

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 janvier 2013 (31.01.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2013/014393 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
B05D 5/02 (2006.01) A47J 27/00 (2006.01)  
B05D 5/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/051767
- (22) Date de dépôt international :  
25 juillet 2012 (25.07.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1156733 25 juillet 2011 (25.07.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SEB SA  
[FR/FR]; Les 4M, Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully  
(FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PER-  
ILLON, Jean-Luc [FR/FR]; 22 Chemin des Fayettees, F-  
26130 Saint Paul Trois Chateaux (FR). LE BRIS, Stépha-  
nie [FR/FR]; 31, rue Jean-Pierre Veyrat, F-73000 Chambé-  
ry (FR).
- (74) Mandataire : LAUDE-DUVAL, Emmanuelle; Nova-  
graaaf Technologies, 122 rue Edouard Vaillant, F-92593  
Levallois-Perret (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : HEATING ARTICLE COMPRISING A MICROSTRUCTURED HEAT-STABLE COATING AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH AN ARTICLE.

(54) Titre : ARTICLE CHAUFFANT COMPRENANT UN REVÊTEMENT THERMOSTABLE MICROSTRUCTURÉ ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE.

(57) Abstract : The present invention concerns a heating article (1) comprising a substrate (10) having two opposite surfaces (101, 102), a heat-stable coating (11) comprising at least one base layer (111) comprising at least one heat-stable binder, said base layer being arranged on one of the surfaces of the substrate, and one microstructured surface layer (112) comprising a heat-stable binder of the same chemical nature as that of the base layer. The microstructured layer (112) partly or fully covers the base layer (111) and is sintered integrally to it. According to the invention, the microstructured surface layer (110) has a relief with patterns comprised of local variations in its surface level, said relief having a regularity in average pitch  $A_r$  with a variation  $SA_r$  which is not more than 10% higher or lower than the value of said average pitch  $A_r$ . The present invention also concerns a method of manufacturing such an article.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un article chauffant (1) comprenant un substrat (10) présentant deux faces opposées (101, 102), un revêtement thermostable (11) comprenant au moins une couche de base (111) comportant au moins un liant thermostable, ladite couche de base étant disposée sur l'une des faces du substrat, et une couche de microstructuration superficielle (112) comprenant un liant thermostable de même nature chimique que celui de la couche de base. La couche de microstructuration (112) recouvre en partie ou intégralement la couche de base (111) et est frittée solidairement avec celle-ci. Selon l'invention, la couche de microstructuration superficielle (110) présentant un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de sa surface, ledit relief ayant une régularité de pas moyen  $A_r$  avec une variation  $SA_r$  d'au plus 10% de la valeur dudit pas moyen  $A_r$ , de part et d'autre de cette valeur La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article.

WO 2013/014393 A1

**Article chauffant comprenant un revêtement thermostable  
microstructuré et procédé de fabrication d'un tel article**

La présente invention concerne de manière générale  
5 des articles recouverts d'un revêtement thermostable, et  
plus particulièrement des articles chauffants comprenant  
un revêtement thermostable présentant une  
microstructuration superficielle. La présente invention  
concerne également un procédé de fabrication de tels  
10 articles.

Les articles concernés par la présente invention  
peuvent notamment être des articles culinaires tels que  
des poêles, des casseroles, ou des sauteuses, des grilles  
de barbecue, des semelles, des fers à repasser, ou encore  
15 des plaques de lisseurs de cheveux.

Par article chauffant, on entend, au sens de la  
présente invention, un article qui possède son propre  
système de chauffage, ou qui est chauffé par un système  
extérieur et qui est apte à transmettre l'énergie  
20 calorifique apportée par ce système à un matériau ou  
objet tiers au contact dudit article.

Par microstructuration superficielle, on entend,  
au sens de la présente invention, une couche  
superficielle de rugosité micrométrique.

25 Par rugosité micrométrique, on entend, au sens de  
la présente invention, un relief présentant des motifs  
constitués par des variations locales au niveau de la  
surface de la couche superficielle de l'ordre du micron.

Pour l'utilisateur d'un article culinaire, il est  
30 particulièrement intéressant qu'au cours de la cuisson,  
les aliments accrochent le moins possible, et ce sans  
utiliser de graisses additionnelles, et qu'ensuite le  
nettoyage de l'article utilisé soit le plus facile et  
rapide possible.

35 Actuellement, les revêtements d'articles  
culinaires chauffants, par exemple ceux réalisés à base

de polymères fluorés (notamment à base de PTFE) ou à base de céramique (notamment obtenus par voie sol-gel), sont intrinsèquement anti-adhérents et hydrophobes de par leur nature chimique, comme enseigné notamment dans les brevets français FR 2904206 et FR 2915205. L'angle de contact statique  $\theta$  entre ces revêtements et l'eau est de l'ordre de  $115^\circ$  à température ambiante et diminue lorsque la température des revêtements augmente, ce qui a pour effet qu'à la température de cuisson des aliments, on atteint une valeur d'angle de contact statique faible, de l'ordre de  $60^\circ$ , ce qui n'est pas acceptable.

On comprend donc qu'il y ait un intérêt à développer des revêtements qui soient hydrophobes tant à température ambiante, qu'à des températures plus élevées, et en particulier aux températures d'utilisation de ces articles chauffants (par exemple à la température de cuisson dans le cas d'un article culinaire).

Par ailleurs, il est connu que des propriétés physiques (comme la rugosité) confèrent également à une surface donnée des propriétés d'hydrophobie et d'auto-nettoyage. Ainsi, on peut observer, dans la nature et plus particulièrement sur les feuilles de lotus, un phénomène de super-hydrophobie (également appelé « effet lotus ») lié à la rugosité micrométrique de ces feuilles : ce phénomène se manifeste par un angle de contact statique pouvant atteindre jusqu'à  $160^\circ$ .

L'obtention de telles structures est particulièrement difficile, voire impossible à réaliser sur des revêtements antiadhésifs avec les techniques d'enduction classique (pulvérisation, rouleau, rideau, sérigraphie) pour lesquelles on cherche plutôt un effet nivelant (c'est-à-dire le plus lisse possible). C'est ainsi que, même lorsque l'on structure la surface du substrat sur laquelle le revêtement est déposé, il n'est pas possible de conserver à la surface de ce dernier une surface réellement superhydrophobe.

Plusieurs types de techniques sont connus pour microstructurer la surface d'un article.

Il est par exemple possible d'incorporer dans la composition de revêtement une substance non miscible susceptible d'être suffisamment bien dispersée dans la composition de revêtement, et qui doit être ensuite éliminée par traitement thermique ou chimique. Une telle technique présente cependant l'inconvénient d'être difficile à généraliser et à réaliser en milieu industriel. En effet, le contrôle de la qualité de la dispersion sous forme liquide, puis dans les différentes phases de fabrication (séchage, cuisson, et éventuellement post-traitement), ainsi que le post-traitement lui-même (par exemple par une dissolution sélective d'une charge telle que le carbonate de calcium) sont générateurs de surcoût, lié à la nécessité de postes supplémentaires, masquage de protection, lavages et rinçages pour assurer le fait que le revêtement est de grade alimentaire (c'est-à-dire pouvant être en contact avec des aliments). De plus ces opérations génèrent des effluents qu'il faut également traiter.

