

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 083 609**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 56226**

⑤1 Int Cl⁸ : **G 01 K 11/12** (2018.01), A 47 J 36/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 06.07.18.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.01.20 Bulletin 20/02.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SEB S.A. Société anonyme — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : TEISSIER ANNE, FONTAINE MICHEL, JOBIC STEPHANE, JOUTANG ISABELLE, LEYSOUR DE ROHELLO ERWAN, LE BRIS STEPHANIE et WAKU JEAN.

⑦③ Titulaire(s) : SEB S.A. Société anonyme, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : SEB DEVELOPPEMENT Société anonyme.

⑫④ INDICATEUR DE TEMPERATURE.

⑫⑤ La présente invention a pour objet un revêtement comprenant au moins une couche de décor fonctionnel. La couche de décor comprend une composition thermochrome présentant une variation réversible de propriétés optiques et/ou colorimétriques lorsque le revêtement est soumis, en partie ou en totalité, à une variation de température entre une température froide et une température chaude, la température froide étant comprise entre 0°C et 40°C et la température chaude étant comprise entre 80°C et 400°C, et comprenant au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent.

L'invention se rapporte également à une composition de couche de décor fonctionnel, à un article comprenant le revêtement ou la composition de couche de décor et à l'utilisation du revêtement ou de la composition de couche de décor comme indicateur de température.

FR 3 083 609 - A1



B.2072

INDICATEUR DE TEMPÉRATURE

La présente invention concerne de manière générale des revêtements comprenant au moins une couche de décor fonctionnel, des compositions de
5 couche de décor fonctionnel, des articles comportant de tels revêtements et compositions ainsi que l'utilisation de tels revêtements et compositions comme indicateur de température.

Par décor fonctionnel, on entend, au sens de la présente invention, un décor permettant de guider l'utilisateur de l'article comprenant le décor dans son
10 utilisation.

Le domaine visé par la présente invention est celui des articles chauffants, et notamment celui des articles de petit équipement ménager chauffants.

Par article chauffant, on entend, au sens de la présente invention, un article dont la température va augmenter pendant son utilisation. Un tel article peut être
15 soit un article qui possède son propre système de chauffage soit un article qui est chauffé par un système de chauffage extérieur. Un tel article est en outre apte à transmettre l'énergie calorifique apportée par le système de chauffage à un matériau ou objet tiers au contact dudit article.

Par article de petit équipement ménager chauffant, on entend, au sens de la
20 présente invention, les articles culinaires et les articles de petit électroménager.

Il est primordial pour un utilisateur de visualiser l'évolution de la température d'un article en cours d'utilisation lorsque ce dernier est soumis à un chauffage. Dans le cas d'un article culinaire, un bon contrôle de la température lors de la cuisson des
25 aliments est nécessaire pour des raisons sanitaires et gustatives (par exemple pour saisir un steak sur un grill ou dans une poêle), mais aussi pour limiter les surchauffes ponctuelles fragilisant le revêtement de l'article culinaire. Un matériel moins surchauffé aura une durée de vie plus longue. Des aliments cuits à plus basse température posséderont des caractéristiques organoleptiques plus saines. De plus, une cuisson réalisée à la température juste nécessaire permet de limiter
30 l'apport d'énergie et donc l'impact environnemental.

On connaît le brevet français FR 1388029 appartenant à la Demanderesse, qui décrit un ustensile de cuisson muni d'un indicateur thermique constitué d'un

corps thermosensible changeant de couleur en fonction de la température de manière réversible, cet indicateur thermique étant formulé dans un revêtement antiadhésif, notamment constitué de polytétrafluoroéthylène. Un pigment thermostable peut également être incorporé à l'ustensile de cuisson à titre de témoin

5 pour permettre une appréciation du changement relatif de couleur de l'indicateur thermique, et donc du changement de température. Toutefois, la simple association d'un pigment thermostable et d'un pigment thermosensible ne permet pas de distinguer de façon nette le changement de température.

Pour remédier à ces problèmes, la Demanderesse a ensuite développé un

10 indicateur thermique à base de pigments thermochromes, décrit dans le brevet européen EP 1121576. Cet indicateur thermique est un décor comportant au moins deux motifs, l'un à base d'un pigment thermochrome de type oxyde de fer fonçant avec la montée en température, l'autre à base d'un pigment thermochrome s'éclaircissant avec la montée en température et comportant un mélange de rouge

15 de pérylène et de noir spinelle. Il s'ensuit qu'à une température préétablie on obtient une confusion des couleurs des deux motifs ce qui est un moyen pour l'utilisateur d'identifier cette température préétablie.

L'utilisation simultanée de ces pigments thermochromes dans des zones contiguës d'un décor permet effectivement d'améliorer la perception visuelle du

20 changement de température de la surface de cuisson de l'article culinaire. Toutefois, ce type d'indicateur thermique reste difficilement compréhensible au premier abord pour l'utilisateur car les deux zones présentent chacune une couleur rouge ayant une valeur chromatique proche l'une de l'autre à température ambiante. Par ailleurs, la confusion des couleurs des motifs se produit dans une zone d'amplitude

25 thermique d'au moins 50°C. Il s'ensuit que l'appréciation du changement de température et le confort de la lecture ne sont pas faciles, en particulier pour un public sans formation particulière. De ce fait, les utilisateurs ont alors tendance à négliger l'information apportée par cet indicateur thermique.

