

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 985 942**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 00226**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 32 B 5/08 (2013.01), B 32 B 5/16, 5/14, A 47 J 36/04**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 25.01.12.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 26.07.13 Bulletin 13/30.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

⑦1 **Demandeur(s)** : SEB SA Société anonyme — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : DUBANCHET AURELIEN, LE BRIS STEPHANIE et PERILLON JEAN LUC.

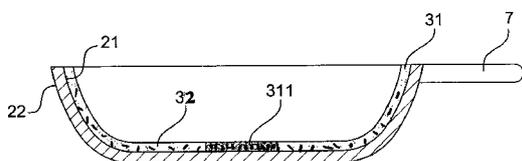
⑦3 **Titulaire(s)** : SEB SA Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

⑤4 **REVETEMENT SOL-GEL COMPORTANT DES PARTICULES ANISOTROPES ET ARTICLE CULINAIRE MUNI D'UN TEL REVETEMENT.**

⑤7 La présente invention a pour objet un revêtement vitreux (3) comprenant au moins une couche (31) se présentant sous forme d'un film continu d'un matériau solgel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxyolate métallique et dans laquelle sont dispersées des particules (32) de forme anisotrope, ladite couche comprenant au moins une zone (311) dans laquelle lesdites particules sont essentiellement perpendiculaires à la couche se présentant sous forme de film.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un tel revêtement (3), ainsi qu'un article culinaire (1) dont l'une des faces (21, 22) est revêtue d'un tel revêtement (3).



FR 2 985 942 - A1



REVETEMENT SOL-GEL COMPORTANT DES PARTICULES ANISOTROPES
ET ARTICLE CULINAIRE MUNI D'UN TEL REVETEMENT

La présente invention concerne de manière générale un
5 revêtement obtenu par voie sol-gel incorporant des particules
anisotropes (de type paillettes ou fibres) et pouvant être
utilisé sur tout type de substrat, notamment métallique, ainsi
qu'un article culinaire muni d'un tel revêtement.

La présente invention concerne également un procédé
10 d'application d'un tel revêtement sur un substrat et
l'utilisation d'un tel revêtement pour la fabrication d'un
article culinaire.

Le domaine visé est en premier lieu celui des articles
culinaires, mais la présente invention peut également
15 concerner tout autre type de surface, telle que la semelle
d'un fer à repasser, les plaques d'un fer à lisser, ou encore
ou un capot d'un appareil ménager.

Les revêtements sol-gels sont particulièrement appréciés
dans le domaine des articles culinaires car ils permettent
20 d'obtenir des revêtements colorés qui présentent une bonne
dureté et une résistance à la température. Ils présentent
toutefois l'inconvénient de s'écailler facilement au niveau de
certaines zones particulièrement sensibles, qui sont les zones
de forte sollicitation de l'article culinaire.

Pour éviter ce problème, il est connu de l'homme de l'art
d'incorporer dans le revêtement sol-gel des paillettes, qui
ont naturellement tendance à s'orienter horizontalement par
rapport au support du revêtement ou de manière aléatoire.
C'est notamment le cas pour le revêtement vitreux tel que
30 décrit dans EP 206801, qui comprend une couche de finition
pailletée.

Le but de la présente invention consiste à mettre au
point par voie sol-gel un revêtement inorganique, qui présente
à la fois une bonne dureté et une bonne résistance à

l'écaillage. Afin de combiner ces avantages, une voie élégante consiste à incorporer des paillettes, et plus généralement des particules anisotropes, dans le revêtement sol-gel, et à les orienter de manière essentiellement perpendiculaire au revêtement formé dans les zones sensibles.

Plus particulièrement la présente invention a pour objet un revêtement vitreux caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche se présentant sous forme d'un film continu d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et dans laquelle sont dispersées des particules de forme anisotrope, ladite couche comprenant au moins une zone dans laquelle lesdites particules sont essentiellement perpendiculaires à la couche se présentant sous forme de film.

Dans cette zone où les particules sont essentiellement perpendiculaires, la résistance à l'écaillage est nettement améliorée.

Par particules de forme anisotrope, on entend au sens de la présente invention des particules dont les dimensions caractéristiques ne sont pas identiques dans toutes les directions, comme par exemples des fibres (de forme essentiellement unidimensionnelle) ou des paillettes (de forme essentiellement bidimensionnelle ou plate)

Par particules essentiellement perpendiculaires au film, on entend au sens de la présente invention, des particules qui sont majoritairement inclinées d'un angle α compris entre 20° et 90° par rapport à au plan moyen du film.

Une telle orientation des particules anisotropes peut être obtenue de différentes manières, en fonction du type des particules anisotropes utilisées.

Ainsi, dans le cas de particules aptes être orientée par un moyen mécanique (comme les fibres), l'orientation essentiellement perpendiculaire à la couche de revêtement peut par exemple résulter d'un positionnement lié au procédé

d'application du revêtement, comme par exemple l'orientation au travers d'un applicateur monodirectionnel comme une micro-buse.

5 Dans le cas de particules aptes à être orientées par un moyen physique (par exemple électrique ou magnétique), l'orientation essentiellement perpendiculaire des particules anisotropes par rapport à la couche de revêtement peut résulter d'un positionnement consécutif ou simultané à l'application du revêtement, comme par exemple l'orientation
10 de particules magnétisables sous l'effet d'un champ magnétique ou de particules électrisables sous l'effet d'un champ électrique.

Les particules magnétisables peuvent se présenter sous différentes natures.

15 Dans le cadre de la présente invention, les particules magnétisables peuvent être avantageusement des particules comprenant au moins un métal ferromagnétique.

Elles peuvent être de nature homogène c'est-à-dire constituées du même matériau ou de nature composite, c'est-à-dire
20 dire que les particules magnétisables ont une structure cœur-enveloppe, dans laquelle le métal ferromagnétique est dans le cœur et/ou dans l'enveloppe desdites particules.

A titre d'exemples de particules magnétisables composites, on peut notamment citer des paillettes de mica enrobées
25 d'oxyde de fer Fe_2O_3 ou des fibres d'acier inoxydable enrobées d'un matériau sol-gel, comme protection vis-à-vis de la corrosion lors des étapes de mise en œuvre du revêtement, ou encore des paillettes en matériau plastique enrobées d'oxyde de fer Fe_2O_3 , ou des paillettes dont le cœur est en métal
30 ferromagnétique et l'enveloppe est en un matériau plastique ou en un matériau sol-gel.

Le revêtement selon l'invention peut en outre avantageusement comprendre des particules non magnétisables pour améliorer le renforcement du revêtement. Ces particules

non magnétisables, peuvent être de forme quelconque (sphériques, fibres ou paillettes ou « irrégulières »), de taille micrométrique, voire même nanométrique.

5 A titre de particules non magnétisables utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les paillettes de mica, et les paillettes de mica ou de silice enrobées de dioxyde de titane.

10 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le revêtement vitreux de la présente invention est essentiellement transparent (c'est-à-dire essentiellement non opaque car exempt de pigments opaques) et comporte en outre, adjacente à la zone dans laquelle les particules sont essentiellement perpendiculaires à la couche de revêtement vitreux, au moins une zone dans laquelle les particules sont
15 disposées de manière essentiellement parallèle et/ou aléatoire à la couche se présentant sous forme de film, de manière à former un motif tridimensionnel.

20 Par particules essentiellement parallèle à la couche de revêtement vitreux, on entend au sens de la présente invention, des particules qui sont majoritairement inclinées d'un angle α compris entre 0° et 20° par rapport à la couche de revêtement.

25 Selon un premier mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le revêtement vitreux selon l'invention peut être monocouche : dans ce cas, il n'est constitué que de la couche de finition.

Par couche de finition, on entend, au sens de la présente invention une couche qui est destinée à être en contact avec l'environnement.

30 Selon un deuxième mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le revêtement vitreux selon l'invention peut être multicouche : dans ce cas, il peut avantageusement comprendre :

- une sous-couche destinée à être disposée sur un support, et
- au moins une couche de finition recouvrant la sous-couche et destinée à être en contact avec l'environnement extérieur, la couche de finition se présentant sous forme d'un film continu d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique dans laquelle sont dispersées lesdites particules anisotropes.

