólisis de metoxi conduce a la formación de metanol en la formulación de sol-gel, que, dada su clasificación tóxica requiere tomar precauciones especiales durante la aplicación. Por el contrario, la hidrólisis de grupos etoxi sólo genera etanol, que tiene una clasificación más favorable y los requisitos de uso por lo tanto, menos estrictos para el recubrimiento de sol-gel.

15

La composición de sol-gel preparada en la etapa (i) puede comprender además ventajosamente al menos un aceite de silicona, reactivo o no, y/o al menos un material de relleno para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento a ser formado, y/o al menos un pigmento, aceite de silicona, material de relleno para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento a ser formado, y el pigmento también tal como se definió previamente.

20

En cuanto a la etapa iii) de hidrolizar el precursor sol-gel, a modo de catalizador, se utiliza ventajosamente un ácido seleccionado de entre ácido acético, ácido fórmico y ácido clorhídrico.

5

En cuanto a la etapa iv) de la aplicación de la composición de sol-gel sobre la superficie del soporte, esta último se puede llevar a cabo ventajosamente por pulverización. La capa de sol-gel SG composición aplicada en la etapa iv) puede tener un espesor en estado húmedo de entre 4 y 200 μm (correspondiente a un espesor en estado seco, entre 2 y 100 μm), ventajosamente entre 10 y 140 μm (correspondiente a un espesor en el estado seco entre 5 y 70 μm), y/o la etapa (iv) se puede repetir hasta obtener una sucesión de capas de las cuales, el espesor total en el estado húmedo es de 20 a 240 μm (correspondiente a un espesor en estado seco, entre 10 a 120 μm).

15

La etapa iv) de la aplicación de la composición de sol-gel puede ser posiblemente seguida de una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 40°C y 90°C, que precede al curado final vi) del artículo.

20 Por otra parte, el método de acuerdo con la invención puede comprender además una etapa de aplicación de una capa continua o discontinua de decoración, entre la etapa iv) de la aplicación de la composición de sol-gel (o si es necesario de secado v)) y la etapa vi) de curado del artículo, esta aplicación de una capa de

decoración puede ser en si misma seguida (o no) con una etapa de secado a una temperatura inferior a 90°C antes del curado final vi) del artículo.

A menos que se especifique lo contrario, todos los porcentajes de los componentes de la presente solicitud se expresan en porcentajes de masa. La invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos.

10 **EJEMPLOS**

Ejemplo 1: Preparación de un recubrimiento cerámico a base de polvo de diamante de acuerdo con la invención

15 El recubrimiento cerámico se prepara en la forma de un bi-componente de las composiciones A y B.

Composición A hace que sea posible proporcionar pigmentación, aditivos para mejorar las cualidades de anti-adherencia del recubrimiento (fácil limpieza), así como los materiales de relleno hacen posible mejorar la adherencia del recubrimiento y se basan en su aspecto final. Esta composición A contiene polvo de diamante.

Composición B comprende silanos reactivos que hacen posible la formación de la matriz de recubrimiento.

El procedimiento de trabajo es el siguiente:

5

1/composición A se prepara mediante la introducción sucesiva (en peso con respecto al peso total de dicha composición A):

- 40% de sílica coloide (es decir Klebosol 40V12);
- 15% de agua desmineralizada,
- 10 10% de isopropanol (destinado a mejorar la compatibilidad de las composiciones A y B);
- 2% de aceite de silicona no reactivo (es decir, Rhodorsil 47V50) que hace posible mejorar las cualidades anti-adherentes del recubrimiento;
- 30% de pigmento negro (es decir, FA1220); y
- 15 3% de polvo de diamante de diámetro medio de 12 micrómetros, con respecto al peso de la película seca.

2/composición B se prepara mediante la mezcla de metiltriethoxisilano con el ácido acético con el fin de limitar la reactividad del silano por la creación de un quelato.

- 20 El contenido de ácido es de 5% en peso con respecto al peso total de la composición B. Un contenido alto es ventajoso si se requiere para aumentar la vida de dicha mezcla.

Estas dos composiciones A y B se pueden mantener más de 6 meses en esta forma separada.

3/Por lo tanto, en un mezclador, las composiciones A y B se unen con una relación A/B de 50/50 en peso, para crear una mezcla íntima y hacer que la reacción de hidrólisis sea posible. La operación de agitación puede ser rápida en sí misma, sin embargo, es necesario dejar madurar esta mezcla durante al menos 24 horas antes de aplicarla como recubrimiento.