Une autre solution est enseignée par le brevet allemand DE 4434425 qui décrit la production de revêtements antiadhésifs sur la surface d'un substrat en métal mou, par exemple en aluminium, spécialement pour les revêtements de casseroles. Le procédé de fabrication de DE 4434425 comprend une étape consistant à rendre rugueuse la surface du substrat, puis une étape consistant à revêtir cette surface rugueuse avec une ou plusieurs couches de matériau dur, par exemple avec des couches de revêtement dur anodisé, puis avec une ou plusieurs couches de matériau antiadhésif à base de résine fluorocarbonée tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le copolymère de TFE-hexafluoropropylène (FEP) ou le copolymère de TFE-éthylène (ETFE). La rugosité de surface peut notamment être obtenue par projection

thermique ou par traitement de conversion. Or, ce sont des techniques qui n'autorisent qu'une maîtrise partielle des paramètres moyens définissant la rugosité de surface obtenue, cette dernière n'étant par conséquent pas  
5 localement contrôlée. Ainsi, l'anti-adhésivité du revêtement obtenu n'est non seulement pas totalement satisfaisante, mais elle n'est pas non plus rigoureusement constante sur toute la surface dudit revêtement. En particulier, comme il est difficile  
10 d'assurer une répartition homogène, on obtient assez facilement une distribution des rugosités très large qui génère des variations importantes d'angles de contact.

Une autre solution est enseignée par la demande de brevet US 2005/170098 qui décrit un substrat notamment en  
15 verre, en céramique ou en métal, présentant au moins une surface autonettoyante comprenant une couche de revêtement ayant une structure de surface micro-rugueuse, qui est au moins en partie hydrophobe. Cette couche micro-rugueuse est obtenue par application d'un mélange  
20 contenant une fritte de verre et des particules de structuration ayant un diamètre moyen de l'ordre de 1,1 à 50  $\mu\text{m}$ , et de préférence compris entre 0,2 et 20  $\mu\text{m}$ . L'application de la couche micro-rugueuse est suivie d'une cuisson classique conduisant à la fusion de la  
25 fritte de verre. Cette technique de microstructuration n'autorise qu'une maîtrise partielle des paramètres moyens définissant la microrugosité de surface obtenue, cette dernière n'étant pas, par conséquent, localement contrôlée.

30 Une autre solution est encore enseignée par la demande de brevet européen EP 2308607, qui décrit un revêtement antiadhésif multicouche comprenant une première couche microstructurée, sur laquelle est déposée une deuxième couche submicrostructurée se présentant sous  
35 forme de particules de résine fluorocarbonée (par exemple le PTFE, le PFA et le FEP), qui peuvent notamment

présenter un diamètre compris entre 50 et 300 nm. La première couche qui peut comporter des particules minérales, par exemple des particules de SiC ou PPSO<sub>2</sub> ou encore d'alumine, et la deuxième couche peut comporter, 5 outre les particules fluorées dispersées, des whiskers (notamment à base de titanate de potassium. Les deux couches du revêtement antiadhésif sont déposées par pulvérisation à la flamme. Elles peuvent être formées sur une surface du substrat préalablement macrostructurée, 10 notamment par sablage. EP 2308607 enseigne donc un revêtement antiadhésif présentant une double structuration (voir même triple si le support est sablé), dont la rugosité des couches de surface est avantageusement comprise entre 2 et 50 µm pour la 15 première couche, et entre 0,1 et 5 µm pour la couche microstructurée superficielle, c'est-à-dire de l'ordre du micron. En ce qui concerne la première couche microstructurée, la distance entre deux motifs du relief (créé par les particules minérales de SiC ou PPSO<sub>2</sub>), il 20 est compris entre 30 et 50 µm mais peut aller jusqu'à 100 µm, ce qui est la traduction d'une variation d'amplitude par rapport à la distance moyenne très supérieure à 10%.

Une autre solution est encore enseignée par la demande de internationale WO 2010/136848 qui décrit un 25 procédé de fabrication de revêtements poreux avec une structure contrôlée de taille microscopique ou nanométrique, utilisant une méthode d'impression de type jet d'encre. Le revêtement a une épaisseur comprise entre 10 nm et 10 mm et sa porosité est créée de manière à ce 30 que la distribution de la taille des pores soit anisotrope. Toutefois, le procédé de WO 2010/136848 est complexe et coûteux à mettre en œuvre, car il nécessite de passer par une étape intermédiaire de réalisation d'une couche temporaire de particules pour la création de 35 la microporosité, couche temporaire qu'il faut ensuite éliminer. En outre, WO 2010/136848 ne concerne ni un

article chauffant, ni *a fortiori* un article culinaire qui subissent typiquement des contraintes thermiques.

Il est également possible de réaliser une microstructuration de surface par lithographie [Langmuir, 5 2000, 16, 7777-7782, Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, D. Öner and T.J. McCarthy]. Toutefois, il s'agit d'un procédé qui structure une surface de façon non directe, ce qui implique d'utiliser un masque pour le transfert du motif, 10 et de réaliser un traitement chimique postérieur pour rendre la surface hydrophobe. La surface ainsi microstructurée, qui est en silicone, est revêtue d'une couche superficielle de nature chimique différente (par exemple à base de siloxane ou de résine fluorocarbonée), 15 qui présente l'inconvénient d'être peu durable à l'usage. En l'occurrence, cette couche superficielle est susceptible de se dégrader par abrasion, entraînant une diminution, voire même une perte de l'effet anti-adhésif. Par ailleurs, on observe un autre inconvénient qui est 20 celui d'un faible lien entre les deux couches : de ce fait la couche microstructurée peut être facilement enlevée si la surface revêtue est manipulée comme par exemple lors de contacts répétés lors de la cuisson des aliments. Pour résoudre les inconvénients de l'art 25 antérieur, la demanderesse a découvert qu'il était possible de structurer de manière directe (c'est-à-dire sans transfert de motif, par exemple via un masque) et précise un revêtement hydrophobe destiné à recouvrir un article chauffant, sans post-traitement ultérieur.

30 Pour cela, la Demanderesse a mis au point un procédé de fabrication d'un article chauffant, comprenant une étape de structuration de surface utilisant l'impression jet d'encre. Il s'agit d'une technique qui consiste à projeter des gouttelettes d'encre depuis une petite 35 ouverture jusqu'à des positions parfaitement déterminées sur un support, de manière à créer une image.

L'impression à jet d'encre est la seule technique d'impression connue actuellement qui soit sans contact.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un article chauffant comprenant :

- 5           - un substrat présentant deux faces opposées,
- un revêtement thermostable comprenant :
  - au moins une couche de base comportant au moins un liant thermostable, ladite couche de base étant disposée sur l'une des faces du substrat, et
  - 10           - une couche de microstructuration superficielle comprenant un liant thermostable de même nature chimique que celui de la couche de base, ladite couche de microstructuration recouvrant en partie ou intégralement ladite couche de base et étant frittée solidairement avec
  - 15           celle-ci, ladite couche de microstructuration superficielle présentant un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de sa surface, ledit relief ayant une régularité de pas moyen  $A_r$  avec une variation  $S A_r$  d'au plus 10% (et de préférence
  - 20           d'au plus 3%) de la valeur dudit pas moyen  $A_r$ , de part et d'autre de cette valeur  $A_r$ .

Par revêtement thermostable, on entend, au sens de la présente invention, un revêtement dont les propriétés mécaniques et physico-chimiques n'évoluent pas de manière

25           significative en fonction de la température d'utilisation de l'article (qui peut être par exemple de 50°C à 300°C dans le cas d'un article culinaire).

Les liants thermostables des couches de base et de structuration doivent être de même nature chimique ou de

30           nature chimique équivalente, aptes à se lier entre eux par des liaisons covalentes, des liaisons van der Waals ou ioniques. Il peut s'agir par exemple de matériaux polymériques de même classe chimique ou présentant des paramètres de solubilité voisins, ou encore de matériaux

35           inorganiques ou hybrides.