Il y a donc un intérêt à ce que l'on puisse proposer un indicateur thermique qui

30 change franchement de couleur et/ou de propriété optique, lors d'une variation de température, en présentant par exemple des couleurs franchement différentes dans le cas d'un indicateur thermique coloré (par exemple, passage du jaune à l'orange).

Des pigments de ce type ont fait l'objet du brevet français FR 2891844 dans lequel des oxydes de CuMoW présentaient des changements de couleur réversibles

sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'effet d'une contrainte mécanique, par exemple une pression d'au moins 105 Pa. Toutefois ces oxydes pour lesquels la variation de couleur est la conséquence d'un changement de phase sont particulièrement sensibles à la cyclabilité. C'est ainsi qu'après cinq cycles au plus, on n'arrive plus à retrouver la phase alpha métastable responsable de la coloration verte à basse température. L'intérêt d'un tel pigment à titre d'indicateur thermique coloré est donc nul dans la pratique pour servir pour des usages répétés tels que la cuisson des aliments.

Par ailleurs, on connaît également les semi-conducteurs (SC), dont les propriétés laissent envisager un changement de coloration progressif lors d'une augmentation de la température suivant la séquence blanc→jaune→orange→rouge→noir. Par semi-conducteur (SC) thermochrome, on entend un composé semi-conducteur qui présente un changement de coloration lors d'une élévation de température. Le caractère thermochrome progressif et parfaitement réversible de ces composés semi-conducteurs est lié à la diminution de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur à cause de la dilatation du matériau. Dans cette gamme de températures, les changements de coloration des SC restent limités et peu marqués et se limitent aux évolutions suivantes : de jaune pâle à jaune vif (Bi_2O_3), de jaune vif à orangé (BiVO_4), de jaune-orangé à rouge-orange (V_2O_5), de rouge-orangé à rouge très foncé (Fe_2O_3), etc. On voit donc que, même s'il est possible d'atteindre des couleurs différentes du rouge, la perception de l'effet thermochrome reste difficile et peu précise.

Les brevets européens EP 0287336 et EP 1405890 divulguent l'élaboration de mélanges constitués d'un ou plusieurs semi-conducteurs thermochromes et d'un ou plusieurs pigments stables afin d'obtenir des compositions complexes aux propriétés thermochromes accrues. Plus particulièrement, dans le brevet EP 1405890, on associe l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (thermochrome) avec CoAl_2O_4 (thermostable, de couleur bleue), dans un rapport 15:1, les pigments étant liés par un silicate de potassium. Le revêtement contenant ce mélange est bleu à température ambiante et devient orange à 400°C. Cependant la mise en œuvre de l'oxyde de bismuth n'est pas aisée et il a été mis en évidence une sensibilité aux huiles chaudes conduisant à un noircissement du pigment.

Afin de remédier aux problèmes des revêtements fonctionnels connus de l'art antérieur, la présente invention vise à proposer à l'utilisateur un revêtement

comprenant au moins une couche de décor fonctionnel permettant d'accompagner et de guider l'utilisateur de l'article sur lequel le revêtement en question est déposé.

Ainsi, la présente invention a pour objet un revêtement comprenant au moins une couche de décor fonctionnel, dans lequel :

5 - la couche de décor comprend une composition thermochrome présentant une variation réversible de propriétés optiques et/ou colorimétriques lorsque le revêtement est soumis, en partie ou en totalité, à une variation de température entre une température froide et une température chaude, la température froide étant comprise entre 0°C et 40°C et la température chaude étant
10 comprise entre 80°C et 400°C, et dans lequel

 - la composition thermochrome comprend au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent.

 Par composé thermochrome ou pigment thermochrome, on entend, au sens de la présente invention, un composé minéral ou organique qui présente un
15 changement réversible de propriétés optiques et/ou colorimétriques lors d'une élévation ou diminution de température.

 Par composition thermochrome, on entend, au sens de la présente invention, une composition qui change de propriétés optiques et/ou colorimétriques en fonction de la température, ce changement étant réversible.

20 De manière avantageuse, le composé thermochrome peut être sélectionné parmi le bromure d'argent, l'iodure d'argent.

 L'utilisation de l'iodure d'argent comme composé thermochrome permet d'obtenir un thermochromisme marqué avec une température de transition franche autour de 147°C. D'autres avantages de ce composé thermochrome sont sa bonne
25 compatibilité avec notamment les résines fluorocarbonées ou les matériaux sol-gel et sa résistance à l'huile ce qui limite le recours à des coques de protection comme par exemple avec les dérivés de l'oxyde de bismuth.

 La couche de décor du revêtement selon l'invention comprend une composition thermochrome présentant une variation réversible de propriétés
30 optiques et/ou colorimétriques lorsque le revêtement est soumis, en partie ou en totalité, à une variation de température entre une température froide (comprise entre 0°C et 40°C) et une température chaude (comprise entre 80°C et 400°C).

 De manière avantageuse, cette température chaude peut être comprise entre 120°C et 280°C.

Dans la composition thermochrome, le composé thermochrome de la famille des halogénures peut être combiné avec d'autres composés thermochromes et/ou pigments thermostables afin d'étendre la gamme de teintes accessibles, afin d'augmenter la perception du changement de teinte et afin que le rendu final se situe dans une plage de sensibilité de l'œil humain permettant à l'utilisateur d'obtenir un décor à lisibilité encore améliorée.

