

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/091166 A2**

(43) Date de la publication internationale  
19 juin 2014 (19.06.2014)

(51) Classification internationale des brevets :  
C23D 5/06 (2006.01) C04B 41/86 (2006.01)  
C03C 8/14 (2006.01) C03C 17/25 (2006.01)  
C23D 5/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2013/053054

(22) Date de dépôt international :  
12 décembre 2013 (12.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1261963 12 décembre 2012 (12.12.2012) FR

(71) Déposant : SEB SA [FR/FR]; Les 4M, Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully (FR).

(72) Inventeurs : BERRUX, Aurélien; 45 rue Joseph de Montfort, F-73290 La Motte Servolex (FR). FONTAINE, Michel; 12 impasse du Semnoz, Les Molliaats, F-74150 Sales (FR). PERILLON, Jean-Luc; 22 Chemin des Fayettees, F-26130 Saint Paul Trois Chateaux (FR).

(74) Mandataire : NOVAGRAAF 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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), eurasien (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : ENAMEL COATING COMPRISING ANISOTROPIC PARTICLES AND COOKING ITEM PROVIDED WITH SUCH A COATING

(54) Titre : REVETEMENT EN EMAIL COMPORTANT DES PARTICULES ANISOTROPES ET ARTICLE CULINAIRE MUNI D'UN TEL REVETEMENT

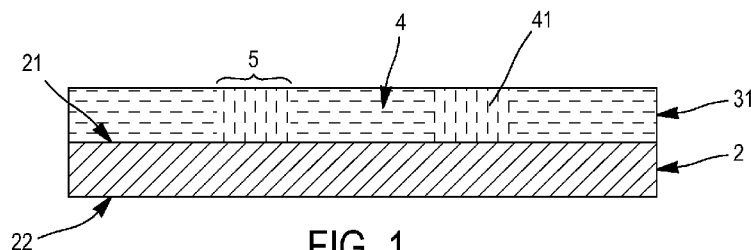


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to a protective coating including at least one layer of enamel (31), in which particles having an anisotropic shape (4) are dispersed, said layer including at least one area (5) in which said anisotropic particles (4) essentially include particles (41) that are perpendicular to the layer of enamel (31) in film form. The invention also relates to an item, for example a cooking item, including such a coating, and to a method for applying such a coating to a substrate.

(57) Abrégé : L'invention concerne un revêtement de protection comprenant au moins une couche d'email (31) dans laquelle sont dispersées des particules de forme anisotrope (4), ladite couche comprenant au moins une zone (5) dans laquelle lesdites particules anisotropes (4) comprennent essentiellement des particules perpendiculaires (41) à la couche d'email (31) sous forme de film. L'invention est également relative à un article, par exemple culinaire, comprenant un tel revêtement et à un procédé d'application d'un tel revêtement sur un substrat.



WO 2014/091166 A2

REVETEMENT EN EMAIL COMPORTANT DES PARTICULES ANISOTROPES ET ARTICLE CULINAIRE MUNI D'UN TEL REVETEMENT

La présente invention concerne de manière générale un article muni d'un revêtement émaillé incorporant des particules anisotropes (de type paillettes ou fibres) et pouvant être utilisé sur tout type de substrat, notamment métallique.

La présente invention concerne également un procédé d'application d'un tel revêtement sur un support.

Le domaine visé est en premier lieu celui des articles chauffants.

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

A titre d'exemples d'articles chauffants utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les articles culinaires (tels que des poêles sauteuses, casseroles, woks, crêpières, fait-tout, marmites, cocottes...), ou les couvercles chauffants et les bols mixeurs chauffants d'appareils de préparation de nourriture ou de boisson. Mais la présente invention peut également concerner tout autre type de surface et d'articles, tels que des articles de table comme des dessous de plat, des semelles d'un fer à repasser, des fers à friser, et des fers à lisser, des radiateurs, des porte-serviettes ou des poêles à bois, ou des plaques de barbecue, des coffres de barbecue ou des cuves de barbecue, des capots de chauffe plat.

Les revêtements émaillés sont particulièrement appréciés dans le domaine des articles chauffants, notamment culinaires, et dans celui des fers à repasser, et plus précisément des semelles de fers à repasser.

Dans le cas des semelles de fers à repasser, les propriétés tribologiques, thermiques et physicochimiques du

revêtement sont primordiales pour assurer la facilité de repassage. Un revêtement en émail est donc un compromis idéal pour revêtir la coiffe métallique d'une semelle de fer à repasser car il possède une bonne tenue thermique, un faible  
5 coefficient de frottement évoluant peu avec la température, un comportement hydrophile et une tenue à l'hydrolyse. L'inconvénient des revêtements émaillés pour les applications de type fer à repasser (comprenant notamment les fers à vapeur, les fers sec et les centrales vapeurs) réside dans  
10 leur faible tenue aux chocs. En effet, il pourra apparaître au niveau du bord revêtu de la coiffe émaillée (et plus particulièrement sur le pourtour de la coiffe revêtue), des petits éclats d'émail, notamment si le revêtement est soumis à des chocs causés par la manutention. De petits éclats d'émail  
15 pourront également apparaître par contacts répétés sur des pièces métalliques fixées sur les textiles à repasser (boutonniers, boutons pression, fermetures à glissière..).