Par exemple, si le liant thermostable de la couche

de base est une résine fluorocarbonée, celui de la couche de microstructuration qui recouvre la couche de base est dans ce cas également une résine fluorocarbonée. De même, si le liant thermostable de la couche de base est un matériau sol-gel, il en sera de même pour le liant de la couche de microstructuration.

Par régularité de pas moyen  $A_r$  du relief ou revêtement, on entend, au sens de la présente invention la moyenne arithmétique, sur la surface d'évaluation, de la distance entre deux motifs du relief, comme illustré sur la figure 3 ci-après.

La valeur très faible de la variation  $S_a r$  (inférieure à 10% du pas moyen  $A_r$ ) traduit une grande homogénéité dans le positionnement des motifs, rendue possible par l'utilisation d'une technique d'impression à jet d'encre. Cette homogénéité dans le positionnement des motifs confère au revêtement thermostable de l'article selon l'invention une hydrophobie de nature physique, qui est combinée avec l'hydrophobie intrinsèque du revêtement d'origine chimique (conférée par les liants thermostables des couches de base et de structuration). L'hydrophobie de nature physique a pour effet que l'eau ne peut plus parvenir jusque dans les interstices de la surface du revêtement. Cela a pour conséquence que les points de contact entre l'eau et la surface du revêtement sont diminués de façon considérable, de sorte que l'angle de contact statique entre le revêtement et l'eau est supérieur à celui que l'on mesurerait avec une surface d'un revêtement de même nature, mais qui n'aurait pas été structuré par impression à jet d'encre conformément à la présente invention.

De manière avantageuse, le relief du revêtement thermostable de l'invention présente une profondeur de rugosité moyenne  $R_a$  dont la variation  $S R_a$  est d'au plus 10% de la valeur de ladite profondeur de rugosité moyenne  $R_a$ , de part et d'autre de cette valeur  $R_a$ .

Par profondeur de rugosité moyenne  $R_a$ , on entend, au sens de la présente invention, la hauteur du motif par rapport au niveau le plus bas du relief, comme illustré sur la figure 3.

5           Avantageusement, le pas moyen  $A_r$  du relief est compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ , et la profondeur de rugosité moyenne  $R_a$  du relief est comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ , et de préférence de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs de paramètres de rugosité correspondent à une surface  
10           superhydrophobe.

On peut envisager différents types d'articles conformes à l'invention, de différentes forme et réalisés dans différents matériaux.

15           Ainsi, le substrat peut être en un matériau choisi parmi les métaux, le verre, les céramiques et les matières plastiques.

A titre de substrats métalliques utilisables dans le procédé selon l'invention, on peut avantageusement citer les substrats en aluminium ou en alliage  
20           d'aluminium anodisé ou non, ou en aluminium poli, brossé ou microbillé, sablé, traité chimiquement ou en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte de fer ou d'aluminium, en titane ou en cuivre martelé ou poli.

L'article chauffant selon l'invention peut  
25           notamment être un article culinaire, et en particulier un article culinaire dont une des faces opposées est une face intérieure concave destinée à être disposée du côté d'aliments susceptibles d'être introduits dans ledit article, et une seconde desdites faces opposées est une  
30           face extérieure convexe destinée à être disposée vers une source de chaleur.

A titre d'exemples non limitatifs d'articles culinaires conformes à la présente invention, on citera  
35           notamment des articles culinaires tels que les casseroles et les pôles, les woks et les sauteuses, les faits-touts et les marmites, les crêpières, les grills, les moules et

plaques pour la pâtisserie, les plaques et grilles de barbecue, les bols de préparation.

On peut également envisager d'autres types de substrats qui ne sont pas limités au seul domaine culinaire. Ainsi, on peut également envisager à titre  
5 d'articles chauffants conformes à l'invention des articles électroménagers tels que des fers à repasser, des fers à friser, des lisseurs à cheveux etc., des pots isothermes (pour cafetières par exemple), des bouilloires  
10 ou des bols mixeurs.

Selon un premier mode de réalisation de l'article selon l'invention, le liant thermostable de la couche de base et celui de la couche de microstructuration comprennent, chacun une résine fluorocarbonée ou un  
15 mélange de résines fluorocarbonées, seule ou en mélange avec d'autres résines thermostables.

Selon une première variante de ce mode de réalisation, la couche de microstructuration se présente sous forme de composés fluorocarbonés constituant le  
20 relief du revêtement thermostable, lesdits composés fluorocarbonés étant frittés solidairement avec la couche de base.

Selon une deuxième variante de ce mode de réalisation, la couche de microstructuration comporte en  
25 outre des microparticules présentant chacune une taille comprises entre 5  $\mu\text{m}$  et 10 $\mu\text{m}$  et étant constituées d'un matériau ayant une température de fusion supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion des liants thermostables de la couche de base et de la couche de  
30 microstructuration, les microparticules étant régulièrement disposées sur la couche de base et recouvertes par un film continu du liant thermostable de la couche de microstructuration, les microparticules créant des variations locales du niveau de surface dudit  
35 film qui a une épaisseur comprise entre 500 nm et 3  $\mu\text{m}$ .

Selon une particularité de cette deuxième variante

de réalisation, les microparticules présentent avantageusement une dureté supérieure à 5 sur l'échelle de Mohs, ce qui confère un revêtement thermostable de l'article chauffant une résistance à la rayure accrue.

5 A titre de microparticules utilisables dans le cadre de cette deuxième variante de réalisation, on peut notamment citer les microparticules d'oxyde d'aluminium, de silice ou de zirconium.

10 Selon un deuxième mode de réalisation de l'article, le liant thermostable de la couche de base et celui de la couche de microstructuration sont chacun en un matériau sol-gel comprenant au moins une matrice d'au moins un polyalcoxylate métallique.

15 De manière avantageuse,, la couche de microstructuration est recouverte par une couche de finition dont l'épaisseur est inférieure à la variation S<sub>Ra</sub> de la rugosité de la couche de microstructuration.

20 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un article chauffant selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

a) fourniture d'un substrat comprenant deux faces opposées; puis

b) réalisation d'un revêtement thermostable comprenant :

25 - la formation, au moins sur l'une des faces du substrat, d'au moins une couche de base comportant au moins un liant thermostable, et

30 - la formation, sur tout ou partie de la couche de base, d'une couche de microstructuration comprenant en partie ou totalement un liant thermostable de même nature que celui de la couche de base, la formation de la couche de microstructuration comprenant l'impression jet d'encre par projection en des positions (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, ..., P<sub>N</sub>) déterminées de microgouttes d'une dispersion dans un  
35 liquide (eau ou solvant organique) d'un matériau de structuration, ladite impression étant réalisée avec un

pas d'impression (d) micrométrique , et

c) cuisson du revêtement thermostable pour fritter le liant de la couche de base solidairement avec le liant de la couche de microstructuration, de manière à  
5 rigidifier l'ensemble et former un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de la surface du revêtement thermostable. Le procédé selon l'invention permet la réalisation d'une  
10 microstructuration de surface par apport d'un excédent localisé de matière, cet apport étant réalisé de manière sélective et précise par impression de type impression jet d'encre.

Avantageusement, le pas d'impression du procédé selon l'invention est compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ , ce qui  
15 permet de réaliser un relief dont le pas moyen est compris entre 5 et 75  $\mu\text{m}$ .

Selon un premier mode de réalisation du procédé, les liants thermostables des couches de base et de microstructuration comprennent une résine fluorocarbonée  
20 ou un mélange de résines fluorocarbonées, seul(e) ou en mélange avec d'autres résines thermostables. La résine fluorocarbonée de la couche de base peut être identique ou différente de celle de la couche de microstructuration

Selon une première variante de ce mode de  
25 réalisation du procédé, la structuration du revêtement thermostable est réalisée en utilisant uniquement le liant thermostable de la couche de microstructuration comme matériau de structuration, ce liant étant présent dans la dispersion à raison de 2% à 20% en poids par  
30 rapport au poids total de la dispersion.