De manière avantageuse, la composition thermochrome selon l'invention peut comprendre en outre au moins un autre composé thermochrome. Par exemple, ladite composition thermochrome peut comprendre en outre au moins un composé semi-conducteur thermochrome, qui peut être choisi parmi Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 , le semi-conducteur pyrochlore $\text{Y}_{1,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{V}_{0,16}\text{O}_{1,84}$, BiVO_4 et leurs mélanges.

De manière avantageuse, la composition thermochrome selon l'invention peut comprendre en outre au moins un pigment thermostable.

Par pigment thermostable, on entend, au sens de la présente invention, un composé minéral ou organique qui présente un très faible changement de teinte lorsqu'il est soumis à une élévation ou à une diminution de température dans un domaine de températures donné, voire aucun changement de couleur.

De préférence, le pigment thermostable peut être choisi parmi le dioxyde de titane, les spinelles, les oxydes de fer, le rouge de pérylène, le violet dioxazine, les oxydes mixtes d'aluminium et de cobalt (tels que l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4)), le noir de carbone, les oxydes de chrome et les oxydes de cuivre, le titanate de chrome, l'antimoine, le titanate de nickel, les silico-aluminates, les pigments inorganiques à structure cristalline en spinelle à base de différents oxydes de métaux et leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation du revêtement selon l'invention, la couche de décor peut être exempte de liant.

Selon un deuxième mode de réalisation du revêtement selon l'invention, la couche de décor peut comprendre, outre la composition thermochrome, au moins un liant, de préférence un liant thermostable.

Au sens de la présente invention, un liant thermostable est un liant résistant à au moins 200°C .

Le liant peut comprendre au moins l'un d'un émail, d'une résine fluorocarbonée, d'une résine d'accroche, d'un polymère inorganique ou hybride

organique-inorganique synthétisé par voie sol-gel (un matériau sol-gel), d'une laque, d'un tanin condensé.

Le liant peut comprendre au moins un émail, une résine fluorocarbonée, une résine d'accroche, un polymère inorganique ou hybride organique-inorganique synthétisé par voie sol-gel (un matériau sol-gel), une laque, un tanin condensé.

Avantageusement, ledit liant peut comprendre une résine fluorocarbonée et au moins une résine d'accroche et/ou au moins un tanin condensé.

La résine fluorocarbonée peut être choisie dans le groupe comprenant le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de tétrafluoroéthylène et de perfluorométhylvinyléther (tels que le MFA), les copolymères de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (tels que le PFA), les copolymères de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène (tels que le FEP) et leurs mélanges.

La résine d'accroche peut être choisie dans le groupe comprenant les polyéthercétones (PEK), les polyétheréthercétones (PEEK), les polyamides imides (PAI), les polyéthers imides (PEI), les polyimides (PI), les polyéthersulfones (PES), les sulfures de polyphénylène (PPS), les polybenzimidazoles (PBI).

Le tanin condensé peut avoir pour motif de base une ou plusieurs unité(s) monomère(s) flavan-3-ols et/ou flavan-3,4-diols et/ou phlorotanins.

Avantageusement, ledit liant peut comprendre un tanin condensé, de préférence ayant pour motif de base une ou plusieurs unité(s) monomère(s) flavan-3-ols et/ou flavan-3,4-diols et/ou phlorotanins.

Avantageusement, ledit liant peut comprendre une composition sol-gel obtenue par hydrolyse d'un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique, par introduction d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, puis par condensation.

Le précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique peut être choisi dans le groupe comprenant les composés suivants :

- les précurseurs répondant à la formule générale $M_1(OR_1)_n$,
- les précurseurs répondant à la formule générale $M_2(OR_2)_{(n-1)}R_{2'}$, et
- les précurseurs répondant à la formule générale $M_3(OR_3)_{(n-2)}(R_{3'})_2$,

avec :

- R_1 , R_2 , R_3 ou $R_{3'}$ désignant un groupement alkyle,
- $R_{2'}$ désignant un groupement alkyle éventuellement fonctionnalisé ou un groupement phényle éventuellement fonctionnalisé,

- n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale des M_1 , M_2 ou M_3 ,

- M_1 , M_2 ou M_3 désignant un élément choisi parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, V, Nb, Hf, Mg ou les lanthanides (Ln).

5 De préférence, le précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique peut être un alcoxysilane, qui peut être choisi dans le groupe comprenant le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le méthyltriéthoxysilane (MTES), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétraméthoxysilane (TMOS), et le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO), l'aminopropyl-triéthoxysilane (APTES)
10 et leurs mélanges.

Avantageusement, ledit liant peut comprendre un émail qui peut comprendre majoritairement de l'oxyde de silicium et de l'oxyde de titane, mélangés à des fondants choisis parmi les oxydes de fer, les oxydes de vanadium, les oxydes de bore, les oxydes de sodium, les oxydes de potassium.

15 Avantageusement, ledit liant peut comprendre une laque qui peut être choisie parmi les laques silicone, polyester, silicone-polyester.