Les revêtements en émail sont également particulièrement appréciés dans le domaine des articles culinaires car ils  
20 permettent d'obtenir des revêtements colorés qui présentent non seulement une bonne tenue au lave-vaisselle, une résistance élevée à la flamme et à la rayure, mais aussi un aspect décoratif primordial, bien souvent déterminant dans le choix du consommateur. Ils présentent toutefois l'inconvénient  
25 de s'écailler facilement au niveau de certaines zones particulièrement sensibles, qui sont les zones de forte sollicitation de l'article culinaire. Ces zones sont en général situées dans les zones de courbure de l'article ou dans les zones de raccordement avec la ou les poignées.

30 A titre de zone sensible, on peut notamment citer, pour un article culinaire, la zone de jonction entre le fond de la calotte et la paroi latérale de l'article ou le bord supérieur de l'article qui est rogné (rectifié) pour donner un bord lisse et plan, ou encore la zone supportant l'accroche de la  
35 poignée (car elle peut subir une déformation consécutive au soudage de l'élément de fixation), le fond qui en contact avec les grilles des brûleurs.

En outre, les revêtements émaillés présentent également l'inconvénient de présenter une dilatation thermique différente en fonction de la position de la flamme au niveau du fond de l'article. Or, il est important que le revêtement  
5 présente une dilatation thermique homogène, sinon on génère des microfissures qui nuisent à la tenue au lave-vaisselle.

Pour éviter les problèmes susmentionnés, la demanderesse a mis au point un revêtement émaillé comportant des paillettes, et plus généralement des particules de forme anisotrope, qui  
10 sont orientées de manière essentiellement perpendiculaire au revêtement formé dans les zones sensibles.

Par particules essentiellement perpendiculaires au revêtement, on entend, au sens de la présente invention, des particules qui sont majoritairement inclinées d'un angle  $\alpha$   
15 compris entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$ , de préférence entre  $45^\circ$  et  $90^\circ$ , et mieux entre  $60^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport au plan moyen du revêtement.

Il est connu de l'homme de l'art d'intégrer des particules telles que des paillettes dans des revêtements de type émail.  
20 Ainsi, par exemple, les brevets français FR2472596 et FR813737 décrivent des revêtements émaillés pour articles culinaires, dans lesquels on incorpore des paillettes en mica ou en nacre dans un revêtement émaillé.

Par ailleurs, la demande internationale WO 2011/42886 et le brevet américain US 3,480,461 concernent la décoration  
25 d'une semelle de fer à repasser à l'aide d'un revêtement émaillé comportant des pigments ou des charges.

Toutefois, aucune de ces références ne décrit une quelconque orientation de ces particules (paillettes, pigments  
30 ou charges) dans une zone spécifique du revêtement, notamment en vue de son renforcement, ni *a fortiori* que cette orientation puisse être réalisée par application d'un champ magnétique au niveau de cette zone.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet  
35 un article chauffant comprenant un support présentant deux faces opposées, dont l'une au moins est recouverte d'un revêtement de protection, caractérisé en ce que ledit revêtement de protection comprend au moins une couche d'émail

dans laquelle sont dispersées des particules de forme anisotrope, la couche d'émail comprenant au moins une zone dans laquelle les particules anisotropes sont essentiellement perpendiculaires à la couche d'émail sous forme de film.

5 Les particules de forme anisotrope peuvent avantageusement représenter 0,05 à 10 %, de préférence 0,1 à 7 %, et mieux 1 à 5 % en poids du poids total de la couche d'émail. Idéalement, les particules de forme anisotrope représentent 2 à 3 % en poids du poids total de la couche d'émail (31).

10 Dans la zone où les particules sont essentiellement perpendiculaires, la résistance à l'écaillage et aux chocs est nettement améliorée. En outre, cette zone ne présente pas une dilatation thermique différente de celle du reste du revêtement.

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

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

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

Ainsi, dans le cas de particules aptes être orientées par un moyen mécanique (comme les fibres), l'orientation  
30 essentiellement perpendiculaire à la couche de revêtement peut par exemple résulter d'un positionnement lié au procédé d'application du revêtement, comme par exemple l'orientation au travers d'un applicateur monodirectionnel comme une micro-buse.

35 Dans le cas de particules aptes à être orientées par un moyen physique (par exemple électrique ou magnétique), l'orientation essentiellement perpendiculaire des particules anisotropes par rapport à la couche de revêtement peut

résulter d'un positionnement consécutif ou simultané à l'application du revêtement, comme par exemple l'orientation de particules magnétisables sous l'effet d'un champ magnétique ou de particules électrisables sous l'effet d'un champ électrique.