Selon une deuxième variante du premier mode de réalisation du procédé, la structuration du revêtement thermostable est réalisée en deux étapes :

1) on utilise d'abord, en tant que matériau de  
35 structuration des microparticules d'un matériau ayant une température de fusion supérieure d'au moins 20°C à la

température de fusion des liants thermostables des couches de base et de microstructuration, ces microparticules étant dispersées dans un liquide (solvant organique ou eau) à raison de 2% à 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion,

5 2) puis après l'impression par jet d'encre de microgouttes de cette dispersion, on forme, après étuvage, un film continu recouvrant les microparticules, ce film comprenant un liant thermostable, qui est celui  
10 de la couche de microstructuration.

Les microparticules préalablement déposées par impression jet d'encre créent des variations locales du niveau de surface dudit film. Ces microparticules sont telles que définies précédemment.

15 De manière avantageuse, la dispersion de microparticules dans un solvant comprend en outre un agent filmogène à basse température, dont la teneur est avantageusement comprise entre 1 et 10% en poids du poids total des microparticules.

20 A titre d'agents filmogènes utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer des dérivés de la cellulose (comme par exemple la carboxyméthylcellulose) ou des polymères (notamment méthacryliques).

25 Avantageusement, les microparticules peuvent être traitées en surface pour faciliter l'étalement ultérieur du film recouvrant les microparticules. Ce traitement de surface peut être réalisé à l'aide de silanes fluorés, de surfactants polymères comme des polyoxéthanes fluorés  
30 (ayant notamment une masse moléculaire  $M_w$  de 3000 g) ou encore à l'aide d'oligomères de l'HFPO (hexafluoropropyloxyde) modifiés avec des silanes et/ou des polyéthylènes glycols.

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé,  
35 les liants thermostables des couches de base et de microstructuration comprennent au moins un précurseur

sol-gel de type alcoxyde métallique dispersé en milieu alcoolique et de l'eau pour initier la réaction sol-gel.

Dans ce deuxième mode de réalisation du procédé, on projette avantageusement plusieurs microgouttes de la dispersion de matériau de structuration, pour augmenter la profondeur de la rugosité créée par empilement des couches.

De préférence, les microgouttes projetées en chaque position donnée sont séchées avant projection d'une autre microgoutte en cette position.

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 :

- la figure 1 représente une vue schématique en coupe d'un article culinaire conforme à l'invention,

- la figure 2 représente un schéma de principe illustrant la projection de microparticules dans le procédé selon l'invention,

- la figure 3 représente un schéma de principe d'une vue en coupe de la couche de microstructuration selon l'invention,

- la figure 4 représente une vue schématique en coupe d'un premier exemple d'article chauffant selon l'invention,

- la figure 5 représente une vue schématique en coupe d'un deuxième exemple d'article chauffant l'invention,

- la figure 6 représente une vue schématique en coupe d'un troisième exemple d'article chauffant selon l'invention.

Les éléments identiques représentés sur les figures 1 à 6 sont identifiés par des références numériques identiques.

L'article chauffant 1 comprend un substrat présentant deux faces opposées, et un revêtement

thermostable 11.

La figure 1 illustre à titre d'exemple d'article chauffant selon l'invention, une casserole 1 comprenant un support 10 se présentant sous forme de calotte creuse, et une poignée de préhension 3. La face intérieure du support 10 (concave) est revêtue d'un revêtement thermostable 11 selon l'invention, qui comprend :

- au moins une couche de base 111 comportant au moins un liant thermostable, et
- 10 - une couche de microstructuration 112 comprenant un liant thermostable de même nature ou de nature chimiquement équivalente à celui de la couche de base.

Préférentiellement, la couche de base 111 est continue et couvre entièrement la face du substrat 10 sur laquelle elle est déposée.

Comme illustré plus précisément sur les figures 4 à 6 et décrit dans les exemples 1 à 3 correspondants, la couche de base 111 peut être multicouche.

La couche de microstructuration 112 recouvre au moins en partie (et de préférence intégralement) la couche de base 111 en étant frittée solidairement avec celle-ci. La couche de base 111 et la couche de microstructuration 112 forment ainsi un tout solidaire constituant le revêtement thermostable 11. La couche de microstructuration 112 présente un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de sa surface, qui est caractérisé par les paramètres suivants (illustrés sur la figure 3) :

- la régularité, de pas moyen  $A_r$ , et
- 30 - la profondeur, de rugosité moyenne  $R_a$ .

Selon l'invention, le relief du revêtement thermostable a une régularité de pas moyen  $A_r$  avec une variation  $S_{ar}$  d'au plus 10% de la valeur dudit pas moyen  $A_r$ , de part et d'autre de cette valeur. Le paramètre de pas moyen  $A_r$  correspond à la distance moyenne entre deux motifs premiers voisins. Ainsi, la distance entre deux

motifs premiers voisins est définie avec une variation maximale autorisée de 10% de sa valeur moyenne de part et d'autre de cette valeur, quel que soit le couple de motifs premiers voisins considérés de la microstructuration. De préférence, la variation maximale autorisée est de 3% de la valeur de la distance entre deux motifs premiers voisins.

En outre, le relief du revêtement thermostable (en l'occurrence de la couche de microstructuration) présente préférentiellement une profondeur de rugosité moyenne  $R_a$  définie avec une variat  $S_{Ra}$  d'au plus 10% de la valeur de ladite profondeur de rugosité moyenne  $R_a$ , de part et d'autre de cette valeur. La rugosité moyenne  $R_a$  correspond à la hauteur des motifs s'étendant perpendiculairement à la couche de base 111, en d'autres termes à la différence d'élévation entre le sommet des motifs et le niveau de la couche de base 111. Ainsi, la hauteur de chaque motif est définie avec une variation maximale autorisée de 10% de la hauteur moyenne (par rapport à cette valeur) calculée sur l'ensemble des motifs. De préférence, la variation maximale autorisée (tout comme pour le pas moyen  $A_r$ ) est seulement de 3% de la valeur de la hauteur moyenne calculée sur l'ensemble des motifs.

Typiquement, la valeur du pas moyen  $A_r$  du relief est comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ , et est de préférence égale à 35  $\mu\text{m}$ . Dans ce cas, la variation maximale autorisée sur le pas moyen  $A_r$  est de  $\pm 2$   $\mu\text{m}$  pour un pas moyen  $A_r$  de 20  $\mu\text{m}$  et est de  $\pm 5$   $\mu\text{m}$  pour un pas moyen  $A_r$  de 50  $\mu\text{m}$ . Pour la valeur préférée de pas moyen  $A_r$  de 35  $\mu\text{m}$ , on a mesuré une variation  $S_{Ar}$  égale à  $\pm 2,5$   $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à environ 7% de la valeur du pas moyen  $A_r$  considéré (de part et d'autre de cette valeur).

Typiquement, la profondeur de rugosité moyenne  $R_a$  du relief est comprise entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ , et de préférence égale à 10  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la variation maximale autorisée sur

la profondeur de rugosité moyenne Ra est de  $\pm 1,5 \mu\text{m}$  pour une profondeur de rugosité moyenne Ra égale à  $15 \mu\text{m}$ . Pour la valeur préférée de la profondeur de rugosité moyenne Ra égale à  $10 \mu\text{m}$ , on a mesuré une variation SRa égale à  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ , correspondant à 5% de la valeur de la profondeur de rugosité moyenne Ra considérée.