5

10

La sous-couche peut être de différentes natures. Par exemple elle peut se présenter sous forme d'un film continu d'un matériau sol-gel, le matériau sol-gel comprenant de préférence une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique.

15

La sous-couche peut également être une base dure continue ou discontinue, cette base dure étant en émail, en céramique ou en métal.

20

A titre de polyalcoxylate métallique utilisables dans le revêtement, tant au niveau de la sous-couche (le cas échéant) qu'au niveau de la couche de finition), on peut notamment citer les polyalcoxysilanes, les aluminates, les titanates, les zirconates, les vanadates, les borates et leurs mélanges.

25

Les polyalcoxysilanes sont les polyalcoxyates préférés dans le cadre de la présente invention.

30

De manière avantageuse, le film de matériau sol-gel de la couche de finition et/ou de la sous-couche (le cas échéant) peut en outre comprendre au moins 5% en poids par rapport au poids total du revêtement d'au moins un oxyde métallique colloïdal dispersé dans ladite matrice.

Avantageusement, l'oxyde métallique colloïdal est choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de vanadium et l'oxyde de zirconium.

De manière avantageuse, le matériau sol-gel constitutif du revêtement vitreux selon l'invention peut en outre
5 comprendre au moins une huile de silicone.

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

10 De manière avantageuse, le revêtement vitreux selon l'invention peut en outre comprendre au moins un pigment choisi parmi les pigments thermostables, les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges.

La présente invention a également pour objet un article
15 caractérisé en ce qu'il comprend un support présentant deux faces opposées, dont l'une au moins est recouverte d'un revêtement selon l'invention.

En ce qui concerne la nature du support de l'article, celui-ci peut être réalisé en un matériau choisi parmi les
20 métaux, le bois, le verre, les céramiques et les matières plastiques. On utilisera de préférence un article dont le support est un support métallique en aluminium anodisé ou non, ou en aluminium poli, brossé ou microbillé, ou en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte, ou en
25 cuivre martelé ou poli.

A titre d'exemples d'articles selon l'invention, on peut notamment citer les articles culinaires, ou les semelles de fer à repasser, ou les plaques de fers à lisser, ou encore les capots d'appareil ménager.

30 La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'un revêtement vitreux selon l'invention tel que défini précédemment pour la fabrication d'un article culinaire.

Enfin, la présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un revêtement vitreux sur un support

dans lequel sont dispersées des particules anisotropes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'orientation desdites particules anisotropes par un moyen physique (par exemple par application d'un champ électrique ou magnétique) ou mécanique (par exemple lors de l'application du revêtement à l'aide d'applicateur monodirectionnel comme une micro-buse) dans au moins une zone (311) dudit revêtement vitreux.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le procédé peut comprendre les étapes suivantes :

- a) la fourniture du support ;
- b) une étape de préparation d'une composition hybride comprenant au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique et des particules de forme anisotrope ;
- 15 c) l'hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, suivie d'une réaction de condensation pour obtenir une composition sol-gel SG ;
- d) le maintien du support à une température inférieure ou égale à 100°C puis l'application, directement ou indirectement sur tout ou partie du support, d'au moins une couche (31) de composition sol-gel SG ;
- e) l'orientation desdites particules anisotropes par un moyen physique ou mécanique dans au moins une zone de la couche de composition SG ; puis
- 25 f) la cuisson, qui est de préférence à une température comprise entre 200°C et 350°C.

Dans le cas où l'on utilise des particules de forme anisotrope magnétisables, l'étape e) d'orientation des particules magnétisables est une étape d'aimantation par application d'un champ magnétique, qui est réalisée soit au cours de l'application d) de la composition sol-gel SG sur le support, soit postérieurement à ladite étape d'application d) et préalablement à l'étape f) de cuisson.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la composition sol-gel SG est essentiellement exempte de pigments opaques, de manière à ce que la couche de composition SG soit transparente, et
5 l'aimantation e) comprend l'application d'un champ magnétique dans au moins une zone spécifique de la couche de composition SG, la ou les zones immédiatement adjacentes à ladite zone spécifique n'étant pas soumise(s) à l'effet du champ magnétique ou soumise(s) à l'effet des lignes de champ
10 sensiblement horizontales, de manière à former un motif tridimensionnel.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre en outre, préalablement à l'application d) de la couche de composition SG, la réalisation d'au moins une sous-couche (30)
15 disposée entre le support et la couche de finition. De préférence la sous-couche est une sous-couche pigmentée obtenue par

- préparation d'une composition colorée comprenant au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde
20 métallique et au moins un pigment choisi parmi les pigments thermostables, les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges ; puis
- hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction
25 d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, et condensation pour obtenir une composition sol-gel colorée SG0 ; et
- application, directement sur tout ou partie de du support présentant une température inférieure à 100°C,
30 de la composition sol-gel colorée pour former la sous-couche pigmentée, cette étape d'application étant de préférence suivie d'un séchage à une température inférieure ou égale à 100°C

Un séchage de la sous-couche pigmentée à une température

inférieure ou égale à 100°C évite de durcir la sous-couche, de sorte que lorsque l'on applique ensuite la couche de finition, cette application se fait sur une sous-couche « non durcie », et donc essentiellement non hydrophobe : cela permet non seulement d'obtenir une couche de finition se présentant sous forme de film, mais aussi la possibilité pour les particules de la couche de finition qui sont orientées de pénétrer dans la sous-couche qui est encore plastique, et donc de contribuer par un meilleur ancrage à améliorer le renforcement des propriétés mécaniques.

D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence aux figures annexées :

- 15 - la figure 1 représente une vue schématique en coupe d'un premier exemple de réalisation d'une poêle selon l'invention munie d'un film de revêtement vitreux monocouche (comportant au moins une zone avec des particules anisotropes essentiellement perpendiculaires au film) ;
- 20 - la figure 2 représente une vue schématique en coupe d'un deuxième exemple de réalisation d'une poêle selon l'invention munie d'un revêtement vitreux bicouche comportant au moins une zone avec des particules anisotropes essentiellement perpendiculaires au film ;
- 25 - la figure 3 représente une vue schématique en coupe d'un troisième exemple de réalisation d'une poêle selon l'invention munie d'un revêtement vitreux bicouche comportant un motif tridimensionnel ;
- 30 - la figure 4 représente une série de cinq images 4A à 4E de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe de la poêle illustrée sur la figure 3

réalisées au niveau de la zone avec des particules anisotropes essentiellement perpendiculaires au film ;

5 - la figure 5 représente une série de quatre images 5A à 5B de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe de la poêle illustrée sur la figure 3 réalisées au niveau de la zone avec des particules anisotropes essentiellement parallèles au film.

10 Sur la figure 1, on a représenté à titre d'exemple d'article culinaire selon l'invention, une poêle 1 avant l'étape d'aimantation, qui comprend un support 2 se présentant sous forme de calotte creuse et une poignée de préhension 7. Le support 2 comprend une face intérieure 21 qui est la face
15 orientée du côté des aliments susceptibles d'être reçus dans la poêle 1, et une face extérieure 22 qui est destinée à être disposée vers une source de chaleur extérieure.

Le support 2 comprend, sur sa face intérieure 21, une monocouche de revêtement vitreux 3, qui est uniquement
20 constituée d'une couche de finition 31 se présentant sous forme de film continu. Il s'agit d'un film continu 31 d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et dans laquelle sont dispersées des particules 32 de forme anisotrope (par exemple
25 de paillettes ou des microfibres, comme montré dans les exemples illustratifs de la présente invention présentés ci-après).

La figure 1 montre que la couche de finition comprend au moins une zone 311 dans laquelle les particules sont
30 essentiellement perpendiculaires à la couche de finition.

Cette orientation spécifique des particules anisotropes 32 dans la zone 311 peut par exemple être obtenue par aimantation si les particules anisotropes comportent des particules magnétisables. Cette aimantation de la zone spécifique 311

peut par exemple être réalisée en disposant sous le support un aimant permanent, notamment de type de type élastomère (ce qui limite les conditions d'aimantation à une température inférieure à 80°C) ou un électroaimant.