La vida útil de la mezcla es de al menos 72 horas.

4/La mezcla se filtra sobre una rejilla de acero inoxidable de 40 μm .

5/El soporte de aluminio, en forma de una sartén de diámetro 26, se trata mecánicamente por una operación de lijado y se desengrasa a continuación.

6/La mezcla se aplica mediante una pistola neumática sobre uno de los dos lados de dicho soporte obtenido en la etapa 5, en una capa de recubrimiento con un espesor de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

Son posibles mayores espesores de hasta 100 o 120 μm multiplicando el número de capas, cada capa se seca antes de aplicar la siguiente.

7/ La pieza así recubierta se suaviza horneando durante 30 minutos a una temperatura de 220°C.

Ejemplo 2: Preparación de un recubrimiento cerámico a base de carburo de silicio Sic de acuerdo con la invención

El recubrimiento cerámico se prepara en la forma de un bi-componente de las composiciones A y B.

- 5 Composición A hace que sea posible proporcionar pigmentación, aditivos para mejorar las cualidades de anti-adherencia del recubrimiento (fácil limpieza), así como los materiales de relleno hacen posible mejorar la adherencia del recubrimiento y se basan en su aspecto final. Esta composición A contiene partículas de SiC.
- 10 Composición B comprende silanos reactivos que hacen posible la formación de la matriz de recubrimiento.

El procedimiento de trabajo es el siguiente:

- 15 1/composición A se prepara mediante la introducción sucesiva (en peso con respecto al peso total de dicha composición A):
 - 40% de sílica coloide (es decir Klebosol 40V12);
 - 15% de agua desmineralizada,
 - 10% de isopropanol (destinado a mejorar la compatibilidad de las composiciones A
 - 20 y B);
 - 2% de aceite de silicona no reactivo (es decir, Rhodorsil 47V50) que hace posible mejorar las cualidades anti-adherentes del recubrimiento;
 - 27% de pigmento negro (es decir, FA1220); y

- 6% de carburo de silicio de diámetro medio de 5 micrómetros, con respecto al peso de la película seca.

5 2/composición B se prepara mediante la mezcla de metiltrietoxisilano con el ácido acético con el fin de limitar la reactividad del silano por la creación de un quelato.

El contenido de ácido es de 5% en peso con respecto al peso total de la composición B. Un contenido alto es ventajoso si se requiere para aumentar la vida de dicha mezcla.

10 Estas dos composiciones A y B se pueden mantener más de 6 meses en esta forma separada.

3/Por lo tanto, en un mezclador, las composiciones A y B se unen con una relación A/B de 50/50 en peso, para crear una mezcla íntima y hacer que la reacción de

15 hidrólisis sea posible. La operación de agitación puede ser rápida en sí misma, sin embargo, es necesario dejar madurar esta mezcla durante al menos 24 horas antes de aplicarla como recubrimiento.

La vida útil de la mezcla es de al menos 72 horas.

20 4/La mezcla se filtra sobre una rejilla de acero inoxidable de 40 μm .

5/El soporte de aluminio, en forma de una sartén de diámetro 26, se trata mecánicamente por una operación de lijado y se desengrasa a continuación.

6/La mezcla se aplica mediante una pistola neumática sobre uno de los dos lados de dicho soporte obtenido en la etapa 5, en una capa de recubrimiento con un espesor de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

5 Son posibles mayores espesores de hasta 100 o 120 μm multiplicando el número de capas, cada capa se seca antes de aplicar la siguiente.

7/ La pieza así recubierta se suaviza horneando durante 30 minutos a una temperatura de 220°C .

10 **Ejemplo 3: Preparación de un recubrimiento cerámico de acuerdo con la invención que comprende partículas de nitruro de boro cúbico (CBN):**

El recubrimiento cerámico se prepara en la forma de un bi-componente de las composiciones A y B.

15

Composición A hace que sea posible proporcionar pigmentación, aditivos para mejorar las cualidades de anti-adherencia del recubrimiento (fácil limpieza), así como los materiales de relleno hacen posible mejorar la adherencia del recubrimiento y se basan en su aspecto final. Esta composición A contiene

20 partículas de CBN.

Composición B comprende silanos reactivos que hacen posible la formación de la matriz de recubrimiento.