Le procédé de fabrication d'un article chauffant selon l'invention tel que décrit ci-dessus comprend les étapes suivantes :

- 10 a) fourniture du substrat 10,
- b) réalisation, au moins sur l'une des faces du substrat 10, d'un revêtement thermostable 11, et
- c) cuisson du revêtement thermostable 11.

La réalisation du revêtement thermostable 11  
15 comprend :

- la formation, au moins sur l'une des faces du substrat 10, d'au moins une couche de base 111 comportant au moins un liant thermostable, et
- la formation, sur tout ou partie de la couche de  
20 base, d'une couche de microstructuration 112 comprenant en partie ou totalement un liant thermostable de même nature que celui de la couche de base.

#### **Formation de la couche de base**

25 La couche de base, éventuellement multicouche, est plus particulièrement déposée avec les techniques d'enduction classique de revêtements thermostables (pulvérisation, rouleau, rideau, sérigraphie).

Toutefois, elle peut aussi être déposée, comme la  
30 couche de microstructuration, par impression de type jet d'encre, la matière projetée comportant ledit liant thermostable de la couche de base. Dans ce cas, le pas est ajusté pour obtenir une couche continue.

35

### Formation de la couche de microstructuration

Comme l'illustre plus précisément la figure 2, la formation de la couche de microstructuration 111 comprend plus particulièrement l'impression par projection en des positions P1, P2,... PN déterminées de microgouttes d'une dispersion dans un solvant d'un matériau de structuration. Les différentes positions de projection P1, P2,... PN sont distribuées sur la surface du substrat selon un réseau homogène. L'impression est réalisée avec un pas d'impression d micrométrique, qui est avantagement compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ , et préférentiellement égal à 35  $\mu\text{m}$  (correspondant à la valeur préférée du pas moyen Ar entre deux motifs premiers voisins du relief de la couche de microstructuration 112).

On utilise une imprimante commerciale habituellement destinée à l'impression de décors. Cette imprimante offre typiquement une définition égale à 360 dpi (« dot per inch »), ce qui correspond à un pas d'impression d égale à environ 70  $\mu\text{m}$  entre deux positions de projection qui sont des positions premières voisines. Cette imprimante comprend une plaque avec une pluralité de buses permettant la projection simultanée sur la couche de base d'une microgoutte par chaque buse en chaque position de projection d'un ensemble de positions P1, P2,... PN couvert par la plaque. Dans ce contexte, pour atteindre une définition d'impression de 720 dpi correspondant à un pas d'impression d de 35  $\mu\text{m}$ , il faudra déplacer la tête d'impression d'un demi-pas.

Comme illustré sur la figure 2, la projection d'une microgoutte en une position de projection P1 provoque l'étalement E1 de la microgoutte projetée sur la surface de la couche de base. Cet étalement présente un rayon R1 qui dépend non seulement du volume de la microgoutte projetée, mais également du mouillage de la surface de la couche de base non cuite par la microgoutte

projetée, et plus particulièrement par le solvant de la dispersion projetée.

Le pas d'impression  $d$  et le rayon  $R1$  ou  $R2$  de chaque étalement  $E1$  et  $E2$  d'une ou plusieurs microgouttes en une position  $P1$  ou  $P2$  de projection déterminée sont  
5 préférentiellement liés par la relation suivante :

$$1/3 < 2Ri/d < 1$$

10 où  $Ri$  correspond au rayon de l'étalement  $Ei$  en la position  $Pi$  de projection.

Par ailleurs, il est aussi possible d'utiliser une imprimante à une seule buse. En fonctionnement, l'unique buse de la plaque peut être déplacée, par un chariot au-  
15 dessus de la couche de base, du pas d'impression considéré ou d'un multiple du pas d'impression considéré respectivement.

Il peut aussi être envisagé de faire déplacer par un chariot la couche de base, sous la buse fixe du pas  
20 d'impression considéré ou d'un multiple du pas d'impression considéré respectivement.

Préférentiellement, la direction de projection de chaque microgoutte en une position de projection est normale à la surface locale de la couche de base en cette  
25 position, par inclinaison du substrat, et/ou de la buse et/ou de la plaque de buses.

### **Cuisson**

La cuisson du revêtement thermostable permet de  
30 fritter le liant thermostable de la couche de base 111 solidairement avec le liant thermostable de la couche de microstructuration 112, ce qui conduit à rigidifier l'ensemble et former un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de la surface du  
35 revêtement thermostable 11.

L'invention est illustrée plus en détail dans les

exemples suivants.

Dans ces exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

5

## **PRODUITS ET DISPOSITIFS**

### **Matériau de structuration**

- 10     ▪     poudres de PTFE : TF 9207 PTFE de Dyneon ou poudre FLUO HT-LS de Micro Powders, dont les particules ont une taille comprise entre 5 µm et 10 µm pour ne pas risquer de boucher les buses de l'imprimante (exemple 1),
- 15     ▪     poudres d'oxyde d'aluminium, de zircon ou de silice (exemple 2),
- précurseurs sol-gel à mélange de méthyltriéthoxysilane (MTES) et de tétraéthoxysilane (TEOS) (exemple 3),
- 20     ▪     pigments, dont la taille de particules est inférieure à 5 µm (exemple 3),

### **Substrats**

- 25     ▪     disques en aluminium de 31 cm de diamètre et d'épaisseur 2,4 mm.

25

### **Dispositif d'impression**

- imprimante commerciale avec des buses de taille adaptée.

30

## **EXEMPLES**

**EXEMPLE 1 : article culinaire avec un revêtement thermostable comportant une couche de microstructuration en résine fluorocarbonée.**

35

On applique sur un substrat en aluminium (préalablement traité pour une meilleure adhérence) un

revêtement multicouche à base de PTFE sur lequel on applique par jet d'encre une dispersion poudre de PTFE dans un solvant polaire ou un milieu aqueux, à raison de 2% à 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

Le solvant peut être de deux types différents.

Selon une première variante, le solvant est plus particulièrement de type polaire, notamment choisi parmi les esters, les éthers ou les cétones. Dans ce cas, la solution peut en outre avantageusement comprendre un tensio-actif de type fluoré pour faciliter la stabilité de la suspension de poudre de PTFE.

Selon une deuxième variante, la solution peut être préparée en milieu aqueux, et nécessairement en présence d'un tensio-actif de type fluoré.

Quelle que soit la nature du milieu (aqueux ou solvant polaire), la teneur en tensio-actif est avantageusement comprise entre 0.05% et 5% du poids de poudre.

A titre de tensio-actifs fluorés utilisables dans les dispersions de PTFE, on peut notamment citer les polyoxéthanes fluorés (avec Mw de l'ordre de 3000 g) ou les oligomères de l'HFPO (hexafluoropropyloxyde) modifiés avec des amines ou des polyéthylènes glycols.

Après formation de la couche de microstructuration par impression jet d'encre, le revêtement thermostable est soumis à une cuisson à 400-450°C pendant 10 minutes, au cours de laquelle le solvant et, le cas échéant, le tensio-actif sont évaporés, tandis que les microparticules de poudre de PTFE sont frittées solidairement avec la couche de base et forment des aspérités 1121, qui constituent ainsi les motifs du relief du revêtement thermostable 11. Lorsque plusieurs microparticules de PTFE sont projetées en une même position de projection, celles-ci sont alors frittées non seulement avec la couche de base, mais également entre

elles.

La mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface du revêtement prend une valeur comprise entre 140° et 160° à l'ambiante et une valeur  
5 d'environ 100° à chaud, i.e. à la température de cuisson des aliments, soit environ 200°C.

Le revêtement thermostable ainsi obtenu est illustré par la figure 4.