Par particules magnétisables, on entend, au sens de la présente invention des particules aptes à être orientées sous l'effet d'un champ magnétique.

Les particules magnétisables peuvent se présenter sous différentes natures.

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

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

A titre d'exemples de particules magnétisables composites, on peut notamment citer les paillettes de mica enrobées d'un matériau ferromagnétique, comme par exemple les paillettes de mica enrobées d'une ferrite de la forme  $(MO, Fe_2O_3)$  où M est un métal divalent, par exemple des paillettes de mica enrobées de  $Fe_3O_4$  (magnétite) ou de  $Fe_2O_3$ , ou de  $FeO$ . D'autres matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques peuvent également être utilisés : on peut par exemple citer le cobalt, le nickel, ou l'alliage d'Heussler constitué uniquement de métaux non ferromagnétiques (61 % Cu, 24 % Mn, 15 % Al), ou certaines terres rares comme les lanthanides, les oxydes de cuivre-manganèse et aluminium.

L'avantage présenté par les paillettes de mica enrobées réside dans le fait qu'elles résistent particulièrement bien à la température de cuisson élevée des émaux pour métaux, à savoir des températures allant de 550°C pour des émaux sur aluminium à 850°C pour des émaux sur acier ou fonte d'acier. De plus, ces paillettes en mica offrent une meilleure résistance à l'alcalinité des barbotines d'émail obtenues par hydrolyse.= (par exemple une barbotine d'émail pour aluminium

présente un pH de 13). On peut également citer les fibres d'acier inoxydable enrobées d'un matériau sol-gel, comme protection vis-à-vis de la corrosion lors des étapes de mise en œuvre du revêtement, ou des paillettes dont le cœur est en métal ferromagnétique et l'enveloppe est en un matériau sol-gel.

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

Par particules non magnétisables, on entend, au sens de la présente invention des particules non magnétisables ou faiblement magnétisables ayant un moment magnétique nul ou faible (inférieur à 1 uem/g).

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

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

Le revêtement de protection de la présente invention peut en outre avantageusement comporter, adjacente à la zone dans laquelle les particules sont essentiellement perpendiculaires à la couche de revêtement en émail, au moins une zone dans laquelle les particules sont disposées de manière essentiellement parallèle et/ou aléatoire à la couche d'émail se présentant sous forme de film, de manière à renforcer les zones sensibles.

Par particules essentiellement parallèles à la couche de revêtement émaillé, on entend au sens de la présente invention, des particules qui sont majoritairement inclinées d'un angle  $\alpha$  compris entre  $0^\circ$  et  $20^\circ$  par rapport à la couche de revêtement.

L'alternance des zones dans lesquelles les particules sont disposées de manière essentiellement parallèle et/ou aléatoire à la couche d'émail et des zones dans lesquelles les particules sont essentiellement perpendiculaires à la couche

d'émail permet de définir un décor, qui pourra être perçu par l'utilisateur comme un décor tridimensionnel.

Selon un premier mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la couche d'émail du revêtement de protection selon l'invention peut comprendre une seule couche continue et destinée à être disposée sur un support.

Selon un deuxième mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la couche d'émail du revêtement de protection selon l'invention peut comprendre :

- une sous-couche transparente et exempte de particules magnétisables, qui est continue et est destinée à être disposée sur un support, et
- une couche de finition dans laquelle sont dispersées les particules magnétisables, la couche de finition étant continue et recouvrant partiellement ou complètement la sous-couche.

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

Selon un troisième mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la couche d'émail du revêtement de protection selon l'invention peut comprendre :

- une sous-couche colorée et exempte de particules magnétisables, qui est continue et est destinée à être disposée sur un support, et
- une couche de finition dans laquelle sont dispersées les particules magnétisables, la couche de finition étant continue et recouvrant partiellement ou complètement la sous-couche.

Selon un quatrième mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la couche d'émail du revêtement de protection selon l'invention peut comprendre :

- une sous-couche transparente ou colorée et exempte de particules magnétisables, la sous-couche étant continue et destinée à être disposée sur un support,
- une première couche de finition dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables, la première couche de

finition étant continue et recouvrant complètement la sous-couche, et

- une deuxième couche de finition dans laquelle sont également dispersées des particules magnétisables, la deuxième couche de finition étant continue et recouvrant partiellement ou complètement la première couche de finition

Selon un cinquième mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la couche d'émail du revêtement de protection selon l'invention peut comprendre :

- une sous-couche colorée, dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables, la sous-couche colorée étant continue et destinée à être disposée sur un support, et

- une couche de finition transparente, dans laquelle sont également dispersées des particules magnétisables, la couche de finition étant continue et recouvrant partiellement ou complètement la sous-couche colorée.