Avantageusement, le rapport entre la masse sèche de la composition thermochrome et la masse sèche du liant peut être inférieur à 3, de préférence inférieur à 2,25, de préférence inférieur ou égal à 2, de préférence inférieur ou égal
20 à 1.

Un tel ratio composition thermochrome/liant dans la couche de décor semble avoir un effet significatif sur la stabilité de la teinte de l'iodure d'argent.

De manière avantageuse, le liant peut comprendre au moins une résine fluorocarbonée.

25 L'utilisation d'une résine fluorocarbonée, et notamment du PTFE, dans la couche de décor semble avoir un effet protecteur sur le composé thermochrome vis-à-vis des sollicitations telles que la chaleur ou encore l'huile chaude.

Avantageusement, le liant peut comprendre au moins une résine fluorocarbonée et le rapport entre la masse sèche de la composition thermochrome et la masse sèche de la résine fluorocarbonée peut être inférieur à 3, de préférence inférieur à 2,25, de préférence inférieur ou égal à 2, de préférence inférieur ou égal
30 à 1.

Un tel ratio composition thermochrome/résine fluorocarbonée dans la couche de décor semble avoir un effet significatif sur la stabilité de la teinte de l'iodure d'argent.

5 Par couche, on entend, au sens de la présente invention, une couche continue ou discontinue. Une couche continue (ou appelée également couche monolithique) est un tout unique formant un aplat total recouvrant complètement la surface sur laquelle elle est posée. Une couche discontinue (ou couche non monolithique) peut comprendre plusieurs parties n'étant pas ainsi un tout unique.

10 De manière avantageuse, la couche de décor selon l'invention peut être continue ou discontinue. Bien entendu, la couche de décor peut présenter toutes formes, telles que des cercles concentriques, des lettres ou des dessins. La couche de décor lorsqu'elle est continue peut recouvrir toute la surface du support.

15 Le revêtement selon l'invention peut comprendre en outre d'autres couches de décor. Le décor ainsi créé peut comprendre au moins deux motifs. Selon une première variante, l'un des deux motifs renferme un composé chimique qui s'assombrit avec la montée ou la descente en température et l'autre motif renferme un composé chimique qui s'éclaircit avec la montée ou la descente en température. Ainsi, le contraste réalisé entre les deux motifs permet de mieux distinguer le changement de température. Selon une autre variante, l'un des deux motifs
20 comprend au moins un composé thermochrome et l'autre motif comprend au moins un pigment thermostable.

Ces autres couches de décor peuvent comprendre au moins un composé thermochrome et/ou au moins un pigment thermostable, avec ou sans liant.

25 De manière avantageuse, le revêtement selon la présente invention peut être un revêtement anti-adhésif. Les termes « anti-adhérent » ou « anti-adhésif » sont utilisés indistinctement dans le texte.

De manière avantageuse, le revêtement selon la présente invention peut être thermostable.

30 Au sens de la présente invention, un revêtement thermostable est un revêtement résistant à au moins 200°C.

De manière avantageuse, le revêtement selon l'invention peut comprendre en outre de la couche de décor fonctionnel :

- au moins une première couche appliquée directement sur le support encore appelée sous-couche ou couche d'accroche ou couche primaire ou primaire.

Il est préférable que cette couche soit bien adhérente au support et apporte toutes ses propriétés mécaniques au revêtement (comme par exemple, dureté, résistance à la rayure), et/ou

5 - au moins une couche de surface continue et transparente encore appelée couche de finition ou finish, cette couche laissant une visibilité parfaite de la couche de décor fonctionnel tout en la protégeant de l'abrasion. Cette couche peut également conférer au revêtement ses propriétés anti-adhérentes.

Le revêtement selon l'invention peut être un revêtement organo-minéral ou un revêtement entièrement minéral.

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

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

Il est envisagé que ledit liant soit présent soit dans la sous-couche, soit dans la couche de décor fonctionnel, soit dans la couche de finition, soit dans les 3 couches, soit dans 2 couches sur les 3.

25 Il est préférable que ces différentes couches (donc leurs liants respectifs) soient compatibles entre elles. Mais il n'est pas indispensable que les liants soient identiques dans toutes les couches. Ainsi, il est possible d'avoir un liant de type résine silicone dans la couche de décor fonctionnel, tandis que le liant de la sous-couche et/ou de la couche de finition est un matériau sol-gel.

30 La présente invention a encore pour objet une composition de couche de décor fonctionnel comprenant :

- une composition thermochrome présentant une variation réversible de propriétés optiques et/ou colorimétriques lorsque la composition de couche de décor est soumise, en partie ou en totalité, à une variation de température entre une température froide et une température chaude, la température froide étant comprise

entre 0°C et 40°C et la température chaude étant comprise entre 80°C et 400°C, et comprenant au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent et

- au moins un liant.

5 Le composé thermochrome, la température chaude, l'autre composé thermochrome, le pigment thermostable, le liant de la composition de couche de décor selon l'invention sont tels que définis en référence au revêtement selon l'invention.

Avantageusement, le liant de la composition de couche de décor selon
10 l'invention peut comprendre au moins une résine fluorocarbonée.

De manière avantageuse, le rapport entre la masse sèche de la composition thermochrome et la masse sèche du liant peut être inférieur à 3, de préférence inférieur à 2,25, de préférence inférieur ou égal à 2, de préférence inférieur ou égal à 1.