10 **EXEMPLE 2 : article culinaire avec un revêtement thermostable comportant des microparticules d'oxyde métallique recouvertes par un film continu en résine fluorocarbonée.**

La couche de base 111 est réalisée de manière  
15 similaire à l'exemple 2, sur un substrat en aluminium également identique.

Par contre, le matériau de structuration est ici constitué par des microparticules 1122 d'alumine, de silice ou encore de zircone. Ces microparticules 1122  
20 sont dispersées dans de l'eau ou dans un solvant polaire à raison de 2% à 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion, avec ou sans tensioactif.

On peut utiliser à titre de solvant polaire et de tensioactif les mêmes qu'à l'exemple 1.

25 Par ailleurs, la solution peut avantageusement contenir également un agent filmogène à basse température permettant une fixation temporaire de chaque étalement E1, E2, ..., EN d'une ou plusieurs microgouttes de la dispersion sur la couche de base. Cet agent filmogène est  
30 préférentiellement un dérivé de la cellulose, tel que la carboxyméthylcellulose, ou un polymère méthacrylique. La teneur en agent filmogène représente entre 1 et 10% en poids de microparticules 1122.

L'impression des microgouttes de la dispersion est  
35 suivie par la formation d'un film 1123 continu recouvrant les microparticules, ce film 1123 comprenant un liant

thermostable, qui est aussi à base de PTFE et à la surface duquel les microparticules 1122 créent des variations locales du niveau de surface. Le film 1123 est déposé selon les techniques d'enduction classiques de revêtements thermostables (pulvérisation, rouleau, rideau, sérigraphie).

Avantageusement, préalablement à la formation du film 1123, la poudre de microparticules 1122 est traitée afin de faciliter l'étalement ultérieur du film 1123 protecteur. Des traitements à base de silanes fluorés, de polyoxéthanes fluorés (avec Mw de l'ordre de 3000 g) ou des oligomères de l'HFPO (hexafluoropropyloxyde) modifiés avec des silanes et /ou des polyéthylènes glycols sont particulièrement efficaces.

Après formation de la couche de microstructuration, l'ensemble est cuit à 400-450°C pendant 10 minutes. Tandis que le solvant et, le cas échéant, le tensio-actif présents dans la solution sont évaporés lors de la cuisson, le film 1123 de PTFE recouvrant les microparticules 1122 fritté solidairement avec la couche de base 111.

La mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface du revêtement prend une valeur comprise entre 140° et 160° à l'ambiante et une valeur d'environ 100° à chaud, i.e. à la température de cuisson des aliments, soit à environ 200°C.

Le revêtement thermostable 11 ainsi obtenu est illustré par la figure 5.

**EXEMPLE 3 : article culinaire avec un revêtement thermostable comportant une couche de microstructuration en polyalcoxylate.**

Le revêtement thermostable de l'exemple 3 se différencie de celui de l'exemple 1 par la nature des liants thermostables des couches de base et de microstructuration, de type polyalcoxylate métallique.

Un revêtement sol-gel de type polyalcoxylate métallique (constituant la couche de base 111) est appliqué sur un substrat en aluminium préalablement traité (pour permettre une adhérence maximale de ce revêtement).

On applique ensuite par impression jet d'encre une dispersion de TEOS et de MTES dans un milieu alcoolique, qui comprend en outre :

- de l'eau pour permettre d'initier une réaction d'hydrolyse-condensation,
- un acide organique tel que l'acide acétique pour catalyser et stabiliser la réaction d'hydrolyse-condensation,
- une dispersion de silice colloïdale, et
- des pigments dont la taille n'excède pas 5  $\mu\text{m}$  (pour ne pas risquer de boucher les buses de l'imprimante).

Si on souhaite que la hauteur des motifs soit élevée, il faut appliquer plusieurs couches de cette dispersion.

L'ensemble est cuit à 250°C-300°C pendant quinze minutes.

On obtient alors un revêtement céramique présentant une rugosité micrométrique maîtrisée. On mesure un angle de contact statique  $\theta$  compris entre 120° et 150° à température ambiante et un angle de contact statique  $\theta$  supérieur à 100° à une température de 200°C.

**REVENDICATIONS**

1. Article chauffant (1) comprenant :

- un substrat (10) présentant deux faces opposées  
5 (101, 102),
- un revêtement thermostable (11) comprenant :
  - au moins une couche de base (111) comportant au moins un liant thermostable, ladite couche de base étant disposée sur l'une des faces du substrat, et
  - 10 - une couche de microstructuration superficielle (112) comprenant un liant thermostable de même nature chimique que celui de la couche de base, ladite couche de microstructuration (112) recouvrant en partie ou intégralement ladite couche de base (111) et étant frittée
  - 15 solidairement avec celle-ci,

ladite couche de microstructuration superficielle (110) présentant un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de sa surface, ledit relief ayant une régularité de pas moyen Ar avec une

20 variation SAr d'au plus 10% de la valeur dudit pas moyen Ar, de part et d'autre de cette valeur Ar.

2. Article chauffant (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit relief présente une profondeur

25 de rugosité moyenne Ra avec une variation SRa d'au plus 10% de la valeur de ladite profondeur de rugosité moyenne Ra, de part et d'autre de cette valeur Ra.

3. Article chauffant (1) selon la revendication 1 ou

30 la revendication 2, caractérisé en ce que le pas moyen Ar du relief est compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ .

4. Article chauffant (1) selon la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce que la profondeur de

35 rugosité moyenne Ra du relief est comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ .

5. Article chauffant (1) selon l'une quelconque des

revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liant thermostable de la couche de base (111) et celui de la couche de microstructuration (112) comprennent une résine fluorocarbonée ou un mélange de résines fluorocarbonées, seul(e) ou en mélange avec d'autres résines thermostables.

6. Article chauffant (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liant thermostable de la couche de base (111) et celui de la couche de microstructuration (112) sont en un matériau sol-gel comprenant au moins une matrice d'au moins un polyalcoylate métallique.

7. Article chauffant (1) selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de microstructuration (112) se présente sous forme de composés fluorocarbonés (1121) constituant le relief du revêtement thermostable, lesdits composés fluorocarbonés étant frittés solidairement avec la couche de base.

8. Article chauffant (1) selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de microstructuration (112) comporte en outre des microparticules (1122) présentant chacune une taille comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  et étant constituées d'un matériau ayant une température de fusion supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion des liants thermostables de la couche de base (111) et de la couche de microstructuration (112), lesdites microparticules (1122) étant régulièrement disposées sur la couche de base et étant recouvertes par un film (1123) continu dudit liant thermostable de la couche de microstructuration (112), lesdites microparticules (1122) créant des variations locales du niveau de surface dudit film.

9. Article chauffant (1) selon la revendication 8, caractérisé en ce que les microparticules (1122) ont une dureté supérieure à 5 sur l'échelle de Mohs.

10. Article chauffant (1) selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisé en ce que les microparticules (1122) sont des particules d'oxyde d'aluminium, de silice ou de zirconium.

11. Article chauffant (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la couche de microstructuration est recouverte par une couche de finition dont l'épaisseur est inférieure à la variation S<sub>Ra</sub> de la rugosité de la couche de microstructuration.