Un tel mode de réalisation présente l'avantage de renforcer mécaniquement chaque couche et la liaison mécanique entre chaque couche.

De manière avantageuse, pour les modes de réalisation à au moins deux couches (deuxième à cinquième modes de réalisation), la sous-couche peut présenter une épaisseur comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ , et la ou les couches de finition peuvent présenter une épaisseur comprise entre 20 et 60  $\mu\text{m}$ .

Selon un sixième mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le revêtement de protection selon l'invention peut comprendre :

- une couche d'émail comprenant :

■ une sous-couche exempte de particules magnétisables et qui est transparente ou colorée, cette sous-couche étant continue et destinée à être disposée sur un support, et

■ au moins une couche médiane (313) qui est soit une couche colorée, soit une couche magnétisable dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables (41), ladite couche médiane (313) étant continue et recouvrant

partiellement ou complètement ladite sous-couche (310), et

- une première couche de vernis magnétisable, continue et dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables, cette première couche de vernis recouvrant partiellement ou complètement la couche médiane en émail, et
- une deuxième couche de vernis incolore et transparente, non magnétisable, continue et recouvrant complètement la première couche de vernis magnétisable, de manière à garantir la tenue chimique et la tenue au lave-vaisselle.

De manière avantageuse, pour ce sixième mode de réalisation, la sous-couche peut présenter une épaisseur comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ , la couche médiane en émail peut présenter une épaisseur comprise entre 20 et 60  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne les couches de vernis recouvrant la couche médiane en émail, la couche de vernis magnétisable peut présenter avantageusement une épaisseur comprise entre 15 et 40  $\mu\text{m}$ , et la couche de vernis de protection peut présenter une épaisseur comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ .

Pour l'ensemble de ces modes de réalisation, par couche colorée (qu'il s'agisse d'une sous-couche, d'une couche de finition ou d'une couche de vernis), on entend au sens de la présente invention une couche comportant au moins un pigment opaque choisi parmi les pigments thermostables comme par exemple les spinelles, les pigments céramiques, les oxydes, les organométalliques comme le bleu d'outremer, les pigments en paillettes micacé ou silicié (non magnétisables), les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges.

De manière avantageuse, quelque soit le mode de réalisation envisagé, la couche d'émail du revêtement de protection de l'article chauffant selon l'invention peut en outre comporter en outre une couche d'émail externe discontinue, qui est sérigraphiée ou tampographiée.

Dans le cas où l'article chauffant selon l'invention est un article culinaire, la couche externe en émail peut

également comprendre des charges arrondies, qui sont avantageusement sphériques avec un diamètre compris entre 5 et 40  $\mu\text{m}$ , et de préférence entre 15 et 20  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur de la couche externe (32) variant entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ . Ces billes font saillie à la surface de la couche externe d'émail.

A titre de charges arrondies (ou billes) utilisables dans la couche d'émail externe selon l'invention, on peut notamment citer les billes en acier inoxydable, en cuivre, en bronze ou en acier réfractaire.

De préférence, on utilise des billes en acier inoxydable. Les charges arrondies sont avantageusement présentes dans la couche externe d'émail à raison de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de couche externe. Ces charges arrondies permettent à la fois d'augmenter la résistance à l'usure du revêtement d'émail et d'en réduire (lorsque les charges affleurent à la surface de la couche d'émail) le coefficient de frottement en raison de la diminution de la surface de contact entre l'article et la plaque de cuisson et de la moindre dureté des billes par rapport à celle de la couche d'émail. Ainsi, le revêtement est facilement nettoyable et ne présente pas de risque de rayer des surfaces sensibles telles que des plaques vitrocéramiques ou à induction.

En ce qui concerne la nature du support de l'article, celui-ci peut être réalisé en un matériau choisi parmi les métaux, le verre et les céramiques.

A titre de supports métalliques conformes à l'invention, on peut citer les supports présentant une structure :

- monocouche en aluminium ou alliage d'aluminium poli, brossé ou microbillé, sablé, traité chimiquement, ou en fonte d'aluminium, ou en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte d'acier ou d'aluminium,

- soit un support métallique multicouches, en partie ou en totalité, comprenant de l'extérieur vers l'intérieur les couches suivantes acier inoxydable ferritique / aluminium/acier inoxydable austénitique ou encore acier inoxydable / aluminium / cuivre / aluminium / acier inoxydable austénitique, ou encore une calotte d'aluminium de fonderie,

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

A titre d'exemples d'articles selon l'invention, on peut notamment citer les articles culinaires, les couvercles  
5 chauffants ou les bols mixeurs chauffants d'appareils de préparation de nourriture ou de boisson, ou encore les semelles de fer à repasser, les articles de tables comme par exemple les dessous de plats, des radiateurs ou des poêles à bois, ou encore des fers à friser, et des fers à lisser, des  
10 porte-serviettes ou des plaques de barbecue, des coffres de barbecue ou des cuves de barbecue.