5 Il est également possible d'utiliser un aimant permanent de type Ferrite ou Néodyme. Dans ce cas, la valeur de température maximale des conditions dans lesquelles s'effectue l'aimantation peut être alors supérieure à 80°C, mais devra rester en dessous de la température de curie des aimants
10 utilisés.

De manière préférentielle, on utilise un aimant émettant un champ magnétique dont l'intensité est comprise entre 40 et 100 mT, et de préférence de l'ordre de 70 mT.

15 La figure 1 montre clairement que les particules magnétisables de la couche de finition 31 sont orientées perpendiculairement à cette couche dans cette zone spécifique 311, selon les lignes de champ produites par l'aimant permanent situé juste au-dessous de cette zone 311.

20 La figure 2 représente une vue schématique en coupe d'un deuxième exemple de réalisation d'une poêle selon l'invention, qui se différencie de celui illustré sur la figure 1 en ce que le revêtement vitreux 3 est bicouche. Le revêtement bicouche 3 comprend une sous-couche 30 disposée sur la face intérieure 21 du support 2 et une couche de finition 31 se présentant sous
25 forme d'un film continu d'un matériau sol-gel recouvrant la sous-couche 30, les particules anisotropes 32 étant incluses dans la couche de finition. Le matériau sol-gel de la couche de finition peut notamment comprendre une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique dans laquelle
30 sont dispersées les particules 32.

La figure 3 représente une vue schématique en coupe d'un troisième exemple de réalisation d'une poêle 1 selon l'invention munie d'un revêtement vitreux bicouche comportant un motif tridimensionnel est formé par l'alternance de zones

312 avec des particules anisotropes essentiellement parallèles au film et de zones 311 avec des particules essentiellement perpendiculaires au film.

5 L'orientation spécifique des particules anisotropes 32 dans les zones 311 peut par exemple être obtenue par aimantation si les particules anisotropes comportent des particules magnétisables.

10 Ainsi, cette aimantation peut par exemple être réalisée en disposant sous le support une pluralité d'aimants permanents concentriques en élastomère, qui émettent un champ magnétique de même intensité ou d'intensités différentes, par exemple de l'ordre de 80 mT mesuré de manière indépendante. Ces aimants concentriques peuvent avantageusement se présenter sous forme d'un disque central de faible diamètre (par exemple 15 égal ou inférieur à 15 mm) et d'une pluralité d'anneaux concentriques disposés autour de ce disque central d'une 15 largeur de l'ordre de 10 à 15 mm. Ces aimants peuvent avantageusement être disposés sur un substrat (par exemple un plateau en acier inoxydable) pouvant se déplacer 20 perpendiculairement au support de l'article. Ce déplacement peut se faire au moyen d'un vérin qui amène le substrat (ou plateau) à proximité de l'article à aimanter, de manière à définir un entrefer.

25 Les particules anisotropes magnétisables vont alors s'orienter selon les lignes de champ, c'est-à-dire perpendiculairement au support 2 (ou au film 3) au niveau des zones 311 sous lesquelles on a disposé un aimant (les lignes de champ étant perpendiculaires au revêtement sous forme de film, et parallèlement au support 2 (et donc au film 3) dans 30 les zones 312 où les lignes de champ sont parallèles au support 2, avec un continuum d'orientation progressive des particules anisotropes magnétisables entre ces deux zones.

La figure 4 représente une série de cinq images 4A à 4E de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe de la

poêle 1 illustrée sur la figure 3 réalisées au niveau de la zone 311 avec des particules anisotropes essentiellement perpendiculaires au revêtement sous forme de film.

La figure 5 représente une série de quatre images 5A à 5B de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe de la poêle illustrée sur la figure 3 réalisées au niveau de la zone 312 avec des particules anisotropes essentiellement parallèles au revêtement(.

Dans le cas de particules anisotropes magnétisables, une zone 311 correspond à une zone sous laquelle un aimant permanent a été déposé et au droit duquel les lignes de champ sont perpendiculaires au support. Dans la zone 312 les lignes de champs sont orientées parallèlement au support et on passe de l'une à l'autre par un continuum d'orientations progressives des particules magnétisables.

EXEMPLES

Produits

20

Dans la sous-couche sol-gel pigmentée

Oxyde métallique colloïdal

- silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 30% de silice, commercialisée par la société Clariant sous la dénomination commerciale Klebosol.
- silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 40% de silice, commercialisée par la société Grace Davison sous la dénomination commerciale Ludox.
- alumine colloïdale sous forme de solution aqueuse à 5% commercialisée par la société DGTec. Pas utilisé ds exemple donc description

Solvants

- isopropanol,
- 2-(2-Butoxyethoxy)-éthanol (nom commercial : Butyl CARBITOL™),
- 5 - Eau déminéralisée

Huile de silicone

- huile méthyl-silicone commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination commerciale « DOW CORNING 10 200 Fluid », et ayant une viscosité de 300 cSt,
- huile méthyl-silicone commercialisée par la société Bluestar sous la dénomination commerciale « Rhodorsil 47V50 ».

15 Pigments

- pigment noir minéral commercialisé par la société Ferro sous la dénomination commerciale « FA 1220 »,
- pigment bleu outremer commercialisé par la société Holliday pigments, sous la dénomination « CM13 »,
- 20 - pigment rouge de pérylène commercialisé par BASF,
- pigment blanc en dioxyde de titane commercialisé par la société Kronos,
- pigment orange « 259150 » commercialisé par la société BASF.

25

Charges

- alumine en poudre commercialisée par la société ALCAN sous la dénomination commerciale « CAHPF 1000 »,
- alumine en paillettes nanométriques dispersées en phase aqueuse à 40% commercialisée par la société Baikowski

30

→DESCRIPTION

Précurseurs sol-gel

- méthyltriéthoxysilane (MTES) répondant à la formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$,
- méthyltriméthoxysilane (MTMS) répondant à la formule $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$,
- 5 - tétraéthoxysilane (TEOS) répondant à la formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Acides

- acide formique,
- acide acétique.

10

Dans la couche sol-gel de finition :

Oxyde métallique colloïde

- 15 - silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 30% de silice, commercialisée par la société Clariant sous la dénomination commerciale Klebosol,
- silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 40% de silice, commercialisée par la société Grace Davison sous la dénomination commerciale Ludox,
- 20 - alumine colloïdale sous forme de solution aqueuse à 5% commercialisée par la société DGTec.

Solvants

- isopropanol,
- 25 - butylglycol,
- eau déminéralisée.

Huile de silicone

- 30 - huile méthyl-silicone commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination commerciale « DOW CORNING 200 Fluid », et ayant une viscosité de 300cSt,

- huile méthyl-silicone commercialisée par la société BLUESTAR sous la dénomination commerciale « Rhodorsil 47V50 ».

5 Particules anisotropes

- paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer commercialisées par la société ECKART sous la dénomination STAPA TA Ferricon 200 (paillettes magnétisables),
- 10 - paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Colorona Blackstar blue ou green (paillettes magnétisables),
- paillettes de mica non enrobées commercialisées par la
- 15 société MERCK sous la dénomination Iriodin 119 (paillettes non magnétisables),
- microfibres en acier inoxydable.

Précurseurs sol-gel

- 20 . méthyltriéthoxysilane (MTES) répondant à la formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$,
- . méthyltriméthoxysilane (MTMS) répondant à la formule $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$,
- . tétraéthoxysilane (TEOS) répondant à la formule
- 25 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Acides

- acide formique,
- acide acétique.

Tests

Test de résistance à l'écaillage

5 L'aptitude à résister à l'écaillage de différents revêtements vitreux, de mêmes épaisseurs et appliqués sur des substrats métalliques identiques, est évaluée comme suit.

Ces revêtements sont soumis à une rayure de 10 mm de long, qui est induite par une pointe de diamant calibrée de 50 µm de
10 diamètre, qui est appliquée avec une force augmentant progressivement de 0 à 5 Newtons. Pour cela, on utilise un appareil commercialisé sous la dénomination « *Microscratch tester* » de la société CSM Instruments.