12. Procédé de fabrication d'un article chauffant comprenant les étapes suivantes :

a) fourniture d'un substrat (10) comprenant deux faces opposées (101, 102); puis

b) réalisation d'un revêtement thermostable (11) comprenant :

- la formation, au moins sur l'une des faces du substrat (101, 102), d'au moins une couche de base (111) comportant au moins un liant thermostable, et

- la formation, sur tout ou partie de la couche de base (111), d'une couche de microstructuration (112) comprenant en partie ou totalement un liant thermostable de même nature que celui de la couche de base (111), la formation de la couche de microstructuration (112) comprenant l'impression jet d'encre par projection en des positions (P1, P2, ..., PN) déterminées de microgouttes d'une dispersion dans un solvant d'un matériau de structuration, ladite impression étant réalisée avec un pas d'impression (d) micrométrique, et

c) cuisson du revêtement thermostable (11) pour fritter le liant de la couche de base (111) solidairement avec le liant de la couche de microstructuration (112), de manière à rigidifier l'ensemble et former un relief avec des motifs constitués par des variations locales du niveau de la surface du revêtement thermostable (11).

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le pas d'impression (d) est compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ .

5 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que les liants thermostables des couches de base (111) et de microstructuration (112) comprennent une résine fluorocarbonée ou un mélange de résines fluorocarbonées, seul(e) ou en mélange avec d'autres  
10 résines thermostables.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le matériau de structuration est entièrement constitué par le liant thermostable de la couche de microstructuration, le liant thermostable étant présent dans la dispersion à raison de 2% à 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

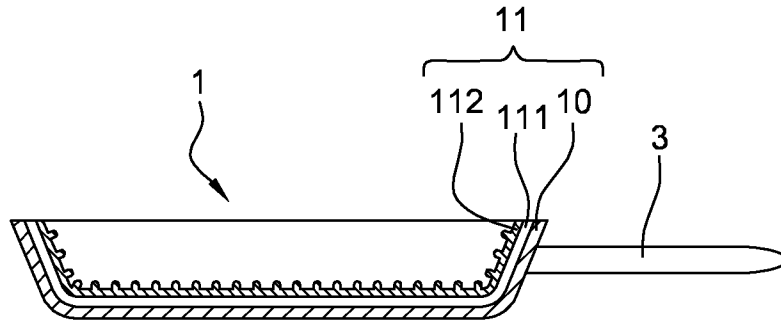
20 16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le matériau de structuration comporte des microparticules (1122) d'un matériau ayant une température de fusion supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion des liants thermostables des couches de base et de microstructuration, en dispersion dans le solvant à raison  
25 de 2% à 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion, et en ce que l'impression des microgouttes de la dispersion est suivie par la formation d'un film (1123) continu recouvrant lesdites microparticules (1122), ledit film (1123) comprenant le liant thermostable de la couche  
30 de microstructuration (112), et lesdites microparticules (1122) créant des variations locales du niveau de surface dudit film (1123).

35 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les microparticules (1122) ont une dureté supérieure à 5 sur l'échelle de Mohs.

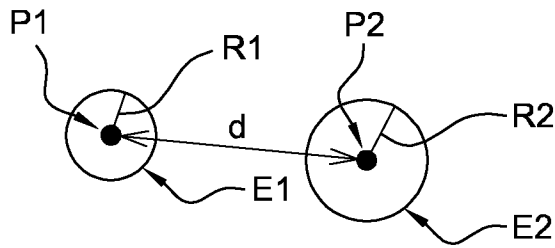
18. Procédé selon la revendication 16 ou 17,

caractérisé en ce que les microparticules (1122) sont en oxyde d'aluminium, en silice ou en zircon.

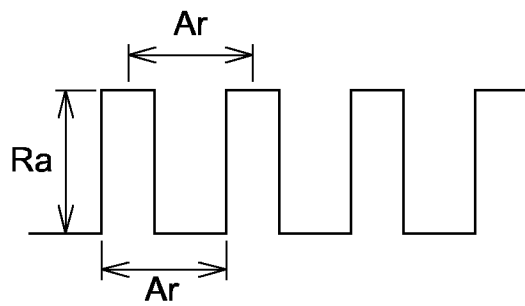
- 5 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que les liants thermostables des couches de base (111) et de microstructuration (112) comprennent de l'eau et au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique dispersé en milieu alcoolique.
- 10 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comprend un séchage de la ou des microgouttes projetées en chaque position avant projection d'une autre microgoutte en cette position.



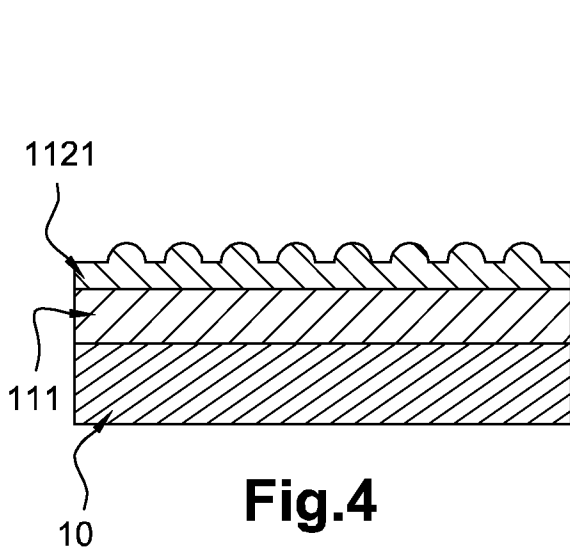
**Fig.1**



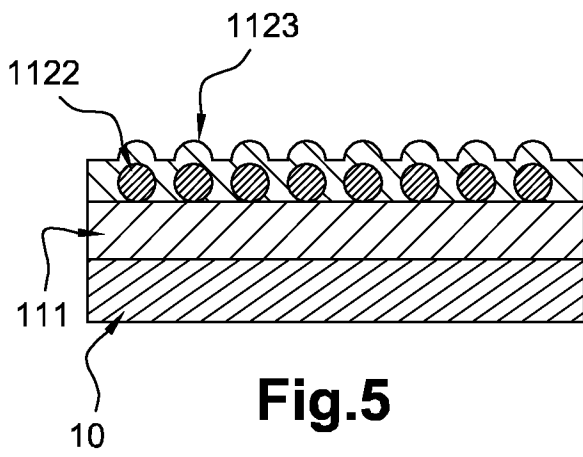
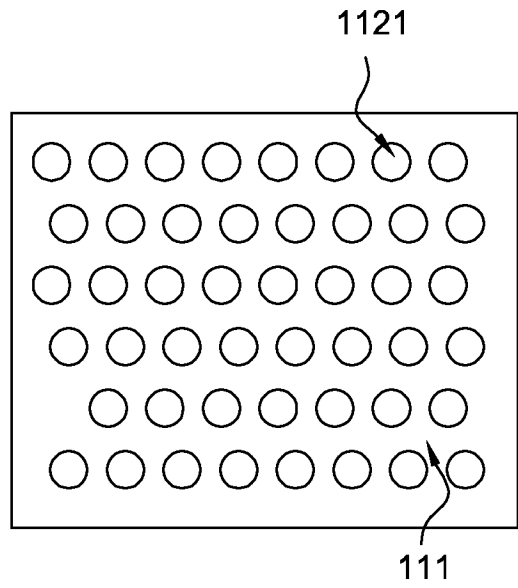
**Fig.2**