Enfin, la présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication, sur un support d'article chauffant, d'un revêtement comprenant au moins une couche d'émail dans  
15 laquelle sont dispersées des particules de forme anisotrope, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'orientation desdites particules anisotropes par un moyen physique (par exemple par application d'un champ électrique ou magnétique) ou mécanique (par exemple lors de l'application du revêtement à  
20 l'aide d'applicateur monodirectionnel comme une micro-buse) dans au moins une zone de la couche d'émail.

Le support et les particules anisotropes sont tels que définis précédemment.

De manière avantageuse, le procédé selon l'invention, peut  
25 comprendre les étapes suivantes :

- a) la fourniture du support ;
- b) l'application par pulvérisation sur l'une des faces du support d'au moins une composition d'émail dans laquelle sont dispersées des particules anisotropes comprenant des  
30 particules magnétisables ;
- c) l'orientation par aimantation des particules magnétisables en appliquant un champ magnétique, l'aimantation c) étant réalisée soit au cours de l'application b) de la composition d'émail sur le support, soit immédiatement après  
35 ladite étape d'application b) ; puis
- d) de manière optionnelle une étape de séchage, de préférence à une température comprise entre la température ambiante et 150°C, suivie

e) d'une cuisson réalisée à une température d'au moins 500°C.

Les particules magnétisables sont telles que définies précédemment.

5 Dans ce mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise des particules de forme anisotrope magnétisables : l'étape d) d'orientation des particules magnétisables est donc une étape d'aimantation réalisée par application d'un champ magnétique, qui est réalisée soit au  
10 cours de l'application de la composition d'émail, soit postérieurement à cette étape d'application d), mais en tout état de cause préalablement à l'étape e) de cuisson.

On obtient après séchage et cuisson un revêtement de protection présentant simultanément une résistance élevée à  
15 l'écaillage et aux chocs et une dilatation thermique homogène dans tout le revêtement.

Dans ce mode de réalisation du procédé selon l'invention dans lequel les particules anisotropes sont magnétisables et orientées par aimantation, l'étape b) d'application de la  
20 couche d'émail peut avantageusement comprendre les sous-étapes suivantes :

- b1) la pulvérisation sur l'une des faces du support d'une composition d'émail de sous-couche exempte de particules magnétisables, ladite composition d'émail étant transparente  
25 ou colorée pour former une sous-couche non cuite ; puis

- b2) la pulvérisation sur cette sous-couche non cuite d'au moins une composition d'émail de finition dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables, pour former une couche d'émail de finition non cuite.

30 De préférence, l'étape b) d'application de la couche d'émail peut en outre comprendre après l'étape b2) mais préalablement à la cuisson e), une étape b3) de pulvérisation sur le couche d'émail de finition non cuite d'au moins une deuxième composition d'émail de finition dans laquelle sont  
35 également dispersées des particules magnétisables, pour former une deuxième couche d'émail de finition (312) non cuite.

Enfin, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre, après réalisation d'une étape de séchage d) de la

ou des couches d'émail de finition formées (l'étape de séchage n'étant alors plus optionnelle mais nécessaire pour ce mode de réalisation), une étape d'application par sérigraphie sur ladite couche d'émail de finition d'une couche de pâte d'émail, pouvant ou non comprendre des charges arrondies.

Ces charges arrondies (ou billes) sont telles que définies précédemment.

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'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une première variante de réalisation ;
- la figure 2 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une deuxième variante de réalisation (montrant deux sous-variantes 2a et 2b) ;
- la figure 3 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une troisième variante de réalisation (montrant deux sous-variantes 3a et 3b) ;
- la figure 4 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une quatrième variante de réalisation ;
- la figure 5 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une cinquième variante de réalisation (montrant quatre sous-variantes 5a à 5d) ;
- la figure 6 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article culinaire conforme à l'invention selon une sixième variante de réalisation ;

- la figure 7 représente une vue schématique en coupe d'une portion de semelle de fer à repasser conforme à l'invention selon une septième variante de réalisation ;
- 5 - la figure 8 représente une vue de dessous de la semelle de fer à repasser représentée sur la figure 7 ;
- la figure 9 représente une vue schématique en coupe de la disposition des aimants sous un support d'article revêtu pour réaliser l'étape d'aimantation ;
- 10 - la figure 10 est une vue détaillée de la figure 9 au niveau de la zone Z (définie par les bords de deux aimants et l'entrefer) ;
- 15 - la figure 11 est une vue de dessus (photographie) d'une portion de semelle d'un fer à repasser sous laquelle on a disposé des aimants permanents sous forme de bandes à contour triangulaire ;
- la figure 12 est une vue détaillée de la figure 1 au niveau d'une zone spécifique Z (définie par les bords de deux aimants et l'entrefer) ;
- 20 - la figure 13 représente une série de trois images 13A à 13B de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe de semelle de fer à repasser figure 3 réalisées au niveau de la zone spécifique Z.