Après formation de la rayure, on détermine sous microscope
15 à partir de quelle force un écaillage du revêtement jusqu'au métal est visible (voir tableau 3 de résultats).

EXEMPLE COMPARATIF 1 :

**Réalisation d'un revêtement vitreux bicouche conformément au
20 procédé de la demande internationale WO2010/123294**

On prépare une première composition sol-gel colorée sous la forme d'un bi-composant comprenant une partie A et une partie B :

- 25 - la partie A comprend une dispersion de silice colloïdale, de l'eau déminéralisée, l'isopropanol, le butylglycol, l'huile de silicone, les charges et les pigments,
- la partie B comporte le précurseur sol-gel (silane)
30 ainsi que l'acide organique.

Ces deux parties A et B peuvent se conserver plus de 6 mois séparément.

Les parties A et B sont ensuite réunies dans un mélangeur à température ambiante (par exemple un réacteur muni d'une

pale pour assurer le brassage, ou un bidon que l'on mettra en rotation à 80 tours/minute sur un tourne-jarres) afin d'initier la réaction d'hydrolyse du silane. Il est ensuite nécessaire de laisser mûrir le mélange pendant au moins 24 heures avant l'application du mélange A+B sur un support, de manière à faire progresser suffisamment les réactions d'hydrolyse/condensation. Sous l'effet de ces réactions on observe une élévation de température jusqu'à 55°C. Ce temps de maturation peut cependant être réduit ou rallongé en fonction de la vitesse de brassage des produits et de la température atteinte ou maintenue pendant le brassage. La durée de vie en pot du mélange est d'au moins 48 heures.

La composition sol-gel colorée indiquée dans le tableau

1 :

Tableau 1

Constituants	Quantités en pourcentage massique (gammes de variation)	Quantités en pourcentage massique (exemple préférentiel)
Silice colloïdale Klebosol à 30%	25-35%	29%
Eau déminéralisée	10-15%	10%
Isopropanol	1-5%	4.5%
Huile silicone 47V50	0,1-1%	1%
Pigment noir FA1220	20-25%	20%
MTES	30-35%	35%
Acide formique	0,5-1%	0.5%

Puis le mélange A+B est filtré sur une grille en acier inoxydable ayant des orifices de 40 microns d'ouverture, avant d'être appliqué au pistolet pneumatique en au moins une couche
5 d'épaisseur 35 microns pour former une sous-couche colorée, sur la surface intérieure d'un support en aluminium sablé, dégraissé, et porté à une température de 55°C.

Puis, on procède on séchage de la sous-couche ainsi formée à 100°C durant 30 minutes, comme enseigné par WO 2010/123294.

10 On procède ensuite à la préparation d'une composition sol-gel incolore, de la même manière que la sous-couche pigmentée décrite ci-dessus, mais en remplaçant les pigments par des paillettes enrobées d'oxyde de fer. Cette composition sol-gel incolore est filtrée sur une grille en acier inoxydable ayant
15 des orifices de 80 µm d'ouverture appliquée au moyen d'un pistolet pneumatique sur la sous-couche, qui est portée à une température de 55°C.

La composition sol-gel incolore est indiquée dans le tableau 2 :

Tableau 2

Constituants	Quantités en pourcentage massique (gammes de variation)	Quantités en pourcentage massique (exemple préférentiel)
Silice colloïdale Ludox à 40%	25-30%	30%
Eau déminéralisée	10-15%	10%
Isopropanol	1-5%	5%
Butylglycol	5-15%	10%
Huile silicone 47V50	0,1-1%	1%
Paillettes Colorona Blackstar OU microfibres inox	0,1-15%	2%
MTES	35-45%	40%
Acide acétique	1-2%	2%

Il s'avère impossible de former un film continu avec la
5 couche de composition sol-gel incolore. En effet, le procédé
tel qu'enseigné par WO 2010-123294 avec une étape de séchage à
au moins 100°C conduit à une densification trop importante de
la sous-couche colorée, qui développe ainsi un caractère
hydrophobe tel qu'on ne peut alors plus former de couche
10 continue avec la composition sol-gel incolore pailletée :
cette dernière se rétracte, lors de son application sur la
sous-couche, sous forme de gouttes isolées.

Par conséquent, si l'on applique les conditions
opératoires du procédé de fabrication d'un revêtement sol-gel
15 tel qu'enseigné par WO 2010/123294, il n'est pas possible de
réaliser un revêtement vitreux bicouche homogène.

EXEMPLE COMPARATIF 2 :**Réalisation d'un film revêtement vitreux monocouche comportant des paillettes sensiblement parallèles au film.**

- 5 On prépare une composition sol-gel incolore sous la forme d'un bi-composant comprenant une partie A et une partie B :
- la partie A comprend une dispersion de silice colloïdale, l'eau déminéralisée, l'isopropanol, le butylglycol, l'huile de silicone ainsi que des
 - 10 paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer,
 - la partie B comporte un précurseur de type sol-gel (silane) ainsi qu'un acide organique.

Ces deux parties A et B peuvent se conserver plus de 6 mois séparément.

- 15 Les parties A et B sont ensuite réunies dans un mélangeur à température ambiante (par exemple un réacteur muni d'une pale pour assurer le brassage, ou un bidon que l'on mettra en rotation à 80 tours/minute sur un tourne-jarres) afin d'initier la réaction d'hydrolyse du silane. Il est ensuite
- 20 nécessaire de laisser mûrir le mélange pendant au moins 24 heures avant l'application du mélange A+B sur un support, de manière à faire progresser suffisamment les réactions d'hydrolyse/condensation. Sous l'effet de ces réactions on observe une élévation de température jusqu'à 55°C. Ce temps de
- 25 maturation peut cependant être réduit ou rallongé en fonction de la vitesse de brassage des produits et de la température atteinte ou maintenue pendant le brassage. La durée de vie en pot du mélange est d'au moins 48 heures.

- 30 La composition sol-gel incolore est la même que celle indiquée dans le tableau 2.

Puis, le mélange est filtré sur une grille en acier inoxydable ayant des orifices de 80 microns d'ouverture avant d'être appliqué par pulvérisation au pistolet pneumatique en au moins un film continu d'épaisseur 20 microns, sur un

support en aluminium sablé, dégraissé, et porté à une température de l'ordre de 60°C pour faciliter l'application.

On procède ensuite à une cuisson du revêtement ainsi formé, à une température comprise de 250°C durant au moins 15 minutes.

L'épaisseur sèche finale du revêtement ainsi obtenu est de 12 µm.

EXEMPLE 1 :

10 **Réalisation d'un film de revêtement monocouche conforme à la présente invention comportant des paillettes essentiellement perpendiculaires au film**

On prépare, de la même manière qu'à l'exemple comparatif 15 2, une composition sol-gel sous forme d'un bicomposant A+B. Cette composition est également appliquée, de la même manière que dans l'exemple comparatif 2, sur un support en aluminium sablé, dégraissé, et porté à une température de 60°C.

En revanche, immédiatement après l'application par 20 pulvérisation de la composition sol-gel (mais préalablement à la cuisson), on applique un champ magnétique de 70 mT au moyen d'un aimant permanent disposé sous le substrat. Sous l'action du champ magnétique, les paillettes de mica, grâce à leur enrobage d'oxyde de fer magnétique, s'orientent selon les 25 lignes de champ, c'est à dire au droit de l'aimant sensiblement perpendiculairement au film.

On procède ensuite à une cuisson du revêtement à 250°C durant au moins 15 minutes minimum.

L'épaisseur sèche finale du revêtement ainsi formé est de 30 12 microns.

EXEMPLE COMPARATIF 3 :**Réalisation d'un film de revêtement vitreux bicouche comportant des paillettes sensiblement parallèles au film.**

5 On prépare une composition sol-gel colorée sous forme d'un bi-composant comprenant une partie A et une partie B :

- la partie A comprend une dispersion de silice colloïdale, de l'eau déminéralisée, l'isopropanol, le butylglycol, l'huile de silicone, les charges et les pigments,
- 10 - la partie B comporte un précurseur sol-gel (silane), ainsi que l'acide organique.