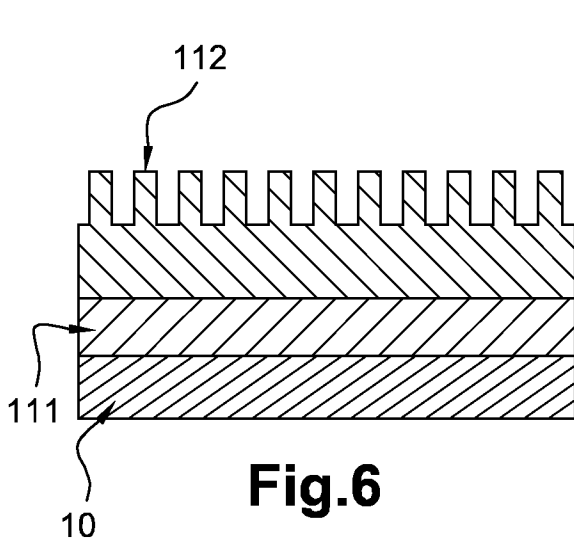
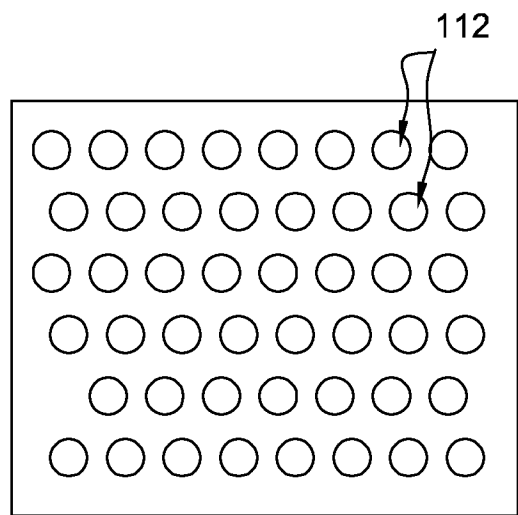
**Fig.3**



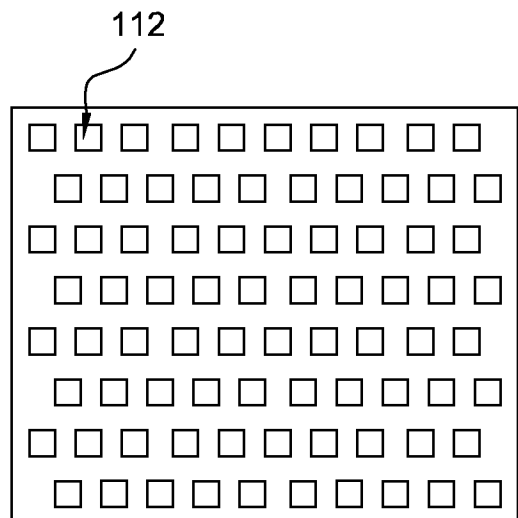
**Fig.4**



**Fig.5**



**Fig.6**



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/051767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B05D5/02 B05D5/08 A47J27/00  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B05D A47J  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 308 607 A1 (RHENOTHERM KUNSTSTOFFBESCHICHTUNGS GMBH [DE]) 13 April 2011 (2011-04-13) abstract paragraphs [0002], [0003], [0013] - [0015], [0018], [0021], [0030], [0031] - [0043], [0048] - [0053], [0062] claims 1,2,9-15 figures 5,6 ----- -/--	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <b>30 August 2012</b>	Date of mailing of the international search report <b>06/09/2012</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Riederer, Florian</b>
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/051767

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/012944 A2 (SEB SA; PARENT FABRICE [FR]; VOISIN LAURENT [FR]; PERILLON JEAN-LUC [F] 4 February 2010 (2010-02-04)	12,14,15,18
A	abstract page 5, line 20 - page 8, line 11 page 14, line 29 - page 15, line 10 page 15, lines 22-24 page 20, line 15 - page 21, line 21 page 26, lines 22-27 claims 1,3,9-15,20,23,24	1,5,7
A	----- EP 1 016 466 A2 (DUPONT DE NEMOURS INC [US] DU PONT [US]) 5 July 2000 (2000-07-05) the whole document	1,12
A	----- DE 299 23 595 U1 (SILIT WERKE [DE]) 1 March 2001 (2001-03-01) the whole document -----	6,19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2012/051767
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2308607	A1	13-04-2011	DE 102009049137 A1	14-04-2011
			EP 2308607 A1	13-04-2011
			US 2011212296 A1	01-09-2011
-----				
WO 2010012944	A2	04-02-2010	AT 540140 T	15-01-2012
			CN 102083621 A	01-06-2011
			EP 2307590 A2	13-04-2011
			ES 2377282 T3	26-03-2012
			FR 2934591 A1	05-02-2010
			US 2011198358 A1	18-08-2011
			WO 2010012944 A2	04-02-2010
-----				
EP 1016466	A2	05-07-2000	AT 217810 T	15-06-2002
			AT 500002 T	15-03-2011
			CN 1263919 A	23-08-2000
			CN 1766015 A	03-05-2006
			DE 1016466 T1	01-03-2001
			DE 69901530 D1	27-06-2002
			DE 69901530 T2	21-11-2002
			DK 1016466 T3	24-06-2002
			EP 1016466 A2	05-07-2000
			EP 1197268 A2	17-04-2002
			ES 2149746 T1	16-11-2000
			JP 4486182 B2	23-06-2010
			JP 2000238205 A	05-09-2000
			JP 2010043287 A	25-02-2010
			US 6291054 B1	18-09-2001
			US 2002002229 A1	03-01-2002
-----				
DE 29923595	U1	01-03-2001	NONE	
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051767

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B05D5/02      B05D5/08      A47J27/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B05D A47J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 308 607 A1 (RHENOTHERM KUNSTSTOFFBESCHICHTUNGS GMBH [DE]) 13 avril 2011 (2011-04-13) abrégé alinéas [0002], [0003], [0013] - [0015], [0018], [0021], [0030], [0031] - [0043], [0048] - [0053], [0062] revendications 1,2,9-15 figures 5,6 ----- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 août 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/09/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Riederer, Florian

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/012944 A2 (SEB SA; PARENT FABRICE [FR]; VOISIN LAURENT [FR]; PERILLON JEAN-LUC [F] 4 février 2010 (2010-02-04)	12,14, 15,18
A	abrégé page 5, ligne 20 - page 8, ligne 11 page 14, ligne 29 - page 15, ligne 10 page 15, ligne 22-24 page 20, ligne 15 - page 21, ligne 21 page 26, ligne 22-27 revendications 1,3,9-15,20,23,24	1,5,7
A	----- EP 1 016 466 A2 (DUPONT DE NEMOURS INC [US] DU PONT [US]) 5 juillet 2000 (2000-07-05) le document en entier	1,12
A	----- DE 299 23 595 U1 (SILIT WERKE [DE]) 1 mars 2001 (2001-03-01) le document en entier	6,19
	-----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051767

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2308607	A1	13-04-2011	DE 102009049137 A1	14-04-2011
			EP 2308607 A1	13-04-2011
			US 2011212296 A1	01-09-2011
-----				
WO 2010012944	A2	04-02-2010	AT 540140 T	15-01-2012
			CN 102083621 A	01-06-2011
			EP 2307590 A2	13-04-2011
			ES 2377282 T3	26-03-2012
			FR 2934591 A1	05-02-2010
			US 2011198358 A1	18-08-2011
			WO 2010012944 A2	04-02-2010
-----				
EP 1016466	A2	05-07-2000	AT 217810 T	15-06-2002
			AT 500002 T	15-03-2011
			CN 1263919 A	23-08-2000
			CN 1766015 A	03-05-2006
			DE 1016466 T1	01-03-2001
			DE 69901530 D1	27-06-2002
			DE 69901530 T2	21-11-2002
			DK 1016466 T3	24-06-2002
			EP 1016466 A2	05-07-2000
			EP 1197268 A2	17-04-2002
			ES 2149746 T1	16-11-2000
			JP 4486182 B2	23-06-2010
			JP 2000238205 A	05-09-2000
			JP 2010043287 A	25-02-2010
			US 6291054 B1	18-09-2001
			US 2002002229 A1	03-01-2002
-----				
DE 29923595	U1	01-03-2001	AUCUN	
-----				