Sur la figure 1, on a représenté une portion de support d'article conforme à l'invention selon une première variante de réalisation. L'une des faces 21 du support 2 est munie d'un film 31 continu et monocouche d'un revêtement en émail dans lequel sont dispersées des particules de forme anisotrope 41.

La figure 1 montre que le film 31 comprend au moins une zone 5 dans laquelle les particules de forme anisotrope 41 sont essentiellement perpendiculaires au film 31.

35 Cette orientation spécifique des particules anisotropes 41 dans la zone 5 peut par exemple être obtenue par aimantation si les particules anisotropes 41 comportent des particules magnétisables. En pratique, on procède de la manière

suivante : on dispose sous le support 2, du côté de la face 22 non revêtue, un aimant permanent, notamment de type de type élastomère (ce qui limite les conditions d'aimantation à une température inférieure à 80°C) ou un électroaimant. Il est également possible d'utiliser un aimant permanent de type Ferrite ou Néodyme, ou encore un aimant électro-induit. Dans ce cas, la valeur de température maximale des conditions dans lesquelles s'effectue l'aimantation peut être alors supérieure à 80°C, mais devra rester en dessous de la température de curie des aimants utilisés. Pour obtenir une image holographique spécifique, on utilisera un aimant présentant la forme souhaitée, que l'on découpera et/ou usinera dans un matériau ferromagnétique permanent ou électro-induit.

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

La figure 1 montre clairement que les particules magnétisables 41 du film monocouche d'émail 31 sont orientées perpendiculairement à ce film dans la zone spécifique 5, selon les lignes de champ produites par l'aimant permanent situé juste au-dessous de cette zone 5.

La figure 2 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support 2 d'article conforme à l'invention selon une deuxième variante de réalisation, montrant deux sous-variantes illustrées respectivement sur les figures 2a et 2b. Les deux-sous variantes illustrées sur les figures 2a et 2b se différencient de la variante de réalisation illustrée sur la figure 1 en ce que le revêtement d'émail sous forme de film 31 est bicouche.

Pour les deux sous-variantes illustrées sur les figures 2a et 2b, le revêtement bicouche 31 comprend une sous-couche 310 disposée sur l'une des faces 21 du support 2 (exempte de particules de forme anisotrope) et une couche de finition 311 se présentant sous forme d'un film continu d'émail recouvrant la sous-couche 310, les particules anisotropes 41 étant incluses dans la couche de finition 311. La sous-couche 210 peut être colorée, comme le montre la figure 2a, ou transparente, comme le montre la figure 2b. L'orientation des

les particules anisotropes 41 peut, de la même manière que pour la première variante de réalisation, être réalisée par aimantation si ces particules anisotropes 41 comportent des particules magnétiques.

5 La figure 3 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une troisième variante de réalisation, montrant également deux sous-variantes illustrées respectivement sur les figures 3a) et 3b). Chacune de ces sous variantes 3a) et 3b) se  
10 différencie des variantes de réalisation illustrées sur les figures 2a et 2b respectivement en ce que le revêtement d'émail 31 bicouche une deuxième couche de finition 312 dans laquelle sont également dispersées des particules anisotropes 41.

15 La figure 3 montre également que le revêtement d'émail 31 bicouche de la figure 3 comporte un motif tridimensionnel formé par l'alternance de zones 6 avec des particules anisotropes 41 essentiellement parallèles au revêtement 31 et de zones 5 avec des particules anisotropes 41 essentiellement  
20 perpendiculaires au film.

Ici aussi, l'orientation spécifique des particules anisotropes 41 dans les zones 5 sera réalisée par aimantation si les particules anisotropes sont magnétisables.

Ainsi, dans le cas d'un article culinaire dont le fond du  
25 support destiné à être revêtu a une forme sensiblement circulaire, cette aimantation peut par exemple être réalisée en disposant sous le support (de forme sensiblement circulaire), du côté de la face 22 non revêtue, une pluralité d'aimants permanents concentriques en élastomère, qui émettent  
30 un champ magnétique de même intensité ou d'intensités différentes, par exemple de l'ordre de 80 mT mesurée(s) de manière indépendante. Ces aimants concentriques peuvent avantageusement se présenter sous forme d'un disque central de faible diamètre (par exemple égal ou inférieur à 15 mm) et  
35 d'une pluralité d'anneaux concentriques disposés autour de ce disque central d'une largeur de l'ordre de 10 à 15 mm. Ces aimants peuvent avantageusement être disposés sur un substrat (par exemple un plateau en acier inoxydable) pouvant se

déplacer perpendiculairement au support de l'article. Ce déplacement peut se faire au moyen d'un vérin qui amène le substrat (ou plateau) à proximité de l'article à aimanter, de manière à définir un entrefer.