El procedimiento de trabajo es el siguiente:

1/composición A se prepara mediante la introducción sucesiva (en peso con respecto al peso total de dicha composición A):

- 40% de sílica coloide (es decir Klebosol 40V12);
- 9 15% de agua desmineralizada,
- 10% de isopropanol (destinado a mejorar la compatibilidad de las composiciones A y B);
- 2% de aceite de silicona no reactivo (es decir, Rhodorsil 47V50) que hace posible mejorar las cualidades anti-adherentes del recubrimiento;
- 10 27% de pigmento negro (es decir, FA1220); y
- 6% de nitruro de boro cúbico de diámetro medio de 2 micrómetros, con respecto al peso de la película seca.

2/composición B se prepara mediante la mezcla de metiltrietoxisilano con el ácido

15 acético con el fin de limitar la reactividad del silano por la creación de un quelato.

El contenido de ácido es de 5% en peso con respecto al peso total de la composición B. Un contenido alto es ventajoso si se requiere para aumentar la vida de dicha mezcla.

Estas dos composiciones A y B se pueden mantener más de 6 meses en esta

20 forma separada.

3/Por lo tanto, en un mezclador, las composiciones A y B se unen con una relación A/B de 50/50 en peso, para crear una mezcla íntima y hacer que la reacción de hidrólisis sea posible. La operación de agitación puede ser rápida en sí misma, sin

embargo, es necesario dejar madurar esta mezcla durante al menos 24 horas antes de aplicarla como recubrimiento.

La vida útil de la mezcla es de al menos 72 horas.

5 4/La mezcla se filtra sobre una rejilla de acero inoxidable de 40 μm .

5/El soporte de aluminio, en forma de una sartén de diámetro 26, se trata mecánicamente por una operación de lijado y se desengrasa a continuación.

10 6/La mezcla se aplica mediante una pistola neumática sobre uno de los dos lados de dicho soporte obtenido en la etapa 5, en una capa de recubrimiento con un espesor de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

Son posibles mayores espesores de hasta 100 o 120 μm multiplicando el número de capas, cada capa se seca antes de aplicar la siguiente.

15

7/ La pieza así recubierta se suaviza horneando durante 30 minutos a una temperatura de 220°C.

Ejemplo comparativo 4: Preparación de un recubrimiento cerámico que no

20 **está de acuerdo con la invención**

1/Composición A se prepara introduciendo sucesivamente (en peso con respecto al peso total de dicha composición A):

- 40% de sílica coloidal (es decir Klebosol 40V12);

- 15% de agua desmineralizada,
- 10% de isopropanol;
- 2% de aceite de silicona no reactivo (es decir, Rhodorsil 47V50); y
- 33% de pigmento negro (es decir FA1220).

5

2/Composición B se prepara separadamente mezclando el metiltrietoxisilano con 5% en peso de ácido acético con respecto al peso total de la composición B.

3/Por lo tanto, en un mezclador, las composiciones A y B están unidos con una relación A/B de 50/50 en peso, esta mezcla se deja madurar durante al menos 24 horas antes de aplicarla como recubrimiento.

4/La mezcla se filtra sobre una rejilla de acero inoxidable de 40 micrómetros.

5/El soporte de aluminio, en forma de una sartén de diámetro 26, se trata mecánicamente por una operación de lijado y se desengrasa a continuación.

6/La mezcla se aplica mediante una pistola neumática sobre uno de los dos lados de dicho soporte obtenido en la etapa 5, en una capa de recubrimiento con un espesor de $30 \pm 3 \mu\text{m}$.

7/ la pieza así recubierta se suaviza horneando durante 30 minutos a una temperatura de 220°C .

PRUEBAS

Evaluación de la resistencia al rayado

5

Descripción de la prueba: usando una punta de diamante de 50 micrómetros de diámetro, se aplica una carga progresiva sobre el recubrimiento del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 2, mediante el aumento de la fuerza aplicada de 0 a 4 Newton. A continuación, se observa el trazo del rayado por microscopia óptica. El

10 valor de delaminación retenido para el recubrimiento corresponde a la fuerza para la que se observa una clara ruptura de la película con el metal. Los parámetros de la tasa de incremento de la carga y la velocidad de desplazamiento de la punta se mantienen constantes para todas las pruebas. Los resultados de las pruebas de resistencia al rayado se presentan en la tabla 1 a continuación para cada uno de

15 los ejemplos 1 a 4:

Tabla 1

Ejemplos	Valor de delaminación Medio
1 (polvo de diamante de acuerdo con la invención)	3.9 N
2 (polvo de carburo de silicio de acuerdo con la invención)	3.8 N
3 (polvo de nitruro de boro cúbico de acuerdo con la invención)	3.9 N
4 (ejemplo comparativo no conforme con la invención)	3.2 N

La comparación de cada uno de los ejemplos 1 a 3 con el ejemplo 4 muestra que, gracias a la dureza de estos materiales de relleno, se observa una ganancia de 15 a 20% en los resultados de la prueba de resistencia al rayado.