15 Avantageusement, le liant peut comprendre au moins une résine fluorocarbonée et le rapport entre la masse sèche de la composition thermochrome et la masse sèche de la résine fluorocarbonée peut être inférieur à 3, de préférence inférieur à 2,25, de préférence inférieur ou égal à 2, de préférence inférieur ou égal à 1.

20 La présente invention a également pour objet un article comprenant au moins un revêtement selon l'invention ou au moins une composition de couche de décor fonctionnel selon l'invention.

De manière avantageuse, l'article peut comprendre un support présentant deux faces opposées, dont l'une au moins est recouverte d'un revêtement selon
25 l'invention.

On peut envisager différents types d'article de petit équipement ménager chauffants conformes à la présente invention, de différentes formes et réalisés dans différents matériaux.

Ainsi, le support peut être choisi selon les conditions d'usage et de traitement
30 thermique nécessaires parmi les supports en matériau métallique, les supports en verre, les supports en céramique, les supports en terre cuite, les supports en plastique.

A titre de supports métalliques utilisables dans la présente invention, on peut avantageusement citer les supports en aluminium anodisé ou non, éventuellement

poli, brossé, sablé, grenailé ou microbillé, les supports en alliage d'aluminium anodisé ou non, éventuellement poli, brossé, sablé ou microbillé, les supports en acier éventuellement poli, brossé, sablé, grenailé ou microbillé, les supports en acier inoxydable éventuellement poli, brossé, sablé ou microbillé, les supports en fonte d'acier, d'aluminium ou de fer, les supports en cuivre éventuellement martelé ou poli.

Avantageusement, le support peut être choisi parmi les supports comprenant les couches acier inoxydable ferritique/aluminium/acier inoxydable austénitique, les supports comprenant les couches acier inoxydable/aluminium/cuivre/aluminium/acier inoxydable austénitique, les calottes en aluminium de fonderie, en aluminium ou en alliages d'aluminium doublées d'un fond extérieur en acier inoxydable, les supports colaminés métalliques, par exemples les supports colaminés bicouches comprenant une couche en acier inoxydable (par exemple destinée à constituer la face intérieure de l'article) et une couche en aluminium ou en alliage d'aluminium, anodisé ou non (par exemple destinée à constituer la face extérieure de l'article).

De manière avantageuse, l'article peut être un article chauffant, et notamment un article de petit équipement ménager chauffant.

L'article de petit équipement ménager chauffant selon la présente invention peut notamment être un article culinaire ou un article de petit électroménager tel qu'un fer à repasser, un article pour le soin du cheveu, un pot isotherme (par exemple pour cafetière) ou un bol mixeur.

L'article de petit équipement ménager chauffant selon la présente invention peut notamment être un article culinaire, et en particulier un article culinaire dont l'une des deux faces opposées du support est une face intérieure, éventuellement concave, destinée à être disposée du côté d'aliments susceptibles d'être introduits dans ou sur ledit article, et dont l'autre face du support est une face extérieure, éventuellement 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 notamment des articles culinaires tels que les casseroles et les poêles, les woks et les sauteuses, les fait-tout et les marmites, les crêpières, les gaufriers, les grills, les moules et plaques pour la pâtisserie, les planchas, les plaques et grilles de barbecue, les appareils à raclette ou à fondue, les cuiseurs à riz, les confituriers, les cuves de machines à pain, les bols de préparation.

L'article de petit équipement ménager chauffant selon la présente invention peut notamment être un fer à repasser, tel qu'un fer à vapeur ou une centrale vapeur, et le support revêtu selon la présente invention est la semelle du fer à repasser.

5 L'article de petit équipement ménager chauffant selon la présente invention peut notamment être un article pour le soin du cheveu, tel qu'un fer à friser ou fer à lisser, et le support revêtu selon la présente invention est une des plaques chauffantes de l'article pour le soin du cheveu.

10 La présente invention a encore pour objet une utilisation du revêtement selon la présente invention, ou de la composition de couche de décor fonctionnel selon la présente invention, comme indicateur de température, en particulier dans un article chauffant.

15 La présente invention a encore pour objet un procédé de préparation d'un revêtement selon l'invention sur l'une au moins des faces d'un support, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) réalisation de la composition thermochrome comprenant le composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent ;

b) réalisation d'une composition de couche de décor fonctionnel comprenant la composition thermochrome ;

20 c) application de la composition de couche de décor sur la face du support pour former une couche de décor fonctionnel ; et

d) cuisson.

De manière avantageuse, la composition de couche de décor fonctionnel peut comprendre en outre au moins un liant, de préférence un liant thermostable.

25 Avantageusement, le procédé de préparation d'un revêtement selon la présente invention peut comprendre en outre l'application d'au moins une couche de finition sur la couche de décor entre les étapes c) et d).

30 De manière avantageuse, la face du support, sur laquelle est appliquée la composition de couche décor à l'étape c), peut avoir été préalablement revêtue d'au moins une sous-couche.

La couche de décor peut être appliquée sur le support par toute méthode appropriée connue de l'homme du métier, et notamment par sérigraphie, par pulvérisation, au rouleau, par tampographie, au rideau, par impression digitale.

Par impression digitale, on entend, au sens de la présente invention, une impression réalisée directement à partir de données informatiques en flux continu entre un ordinateur et la machine imprimante.