5 Dans le cas d'une semelle à fer à repasser ayant une coiffe de forme sensiblement triangulaire destinée à être revêtu, on dispose par exemple des bandes d'aimants (par exemple en élastomère sous les zones à renforcer du support 22, du côté de la face 22 non revêtue. Ces bandes peuvent être  
10 continues ou discontinues et présenter la forme sensiblement triangulaire de la coiffe. Elles émettent un champ magnétique de même intensité ou d'intensités différentes, par exemple de l'ordre de 80 mT mesuré de manière indépendante.

Les particules anisotropes magnétisables vont alors  
15 s'orienter selon les lignes de champ, c'est-à-dire perpendiculairement au support 2 (ou au film 31) au niveau des zones 5 sous lesquelles on a disposé un aimant (les lignes de champ étant perpendiculaires au revêtement en émail 31, et parallèlement au support 2 (et donc au revêtement 31) dans les  
20 zones 6 où les lignes de champ sont parallèles au support 2, avec un continuum d'orientation progressive des particules anisotropes magnétisables entre ces deux zones.

La figure 4 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une  
25 quatrième variante de réalisation, qui se différencie de la sous-variante de réalisation illustrée sur la figure 2a, en ce que la sous-couche 310 comporte des particules anisotropes 41. De même que pour la troisième variante de réalisation illustrée sur les figures 3a) et 3b), le revêtement d'émail 31  
30 bicouche de la figure 3 comporte un motif tridimensionnel formé par l'alternance de zones 6 avec des particules anisotropes 41 essentiellement parallèles au revêtement 31, et de zones 5 avec des particules anisotropes 41 essentiellement perpendiculaires au film. Si les particules anisotropes 41  
35 comportent ou sont des particules magnétiques, l'orientation des particules dans les zones 5 pourra être obtenue en disposant des aimants sous le support 2.

La figure 5 représente une vue schématique en coupe

d'une portion de support d'article conforme à l'invention selon une cinquième variante de réalisation, montrant quatre sous-variantes illustrées respectivement sur les figures 5a) à 5d). Ces figures montrent un support 2, dont l'une des faces 21 est revêtue d'une couche d'émail comprenant :

- une sous-couche 310 exempte de particules magnétisables 41, et qui est transparente (comme illustré sur les figures 5a et 5b) ou colorée (comme illustré sur les figures 5c et 5d),
- une couche médiane 313 qui est soit une couche colorée (comme illustrée sur les figures 5b et 5d), soit une couche magnétisable laquelle dans laquelle sont dispersées des particules anisotropes de préférence magnétisables 41, la couche médiane 313 étant continue et recouvrant la sous-couche 310).

La couche médiane 313 est elle-même recouverte par :

- une première couche de vernis transparente ou colorée 321, continue et dans laquelle sont dispersées des particules anisotropes 41, qui sont de préférence magnétisables, et
- une deuxième couche de vernis incolore 322 continue et recouvrant complètement et/ou partiellement la première couche de vernis 321.

Ici aussi, l'orientation spécifique des particules anisotropes 41 dans les zones 5 sera réalisée par aimantation si les particules anisotropes sont magnétisables.

La figure 6 représente une vue schématique en coupe d'une portion de support d'article culinaire conforme à l'invention selon une sixième variante de réalisation. Dans cette variante spécifique à un article culinaire tel qu'une poêle 1, le support 2 comprend une face intérieure 22 qui est la face orientée du côté des aliments susceptibles d'être reçus dans la poêle 1, et une face extérieure 21 qui est destinée à être disposée vers une source de chaleur extérieure. Le support 2 comprend, sur sa face intérieure 22, un revêtement antiadhésif 7 (par exemple en matériau sol-gel ou en résine fluorocarbonée), et sur sa face extérieure 21 un revêtement 3

comprenant :

- une couche d'émail 31 continue, qui est pigmentée et comporte des particules magnétisables 41,
- 5       ▪ une couche de vernis incolore 32, continue et dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables 41, et
- 10       ▪ une couche d'émail externe 33 discontinue, qui est obtenue par sérigraphie ou tampographie, comportant des billes métalliques 34 (en cuivre, en bronze ou en acier réfractaire).

La figure 7 représente une vue schématique en coupe d'une portion de semelle de fer à repasser conforme à l'invention selon une septième variante de réalisation, et la figure 8  
15 représente une vue de dessous de la semelle illustrée sur la figure 7.

Dans cette variante spécifique à une semelle de fer à repasser, le support 2 comprend, sur sa face extérieure 21 destinée à être en contact avec le linge à repasser, un  
20 revêtement 3 qui est sensiblement identique à celui illustré sur la figure 6 : il ne s'en différencie que par l'absence de charges arrondies dans la couche d'émail externe 33 discontinue.