5 **Evaluación de la conducción térmica dentro de los recubrimientos**

Descripción de la prueba: La diferencia de temperatura se mide entre el punto más caliente y el punto más frío de una bandeja de 26 cm de diámetro en un quemador de gas con una cámara térmica cuando el artículo llega a una temperatura próxima a su temperatura de funcionamiento, es decir a 180°C, en el centro del soporte. Los resultados de las pruebas de evaluación de la conducción térmica se presentan en la tabla 2 a continuación para cada uno de los ejemplos 1 a 4:

Tabla 2

Ejemplos	Diferencia entre el punto más caliente y el más frío (cacerola de 26 cm, centro a 180°C)
1	9°C
2	11°C
3	9°C
4	20°C

La comparación de cada uno de los ejemplos 1 a 3 con el ejemplo 4 muestra que una aplicación culinaria con un recubrimiento notablemente mejorado se obtiene sin "puntos calientes" en el artículo con un buen flujo térmico. Como resultado, la eficiencia energética está optimizada y el riesgo de la degradación de alimentos se reduce.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento cerámico, destinado a ser aplicado sobre un soporte metálico y que está en la forma de al menos una película continua que tiene un espesor entre 2 y 100 μm , dicho recubrimiento comprende una matriz que incluye al menos un polialcóxido metálico y en la que se dispersan partículas de las que, el diámetro oscila entre 0,01 y 50 μm , dichas partículas son de un material que tiene una conductividad térmica igual o superior a $10 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ y una densidad aparente de a lo sumo $3,9 \text{ g/cm}^3$.

2. El recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material que constituye dichas partículas tiene una dureza Mohs igual o superior a 9.

3. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la matriz comprende además, al menos un aceite de silicona reactivo o no reactivo.

4. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se selecciona el polialcoxilato metálico de entre los polialcoxisilanos, aluminatos, titanatos, circonatos, vanadatos, boratos y sus combinaciones, dicho polialcoxilato metálico que puede además comprender al menos un grupo alquilo no funcionalizado.

5. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la película continua tiene un espesor que oscila entre 5 y 70 μm .
6. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el diámetro de dichas partículas oscila entre 0,05 y 20 μm , ventajosamente entre 0,1 y 5 μm , e incluso mejor entre 0,5 y 3 μm .
7. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas dispersas en la matriz se n de entre partículas de diamante; partículas de nitruro de boro cúbico o CBN, partículas de carbón tipo diamante DLC, partículas de carburo de silicio, partículas de carburo de boro, partículas de nitruro de aluminio, partículas de nitruro de silicio y sus combinaciones.
8. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las partículas dispersas representan 0,5 a 8% en peso de dicho recubrimiento, ventajosamente entre 2 y 4% en peso del peso total del recubrimiento.
9. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el aceite de silicona representa 0,01 a 2% en peso de dicho recubrimiento, ventajosamente de 0,3 a 2% en peso del peso total del recubrimiento.

10. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el aceite de silicona tiene una viscosidad dinámica a 20°C de 0,02 a 0,05 Pa.s.
- 5 11. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el aceite de silicona es un aceite reactivo seleccionado de entre los aceites clorados, aceites amino, aceites (met) acrilados, aceites hidroxilados, y aceites anhídridos, hidruros o terminados en vinilo.
- 10 12. El recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la matriz además comprende al menos un relleno estructurante y/o al menos un pigmento.
13. El recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el pigmento se
15 selecciona de entre mica recubierta o no recubierta, dióxido de titanio, óxidos mixtos de cobre-cromo-manganeso, cobre-cromo, cromo-antimonio-titanio, estaño, zinc y titanio, espinela, aluminosilicatos, óxidos de hierro, negro de humo, rojo perileno, escamas, pigmentos de interferencia, pigmentos termocrómicos, pigmentos magnéticos o magnetizables, sales de cobalto,
20 titanato de níquel y sus combinaciones.
14. El recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el relleno estructurante se selecciona de entre:

- (i) óxidos metálicos tales como alúmina, óxido de zinc, óxido de cobre, óxido de hierro,
- (ii) sílica,
- (iii) circonia,
- 5 (iv) mica,
- (v) arcillas tales como montmorillonita, sepiolita, gypsita, caolinita y laponita,
- (vi) óxido de zinc,
- (vii) cuarzo, y
- (viii) fosfato de circonio,
- 10 Estos rellenos están en la forma de un polvo o suspensiones coloidales.
15. El recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el relleno estructurante es un polvo o una suspensión coloidal de alúmina o sílica.
- 15 16. Un artículo que comprende al menos una capa de recubrimiento tal como se define de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
17. El artículo de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende al menos dos capas de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a
- 20 15, el espesor total de dichas capas que oscilan entre 10 y 120 μm .
18. El artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17, que es un artículo culinario, o una base de la plancha, planchas para alisado de cabello o incluso una tapa de un electrodoméstico.

19. El artículo de acuerdo con la reivindicación 18, que es un artículo culinario que comprende un soporte de metal que tiene un lado interior que puede recibir alimentos y una cara exterior destinada a ser dispuesta hacia la fuente de calor, y en el que dicho recubrimiento se aplica sobre al menos uno de dicho lado interior y exterior.

20. El artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el soporte es :

- Una estructura en monocapa en aluminio anodizado o no, o en aluminio pulido, cepillado o micromoldeado, lijado o tratado químicamente, o en fundición de aluminio o acero inoxidable pulido, cepillado o micromoldeado o fundición de hierro o en cobre moldeado o pulido, o

- Una estructura de multicapa, en parte o en su totalidad, que comprende desde el exterior al interior las siguientes capas de acero inoxidable/aluminio/acero inoxidable o incluso acero inoxidable/aluminio/cobre/acero inoxidable, o incluso un recipiente de fundición de aluminio, de aluminio o aleaciones dobles de aluminio con un fondo exterior en acero inoxidable.

21. Un método para la fabricación de un recubrimiento cerámico sobre al menos una superficie de un artículo de metal, dicho método que comprende las siguientes etapas:

i) posiblemente, un tratamiento de superficie de dicha superficie con el fin de mejorar la adherencia de la capa de sol-gel aplicada en la etapa iv);

ii) la preparación de una composición de sol-gel con:

- Por lo menos un precursor de sol-gel seleccionado de entre los alcóxidos metálicos,

- al menos partículas que tienen un diámetro que oscila entre 0,01 y 50 μm y que están en un material que tiene una conductividad térmica igual o superior a $10 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y una densidad aparente de máximo $3,9 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente una dureza Mohsl igual a o mayor que 9, y

- posiblemente (a) al menos un aceite de silicona, reactivo o no, y/o (b) al menos un agente relleno estructurante y/o (c) al menos un pigmento,

iii) la hidrólisis de dicho precursor de sol-gel mediante la introducción de agua y un catalizador, ácido o base, seguido de una reacción de condensación parcial para la obtención de una composición sol-gel;

iv) la aplicación sobre dicha superficie de al menos una capa de dicha composición sol-gel SG obtenida siguiendo la etapa iii);

v) posiblemente secado de dicha capa a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C ; y

vi) curar dicho artículo recubierto siguiendo la etapa iv) o v) a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C .

22. El método de acuerdo con la reivindicación 21, en el que dicho catalizador es un ácido seleccionado de entre ácido acético, ácido fórmico y ácido clorhídrico.

23. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, en el que el relleno es un polvo o una suspensión coloidal de alúmina o sílica.

5 24. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, en el que la aplicación iv) de al menos una capa de la composición sol-gel SG resultante de la etapa (iii) sobre un artículo de metal se lleva a cabo mediante pulverización después de un posible desengrasado y/o desempolvado de dicho artículo metálico.

10

25. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 en el que la capa de la composición sol-gel SG aplicada en la etapa iv) tiene un espesor en estado húmedo de entre 4 y 200 μm , ventajosamente entre 10 y 140 μm y/o que la etapa (iv) se repite hasta la obtención de una sucesión de capas de
15 las cuales cual, el espesor total en el estado húmedo es de 20 a 240 μm .

15

26. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, que comprende además una etapa de aplicación de una capa continua o discontinua de decoración, entre la etapa iv) de la aplicación de la
20 composición de sol-gel, o si es necesario, de secado v) y la etapa vi) de curado del artículo, esta aplicación de una capa de decoración puede ser seguida por una etapa de secado a una temperatura inferior a 90°C antes del curado final vi) del artículo.

20