Ces deux parties A et B peuvent se conserver plus de 6 mois séparément.

15 Les parties A et B sont ensuite réunies dans un mélangeur à température ambiante (par exemple un réacteur muni d'une pale pour assurer le brassage, ou un bidon que l'on mettra en rotation à 80 tours/minute sur un tourne-jarres) afin d'initier la réaction d'hydrolyse du silane. Il est ensuite
20 nécessaire de laisser mûrir le mélange pendant au moins 24 heures avant l'application du mélange A+B sur un support, de manière à faire progresser suffisamment les réactions d'hydrolyse/condensation. Sous l'effet de ces réactions on observe une élévation de température jusqu'à 55°C. Ce temps de
25 maturation peut cependant être réduit ou rallongé en fonction de la vitesse de brassage des produits et de la température atteinte ou maintenue pendant le brassage. La durée de vie en pot du mélange est d'au moins 48 heures.

30 La composition sol-gel colorée est la même que celle indiquée dans le tableau 1.

Puis le mélange est filtré sur une grille en acier inoxydable ayant des orifices de 40 microns d'ouverture avant d'être appliqué au pistolet pneumatique en au moins une couche d'épaisseur 55 microns, sur la surface intérieure d'un support

en aluminium sablé, dégraissé, et porté à une température de 55°C pour faciliter l'application du mélange sur le substrat.

Puis, une composition sol-gel incolore contenant des paillettes de mica enrobées est préparée de la même manière que dans l'exemple comparatif 2, puis appliquée par pulvérisation au pistolet sur la sous-couche pigmentée pour former une couche de finition sous forme de film.

On procède ensuite à une cuisson de l'ensemble à une température comprise à 250°C durant au moins 15 minutes minimum.

La composition sol-gel incolore est la même que celle indiquée dans le tableau 2.

L'épaisseur sèche finale du revêtement ainsi formé est de 45 microns.

Les observations de ce revêtement au Microscope Electronique à Balayage (MEB) correspondent aux images MEB représentées à la figure 5, qui montrent que les paillettes contenues dans le film de revêtement sont en grande majorité essentiellement parallèles au film, c'est-à-dire présentant un angle par rapport au substrat inférieur à 20°.

EXEMPLE 2 :

Réalisation d'un film de revêtement bicouche conforme à la présente invention comportant des paillettes essentiellement perpendiculaires au film

On prépare, de manière similaire à l'exemple comparatif 3, une composition sol-gel colorée et une composition sol-gel incolore contenant des paillettes de mica enrobées. Ces compositions sont appliquées successivement sur un support en aluminium sablé, dégraissé, et porté à une température de 55°C, également de la même manière que dans l'exemple comparatif 3.

En revanche, immédiatement après l'application par pulvérisation de la composition sol-gel incolore (mais préalablement à la cuisson), on applique un champ magnétique de 70 Mt au moyen d'un aimant permanent disposé sous le substrat. Sous l'action du champ magnétique, les paillettes de mica, grâce à leur enrobage d'oxyde de fer magnétique, s'orientent selon les lignes de champ, c'est à dire au droit de l'aimant sensiblement verticalement.

On procède ensuite à une cuisson du revêtement à 280°C durant au moins 15 minutes.

Les observations de ce revêtement au Microscope Electronique à Balayage (MEB) correspondent aux images MEB représentées à la figure 4, qui montrent que la majorité des paillettes tend à s'orienter perpendiculairement au film de revêtement formé, c'est-à-dire qu'une majorité d'entre elles présentent un angle d'inclinaison par rapport au substrat compris entre 45 et 90°.

EXEMPLE COMPARATIF 4 :

Réalisation d'un film de revêtement vitreux bicouche comportant des microfibres sensiblement parallèles au film.

5 Cet exemple ne se différencie de l'exemple comparatif 3 que par les particules dans la couche de finition : on utilise à la place des paillettes enrobées des microfibres d'acier inoxydable.

10 L'épaisseur sèche finale du revêtement ainsi formé est également de 45 microns.

EXEMPLE 3 :

15 **Réalisation d'un film de revêtement bicouche conforme à la présente invention comportant des paillettes essentiellement perpendiculaires au film**

20 Cet exemple ne se différencie de l'exemple 2 que par la forme des particules dans la couche de finition : on utilise à la place des paillettes enrobées des microfibres d'acier inoxydable.

EXEMPLE 4 :

Evaluation de la résistance à l'écaillage

25 On évalue l'aptitude à résister à l'écaillage des revêtements vitreux réalisés dans les exemples 1 à 3 et les exemples comparatifs 1 à 4 conformément au test indiqué précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

30

Tableau 3

	Epaisseur du revêtement (en μm)	Délamination au métal (en N)
Exemple comparatif 1 (procédé selon WO2010-123294)	NA	Non mesurable étant donné la discontinuité du film
Exemple comparatif 2 (monocouche et paillettes non orientées)	12	1,31 +/- 0,09
Exemple 1 (monocouche et paillettes orientées)	12	1,57 +/- 0,10
Exemple comparatif 3 (bicouche et paillettes non orientées)	45	3,91 +/- 0,17
Exemple 2 (Bicouche et paillettes orientées)	45	4,56 +/- 0,19
Exemple comparatif 4 (bicouche et microfibres non orientées)	45	3,98 +/- 0,16
Exemple 3 (bicouche et microfibres orientées)	45	4,49 +/- 0,14

5 La comparaison de l'exemple 1 avec l'exemple comparatif 2 (cas d'un revêtement monocouche) montre clairement que la force à appliquer lors du test pour obtenir une délamination au métal est plus importante lorsque les particules sont orientées perpendiculairement au revêtement, que dans le cas contraire, ce qui signifie que la résistance à l'écaillage est
10 meilleure lorsque le revêtement comporte des particules orientées.

La comparaison de l'exemple 2 et de l'exemple comparatif 3 conduit aux mêmes conclusions pour un revêtement bicouche.

Enfin, la comparaison de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 4 montre enfin que des conclusions similaires s'appliquent également lorsque l'on utilise des particules anisotropes de forme différente (fibres au lieu de
5 plaquettes).

REVENDICATIONS

1. Revêtement vitreux (3) caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche (31) se présentant sous forme
5 d'un film continu d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et dans laquelle sont dispersées des particules (32) de forme anisotrope, ladite couche comprenant au moins une zone (311) dans laquelle lesdites particules sont essentiellement
10 perpendiculaires à la couche se présentant sous forme de film.

2. Revêtement selon la revendication 1, dans lequel lesdites particules (32) comprennent des particules aptes à être orientées (321) par un moyen mécanique ou physique.
15

3. Revêtement selon la revendication 1 ou 2, dans lequel en ce que lesdites particules aptes à être orientées sont des particules magnétisables.

20 4. Revêtement selon la revendication 3, dans lequel lesdites particules magnétisables comprennent au moins un métal ferromagnétique.

5. Revêtement selon la revendication 3 ou 4, dans lequel
25 ladite couche de revêtement vitreux comporte en outre des particules non magnétisables.

6. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les particules magnétisables, et le cas
30 échéant les particules non magnétisables, présentent une structure cœur-enveloppe.

7. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel les particules magnétisables ont une

structure cœur-enveloppe, dans laquelle le métal ferromagnétique est dans le cœur et/ou dans l'enveloppe desdites particules.

5 8. Revêtement selon la revendication 7, dans lequel les particules magnétisables sont des paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer Fe_2O_3 .

10 9. Revêtement selon la revendication 7, dans lequel les particules magnétisables sont des paillettes dont le cœur est en un matériau plastique et l'enveloppe est en oxyde de fer Fe_2O_3 , ou des paillettes ou des fibres dont le cœur est en métal ferromagnétique et l'enveloppe est en un matériau plastique ou en un matériau sol-gel.

15

 10. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans lequel les particules magnétisables sont des fibres d'acier inoxydable ferritique.