Avantageusement l'impression digitale du revêtement thermostable selon la présente invention est réalisée par un procédé jet d'encre.

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 :

[Fig. 1] est une vue schématique en coupe d'un exemple de réalisation d'une poêle selon l'invention ;

[Fig. 2] est une vue schématique en coupe de la poêle de la figure 1 munie d'un exemple de revêtement monocouche selon l'invention ; et

[Fig. 3] est une vue schématique en coupe de la poêle de la figure 1 munie d'un exemple de revêtement multicouche selon l'invention.

Sur la figure 1, on a représenté, à titre d'exemple d'article culinaire selon l'invention, une poêle 1 qui comprend un support 3 se présentant sous la forme d'une calotte creuse munie d'une poignée de préhension 4. Le support 3 comprend une face intérieure 31 qui est la face orientée du côté des aliments susceptibles d'être reçus dans la poêle 1, et une face extérieure 32 qui est destinée à être disposée vers une source de chaleur extérieure. Le support 3 comprend, sur sa face intérieure 31, un revêtement 2 selon l'invention.

La figure 2 représente une vue schématique en coupe de la poêle de la figure 1 munie d'un exemple de revêtement 2 monocouche selon l'invention. Le revêtement 2 comprend une couche de décor 20 comprenant au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent.

La figure 3 représente une vue schématique en coupe de la poêle de la figure 1 munie d'un exemple de revêtement 2 multicouche selon l'invention. Le revêtement 2 comprend une sous-couche 22, une couche de finition 21 et une couche de décor 20 comprenant au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'une composition de couche de décor à base d'Agl sans liant thermostable

5

Une composition de couche de décor comprenant Agl sans liant thermostable est réalisée à partir des composants détaillés ci-dessous.

Composants	Masses (g)
Eau	52,73
Agl	30,64
Épaississant	4,90
Ajusteur de pH	0,69
Solvant	11,04

Une pâte de décor est tout d'abord préparée en dispersant l'Agl dans l'eau.

10 Puis la composition de couche de décor est préparée en mélangeant ladite pâte de décor avec les autres composants.

Exemple 2 : Préparation d'une composition de couche de décor à base d'Agl sans liant thermostable

15

Une composition de couche de décor comprenant Agl sans liant thermostable est réalisée à partir des composants détaillés ci-dessous.

Composants	Masses (g)
Eau	50,0
Agl	37,5
Épaississant	5
Ajusteur de pH	0,5
Solvant	7

20 Une pâte de décor est tout d'abord préparée en dispersant l'Agl dans l'eau.

Puis la composition de couche de décor est préparée en mélangeant ladite pâte de décor avec les autres composants.

Exemple 3 : Préparation d'une composition de couche de décor à base d'Agl et d'un liant thermostable

5 Une composition de couche de décor comprenant Agl ainsi qu'un liant thermostable, le PTFE, est réalisée à partir des composants détaillés ci-dessous.

Composants	Masses (g)
Dispersion aqueuse de PTFE (60% extrait sec en masse)	59,06
Agl	23,62
Epaississant	2,19
Eau	3,13
Ajusteur de pH	0,48
Solvant	11,22
Antimousse	0,30

Une pâte de décor est tout d'abord préparée en dispersant l'Agl dans l'eau.

Puis la composition de couche de décor est préparée en mélangeant ladite pâte de décor avec les autres composants.

10

Exemple 4 : Préparation de revêtements à base de résine fluorocarbonée comprenant au moins une couche de décor comprenant Agl

15 Différentes compositions de couche de décor ont été formulées. Ces compositions ont une formulation de base commune comprenant notamment un solvant, de l'eau et des épaississants. De l'Agl et du PTFE ont été ajoutés à cette formulation de base dans des proportions respectives qui sont détaillées ci-dessous. Les compositions de couche de décor sont obtenues en dispersant tout
20 d'abord l'Agl dans l'eau, puis en mélangeant la pâte obtenue avec les autres composants.

	Sans PTFE	PTFE taux 1	PTFE taux 2	PTFE taux 3
Agl (masse sèche en g)	10	10	10	10
PTFE (masse sèche en g)	0	4,41	9,68	25,78
Ratio Agl/PTFE	n/a	2,27	1,03	0,39

Chacune de ces compositions a été appliquée par tampographie en une ou trois ou cinq couches sur un primaire à base de PTFE disposé sur un support.

Un finish transparent à base de PTFE a ensuite été déposé et le revêtement a été cuit à 430°C pendant 11 minutes.

- 5 Les revêtements obtenus présentent un décor de couleur vert-de-gris à température ambiante (20°C) sur fond noir (correspondant à la sous-couche). Les revêtements pour lesquels les compositions de couche de décor ont été déposées en une seule couche présentent un décor de couleur vert-de-gris plus pâle que les revêtements pour lesquels les compositions de couche de décor ont été déposées en plusieurs couches.

Différents tests de vieillissement ont été réalisés sur les revêtements obtenus.

- 10 Test du changement de couleur : les échantillons revêtus ont été chauffés jusqu'à 250°C. Une variation progressive de la couleur du décor, de la couleur vert-de-gris initiale à une couleur jaune/orange, a été observée pendant le chauffage, les propriétés colorimétriques du fond noir ne variant pas. Le contraste du changement de couleur est plus marqué lorsque le décor comprend du PTFE. On a laissé refroidir les échantillons jusqu'à la température ambiante ; une variation progressive de la couleur du décor, de la couleur jaune/orange à la couleur vert-de-gris initiale, a été observée pendant le refroidissement, les propriétés colorimétriques du fond noir ne variant pas.