20 11. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6 à 10 lorsqu'elles dépendent de la revendication 5, dans lequel les particules non magnétisables sont choisies dans le groupe comprenant des paillettes de mica, et des paillettes de mica ou de silice enrobées de dioxyde de titane.

25

 12. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ledit revêtement étant essentiellement transparent et comportant en outre, adjacente à la zone (311), au moins une zone (312) dans laquelle les particules sont disposées de
30 manière essentiellement parallèle à la couche se présentant sous forme de film.

 13. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ledit revêtement étant essentiellement transparent et

comportant en outre, adjacente à la zone (311), au moins une zone (312) dans laquelle les particules sont disposées de manière aléatoire dans la couche se présentant sous forme de film.

5

14. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, ledit revêtement étant une couche de finition (31).

15. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant :

- une sous-couche (30) destinée à être disposée sur un support (2), et

- au moins une couche de finition (31) recouvrant ladite sous-couche et destinée à être en contact avec l'environnement extérieur, ladite couche de finition se présentant sous forme d'un film continu d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique dans laquelle sont dispersées lesdites particules anisotropes.

16. Revêtement selon la revendication 15, dans lequel ladite sous-couche (30) se présente également sous forme d'un film continu d'un matériau sol-gel, le matériau sol-gel comprenant de préférence une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique.

25

17. Revêtement selon la revendication 15, dans lequel ladite sous-couche (30) est une base dure continue ou discontinue, ladite base dure étant en émail, en céramique ou en métal.

30

18. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le polyalcoxylate métallique de la couche de finition, et le cas échéant de la sous-couche, est un polyalcoxysilane.

19. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel le film de matériau sol-gel de la couche de finition, et le cas échéant de la sous-couche, comprend en outre au moins 5% en poids par rapport au poids total du revêtement d'au moins un oxyde métallique colloïdal dispersé dans ladite matrice, ledit oxyde étant de préférence choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de vanadium et l'oxyde de zirconium.

20. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel le matériau sol-gel constitutif dudit revêtement vitreux (3) comprend en outre au moins une huile de silicone.

21. Revêtement selon la revendication 20, dans lequel l'huile de silicone est choisie parmi les huiles méthyl-phényl silicones, les huiles méthyl silicones et les huiles de silicone hydroxylées.

22. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel ledit revêtement vitreux (3) comprend au moins un pigment choisi parmi les pigments thermostables, les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges.

23. Article (1) caractérisé en ce qu'il comprend un support (2) présentant deux faces opposées (21, 22), dont l'une (21) au moins est recouverte d'un revêtement tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

24. Article selon la revendication 23, caractérisé en ce que le support (2) est réalisé en un matériau choisi parmi les

métaux, le bois, le verre, les céramiques et les matières plastiques.

5 25. Article selon la revendication 24, caractérisé en ce que le support est un support métallique en aluminium anodisé ou non, ou en aluminium poli, brossé ou microbillé, ou en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte, ou en cuivre martelé ou poli.

10 26. Article selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, qui est un article culinaire, ou une semelle de fer à repasser, ou des plaques de fers à lisser, ou encore un capot d'un appareil ménager.

15 27. Procédé de fabrication d'un revêtement vitreux (3) sur un support (2) dans lequel sont dispersées des particules anisotropes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'orientation desdites particules anisotropes par un moyen physique ou mécanique dans au moins une zone (311) dudit
20 revêtement vitreux.

28. Procédé selon la revendication 27, comprenant les étapes suivantes :

a) la fourniture du support ;

25 b) une étape de préparation d'une composition hybride comprenant au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique et des particules de forme anisotrope ;

c) l'hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, suivie d'une
30 réaction de condensation pour obtenir une composition sol-gel SG ;

d) le maintien du support à une température inférieure ou égale à 100°C puis l'application, directement ou

indirectement sur tout ou partie du support, d'au moins une couche (31) de composition sol-gel SG ;

e) l'orientation desdites particules anisotropes par un moyen physique ou mécanique dans au moins une zone (311) de ladite couche de composition SG ; puis

f) la cuisson.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que lesdites particules de forme anisotrope sont des particules magnétisables, et

en ce que l'étape e) d'orientation desdites particules magnétisables est une étape d'aimantation par application d'un champ magnétique, ladite aimantation e) étant réalisée soit au cours de l'application d) de la composition sol-gel SG sur le support, soit postérieurement à ladite étape d'application d) et préalablement à l'étape f) de cuisson.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'on réalise une composition sol-gel SG essentiellement exempte de pigments opaques, de manière à ce que la couche (31) de composition SG soit essentiellement transparente, et

en ce que l'aimantation e) comprend l'application d'un champ magnétique dans au moins une zone (311) spécifique de la couche de composition SG, la ou les zones (312) immédiatement adjacentes à ladite zone spécifique n'étant pas soumise(s) à l'effet du champ magnétique ou soumise(s) à l'effet de lignes de champ sensiblement parallèles à la couche se présentant sous forme de film, de manière à former un motif tridimensionnel.

30

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisé en ce qu'il comporte en outre, préalablement à l'application d) de la couche de composition SG (31), la réalisation b30) d'au moins une sous-couche (30) disposée

entre le support (2) et la ladite couche (31).

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce la sous-couche est une sous-couche pigmentée obtenue par

- 5 • préparation d'une composition colorée comprenant au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique et au moins un pigment choisi parmi les pigments thermostables, les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs
10 mélanges ; puis
- hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, et condensation pour obtenir une composition sol-gel colorée SGO ; et
- 15 • application, directement sur tout ou partie de du support présentant une température inférieure à 100°C, de la composition sol-gel colorée pour former la sous-couche pigmentée (31).

20 33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, après l'application de la composition sol-gel colorée, un séchage à une température inférieure ou égale à 100°C

25 34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 33, caractérisé en ce que la cuisson f) est réalisée à une température comprise entre 200°C et 350°C.

30 35. Utilisation d'un revêtement vitreux tel que défini selon la revendication 1 pour la fabrication d'un article culinaire.

1/4

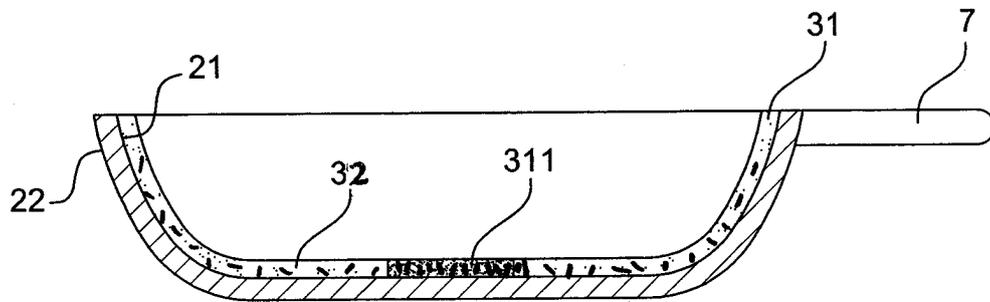


Fig. 1

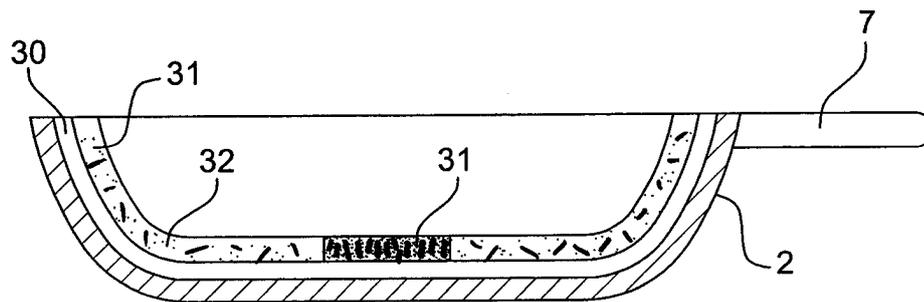


Fig. 2

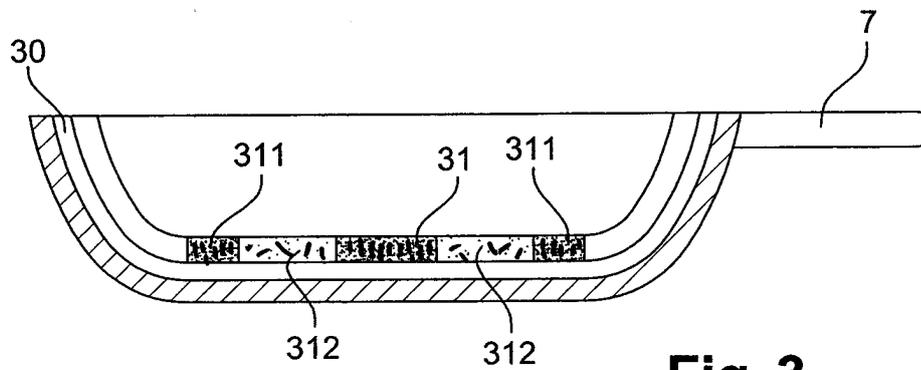
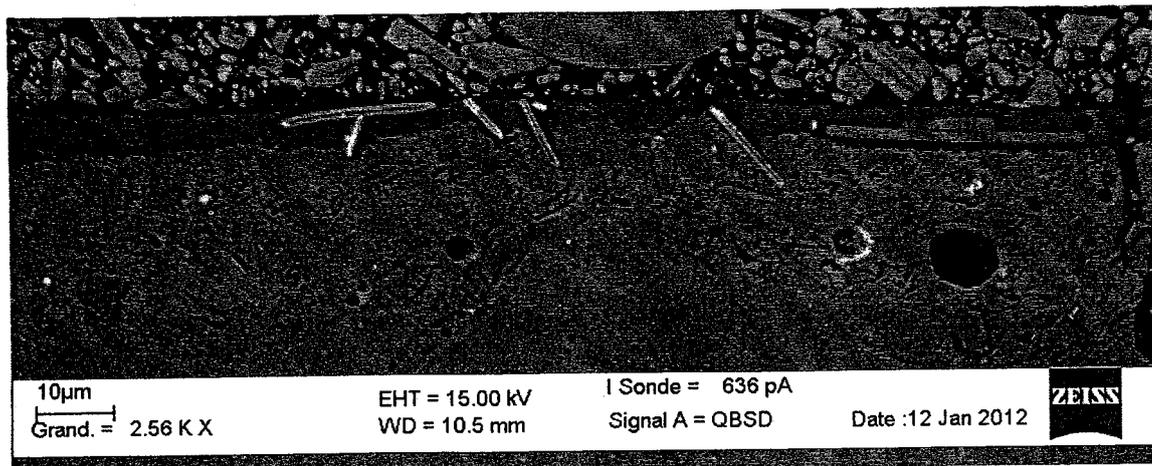
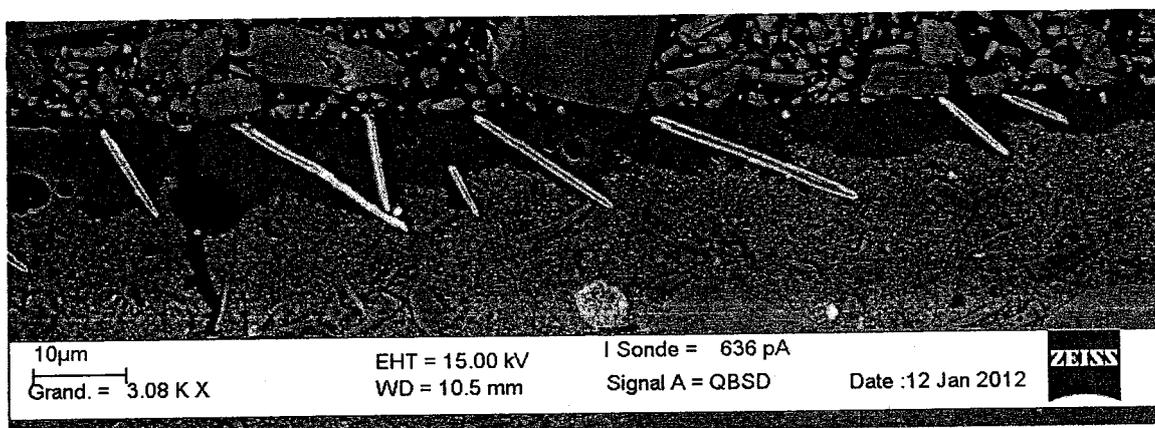