- 20 Test à l'huile d'arachide 250°C : les échantillons ont été immergés durant quinze heures dans de l'huile d'arachide à 250°C. L'aspect des zones tampographiées a été observé avant et après le test. Un jaunissement net des zones tampographiées a été observé sur les configurations en trois et cinq couches. En outre, un encrassement spécifique a été observé sur les configurations en trois et cinq couches sur les zones tampographiées ne comportant pas de PTFE et le taux 1 de PTFE (ratio AgI/PTFE = 2,27). Les compositions de couche de décor comportant un ratio AgI/PTFE < 2,27 semblent être préservées de l'encrassement.

- 25 Test à l'eau à 82°C : les échantillons ont été immergés durant quarante-huit heures dans de l'eau à 82°C. L'aspect des zones tampographiées a été observé avant et après le test. Un blanchiment hétérogène a été observé sur les configurations sans PTFE et le taux 1 de PTFE (ratio AgI/PTFE = 2,27). Les compositions de couche de décor comportant un ratio AgI/PTFE < 2,27 semblent être

préservées de cet effet et la teinte des zones tampographiées correspondantes reste homogène et sans défaut.

REVENDEICATIONS

1. Revêtement (2) comprenant au moins une couche de décor fonctionnel (20), caractérisé en ce que
 - 5 - la couche de décor (20) comprend une composition thermochrome présentant une variation réversible de propriétés optiques et/ou colorimétriques lorsque le revêtement (2) est soumis, en partie ou en totalité, à une variation de température entre une température froide et une température chaude, la température froide étant comprise entre 0°C et 40°C et la température chaude étant
10 comprise entre 80°C et 400°C, et en ce que
 - la composition thermochrome comprend au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent.
2. Revêtement (2) selon la revendication 1, dans lequel le composé
15 thermochrome est sélectionné parmi le bromure d'argent, l'iodure d'argent.
3. Revêtement (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température chaude est comprise entre 120°C et 280°C.
- 20 4. Revêtement (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition thermochrome comprend en outre au moins un autre composé thermochrome et/ou au moins un pigment thermostable.
5. Revêtement (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 dans lequel la couche de décor (20) est exempte de liant.
6. Revêtement (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la couche de décor (20) comprend, outre la composition thermochrome, au moins un liant.
30
7. Revêtement (2) selon la revendication 6, dans lequel le liant comprend au moins un émail, une résine fluorocarbonée, une résine d'accroche, un polymère inorganique ou hybride organique-inorganique synthétisé par voie sol-gel, une laque, un tanin condensé.

8. Revêtement (2) selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, dans lequel le rapport entre la masse sèche de la composition thermochrome et la masse sèche du liant est inférieur à 3.

5

9. Composition de couche de décor fonctionnel comprenant :

- une composition thermochrome présentant une variation réversible de propriétés optiques et/ou colorimétriques lorsque la composition de couche de décor fonctionnel est soumise, en partie ou en totalité, à une variation de température entre une température froide et une température chaude, la température froide étant comprise entre 0°C et 40°C et la température chaude étant comprise entre 80°C et 400°C, et

10

- au moins un liant,

caractérisée en ce que la composition thermochrome comprend au moins un composé thermochrome de la famille des halogénures d'argent.

15

10. Composition de couche de décor fonctionnel selon la revendication 9, dans laquelle le composé thermochrome est sélectionné parmi le bromure d'argent, l'iodure d'argent.

20

11. Composition de couche de décor fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans laquelle la température chaude est comprise entre 120°C et 280°C.

25

12. Composition de couche de décor fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle la composition thermochrome comprend en outre au moins un autre composé thermochrome et/ou au moins un pigment thermostable.

30

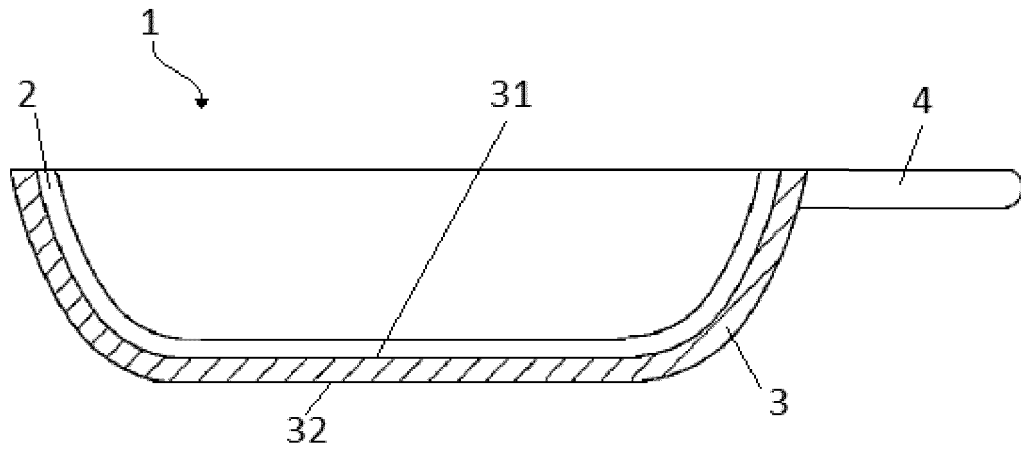
13. Composition de couche de décor fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans laquelle le liant comprend au moins un émail, une résine fluorocarbonée, une résine d'accroche, un polymère inorganique ou hybride organique-inorganique synthétisé par voie sol-gel, une laque, un tanin condensé.