Fig. 3

2/4



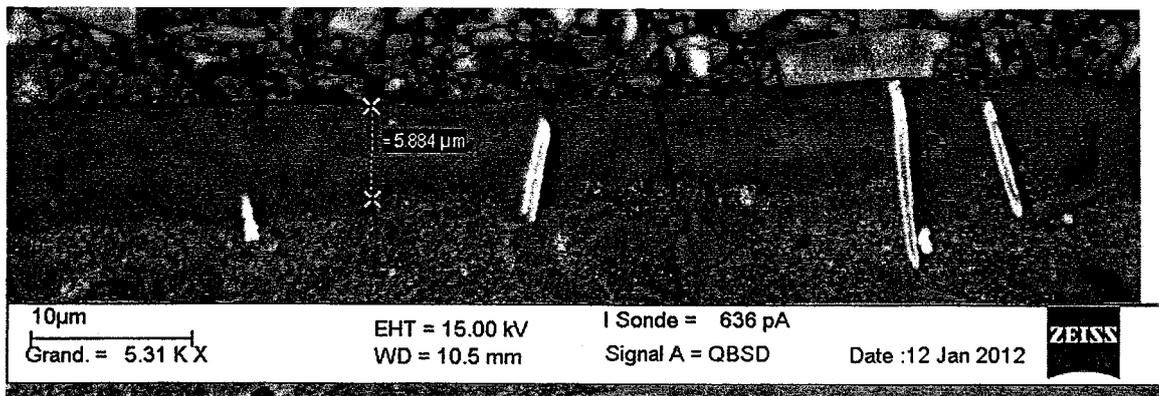
4A



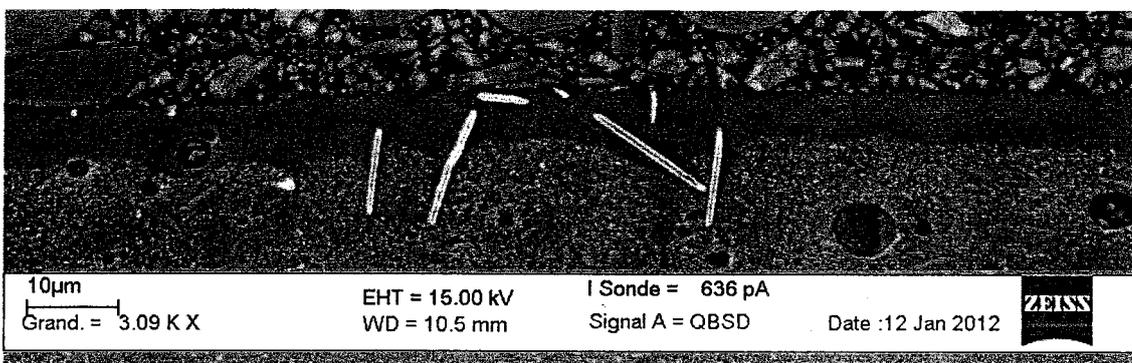
4B

figure 4

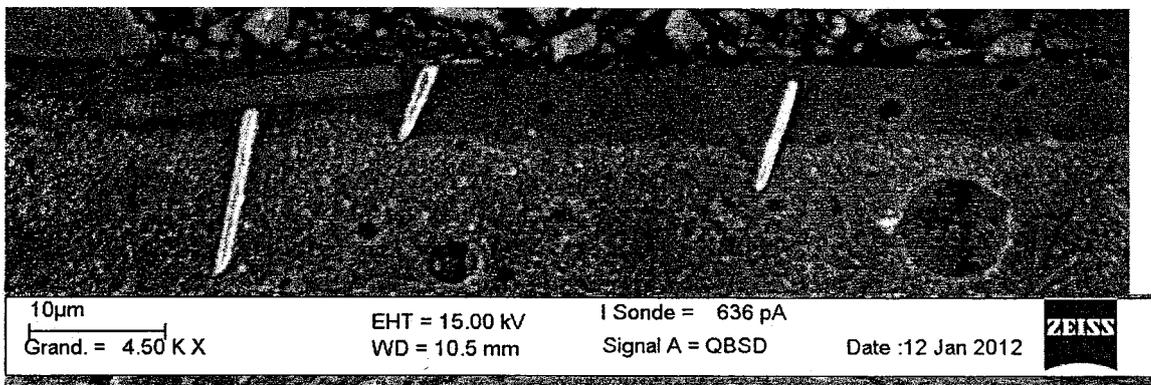
3/4



4c



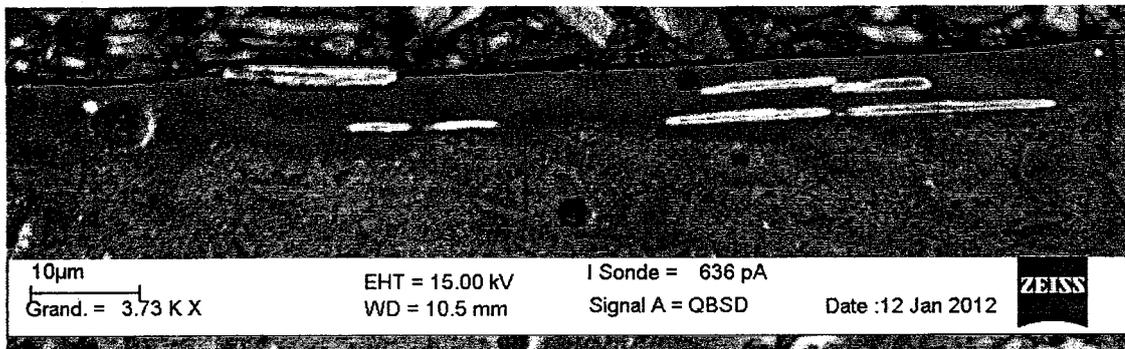
4d



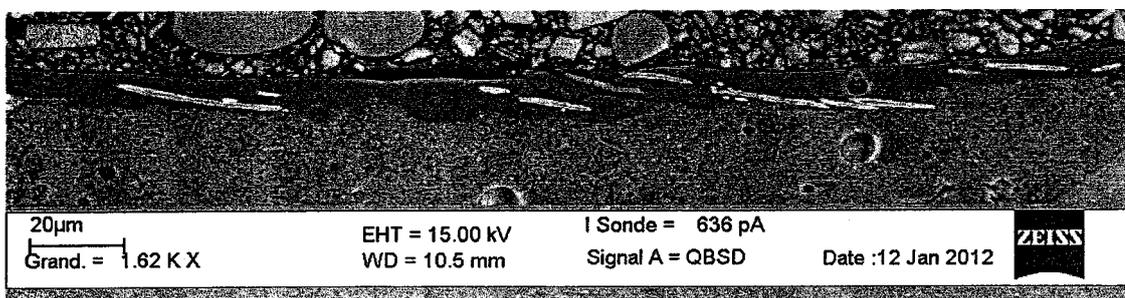
4e

figure 4 (suite)

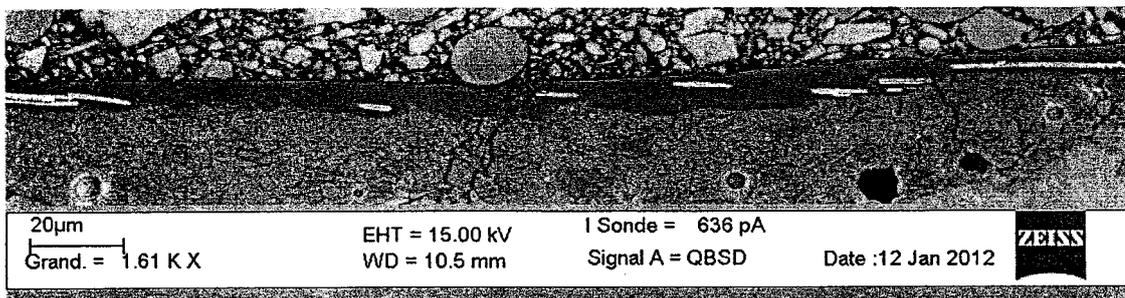
4/4



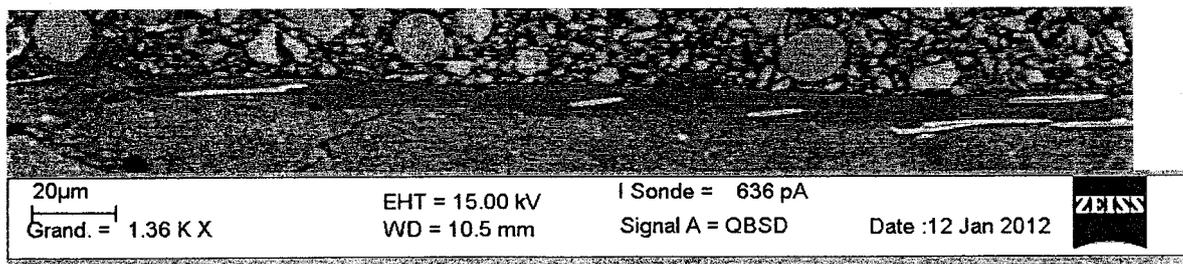
SA



SB



SC



SD

figure 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 763304
FR 1200226

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2010/181322 A1 (PERILLON JEAN-LUC [FR] ET AL) 22 juillet 2010 (2010-07-22) * revendications 1,3,4,7,9-11,13,15,16,20,23-25,29,33-47 * * alinéa [0008] - alinéa [0112] * * exemples * -----	1-5, 10-27, 31,34,35	B32B5/08 B32B5/16 B32B5/14 A47J36/04
X	US 2011/174826 A1 (LE BRIS STEPHANIE [FR] ET AL) 21 juillet 2011 (2011-07-21) * revendications 1, 7-22 * * alinéa [0029] - alinéa [0163] * * exemples * -----	1-5, 10-27, 31,34,35	
X	US 2011/308989 A1 (BERRUX AURELIEN [FR] ET AL) 22 décembre 2011 (2011-12-22) * abrégé * * alinéa [0001] * * alinéa [0063] - alinéa [0066] * * alinéa [0023] - alinéa [0024] * * figures * -----	1-5, 11-15, 17-19, 22-26,35	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B32B B05D A47J C09D
X	US 2011/189546 A1 (IKEDA HIROAKI [JP]) 4 août 2011 (2011-08-04) * revendications 1,6-11,21-26 * * alinéa [0029] - alinéa [0115] * * exemples * -----	1-5, 10-26,35	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2012		Hammond, Andrew	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1200226 FA 763304**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010181322 A1	22-07-2010	CN 101663368 A	03-03-2010
		EP 2139964 A2	06-01-2010
		FR 2915205 A1	24-10-2008
		JP 2010525095 A	22-07-2010
		KR 20100016632 A	12-02-2010
		US 2010181322 A1	22-07-2010
		WO 2008142327 A2	27-11-2008

US 2011174826 A1	21-07-2011	CN 102066011 A	18-05-2011
		EP 2334445 A2	22-06-2011
		FR 2937235 A1	23-04-2010
		US 2011174826 A1	21-07-2011
		WO 2010043827 A2	22-04-2010

US 2011308989 A1	22-12-2011	CN 102264945 A	30-11-2011
		EP 2206801 A1	14-07-2010
		US 2011308989 A1	22-12-2011
		WO 2010073123 A2	01-07-2010

US 2011189546 A1	04-08-2011	CN 102177604 A	07-09-2011
		JP 4766348 B2	07-09-2011
		JP 2010092820 A	22-04-2010
		KR 20110053275 A	19-05-2011
		US 2011189546 A1	04-08-2011
		WO 2010041556 A1	15-04-2010