14. Composition de couche de décor fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans laquelle le rapport entre la masse sèche de la composition thermochrome et la masse sèche du liant est inférieur à 3.

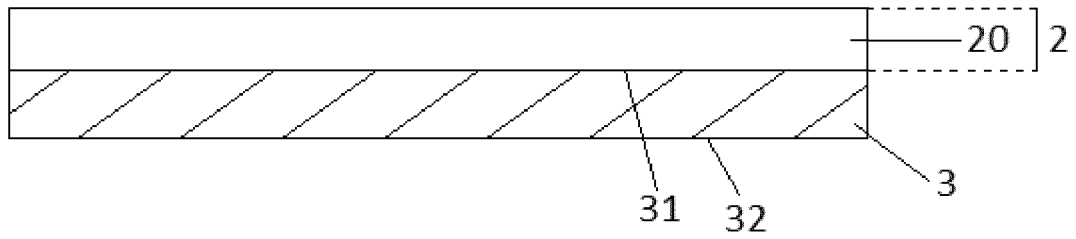
5 15. Article comprenant au moins un revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou au moins une composition de couche de décor fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 9 à 14.

10 16. Utilisation du revêtement (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou de la composition de couche de décor fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, comme indicateur de température.

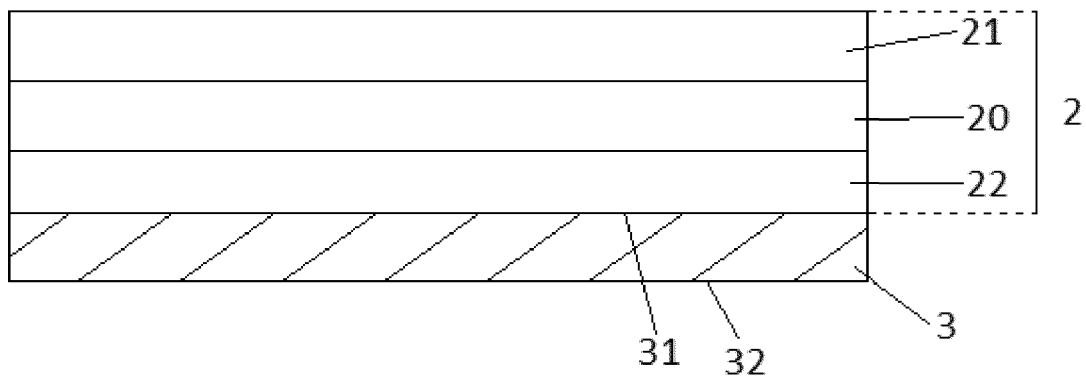
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 856397
FR 1856226

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	JP S55 58268 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 30 avril 1980 (1980-04-30) * lignes 1-5,13-15, alinéa 2 * * lignes 1-2,9-17,42-47, alinéa 3 * -----	1-16	G01K11/12 A47J36/02
X A	US 4 722 510 A (KOBAYASHI YUKIKO [JP] ET AL) 2 février 1988 (1988-02-02) * colonne 1, lignes 5-8,18-28,37-40,58-67 * -----	1,2,4, 15,16 5-14	
A,D	EP 1 405 890 A1 (OOO CORNING [RU]) 7 avril 2004 (2004-04-07) * alinéas [0001], [0002], [0004], [0006], [0007] * -----	1-16	
A,D	FR 2 784 459 A1 (SEB SA [FR]) 14 avril 2000 (2000-04-14) * page 1, lignes 4-8 * * page 1, ligne 35 - page 2, ligne 5 * * page 2, lignes 11-12 * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			G01K C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mars 2019		Phleps, Stefanie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1856226 FA 856397**

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 **26-03-2019**
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
JP S5558268	A	30-04-1980	AUCUN	

US 4722510	A	02-02-1988	JP H0262155 B2	25-12-1990
			JP S61275377 A	05-12-1986
			US 4722510 A	02-02-1988

EP 1405890	A1	07-04-2004	CN 1671816 A	21-09-2005
			EP 1405890 A1	07-04-2004
			JP 5027983 B2	19-09-2012
			JP 2004529246 A	24-09-2004
			US 2004182284 A1	23-09-2004
			WO 02092721 A1	21-11-2002

FR 2784459	A1	14-04-2000	AT 394656 T	15-05-2008
			AU 5990899 A	01-05-2000
			BR 9914412 A	26-06-2001
			CN 1323388 A	21-11-2001
			EP 1121576 A1	08-08-2001
			FR 2784459 A1	14-04-2000
			HK 1040281 A1	10-12-2004
			JP 3779156 B2	24-05-2006
			JP 2002527734 A	27-08-2002
			NO 339780 B1	30-01-2017
			TR 200101078 T2	21-08-2001
			US 6551693 B1	22-04-2003
			WO 0022395 A1	20-04-2000