Les figures 9 à 13 sont décrites plus en détail au niveau  
25 des exemples qui suivent, qui illustrent l'invention sans en limiter la portée.

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

## **EXEMPLES**

### Test de résistance à l'écaillage

35       L'aptitude à résister à l'écaillage de différents revêtements de protection, de mêmes épaisseurs (entre 70 et 80  $\mu\text{m}$ ) et appliqués sur des substrats métalliques identiques, est évaluée comme suit.

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

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

10

### **Produits**

#### Supports

- support d'article culinaire en alliage d'aluminium (par  
15 exemple l'alliage 4917),
- coiffe d'une semelle de fer à repasser en alliage d'aluminium (par exemple l'alliage 3003),
- support d'article culinaire en fonte d'acier et en tôle d'acier.

20

#### Paillettes ferromagnétiques

A titre de paillettes ferromagnétiques utilisables dans le cadre de la présente invention, on pourra utiliser dans les  
25 compositions B1 et V1 :

- les paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer commercialisées par la société ECKART sous la dénomination STAPA TA Ferricon 200 (paillettes magnétisables),
- 30 - les paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Colorona Blackstar blue ou green (paillettes magnétisables),
- les paillettes de mica non enrobées commercialisées par  
35 la société MERCK sous la dénomination Iriodin 119 (paillettes non magnétisables).

Charges

- billes en acier inoxydable.

Compositions

5

**Composition de barbotine d'émail B1 pigmentée avec charges magnétisables pour substrat aluminium** (articles culinaires, semelles de fers à repasser en aluminium ou en fonte d'aluminium...).

10

On prépare une barbotine de fritte d'émail B1 dont la composition est donnée ci-dessous dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

15

<b>Composants de la barbotine B1</b>	<b>Quantité (parties en poids)</b>
Fritte d'émail F1	100
Eau	45 à 60
Acide Borique	0 à 4
Acide Molybdique	0 à 4
Hydroxyde de Potassium	0 à 2
Carbonate ; Silicate ou Metasilicate de soude	0 à 5
Pigments	0 à 30
Paillettes ferromagnétiques	0,1 à 10

Les teneurs indiquées sont des parties en poids pour 100 parties en poids de fritte (quantité de référence dans la composition de la barbotine).

20

La composition de la fritte d'émail F1 est donnée dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

<b>Composants de la fritte F</b>	<b>Quantité (pourcentages massiques)</b>
SiO <sub>2</sub>	33,8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,31
SbO	3,64
Na <sub>2</sub> O	20,42
BaO <sub>2</sub>	3,7
K <sub>2</sub> O	15,23
TiO <sub>2</sub>	15,21
WO	1,69
Total	100

Les teneurs indiquées sont des pourcentages massiques par rapport au poids de la fritte.

### **Composition de barbotine d'émail B2 pour supports d'article culinaire en fonte d'acier**

10

On prépare une barbotine de fritte d'émail B2 dont la composition est donnée ci-dessous dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3

15

<b>Composants de la barbotine B2</b>	<b>Quantité (parties en poids)</b>
Fritte d'émail F2	100
Eau	35 à 50%
Argile	6 à 9%
bentonite	0,1 à 0,4%
Acide Borique	0,2 à 0,4%
Quartz 200	8 à 15%
ZrO <sub>2</sub>	0 à 2%

Les teneurs indiquées sont des parties en poids pour 100 parties en poids de fritte (quantité de référence dans la composition de la barbotine).

5 La composition de la fritte d'émail F2 est donnée dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

<b>Composants de la fritte F2</b>	<b>Quantité (pourcentages massiques)</b>
SiO <sub>2</sub>	50-60%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-15%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-14%
Na <sub>2</sub> O	6-12%
CaO	3-7%
ZnO	3-5%
CoO	0-4%
MnO <sub>2</sub>	0-4%
NiO	0-4%
Total	100

10

Les teneurs indiquées sont des pourcentages massiques par rapport au poids de la fritte.

#### **Composition de vernis V1 pigmentée avec charges magnétisables**

15

On prépare une composition de vernis V1 dont la composition est donnée ci-dessous dans le tableau 5 ci-dessous.

20

Tableau 5

Composants du vernis V1	Quantités (parties en poids)
Fritte d'émail F	100
Eau	40 à 60
Carbométhylcellulose	0 à 10
Gomme de xanthane	0 à 10
Paillettes ferromagnétiques	0,1 à 10

5 **Composition B3 de barbotine d'émail blanc de couverture pour fonte d'acier (avec charges magnétisables)**

10 On prépare une barbotine pigmentée de fritte d'émail B3 destinée à constituer un émail blanc de couverture. Sa composition est donnée dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Composants de la barbotine B3	Quantité (parties en poids)
Fritte d'émail F3	100
Eau	30 à 55%
Argile	6 à 9%
bentonite	0,1 à 0,4%
Quartz	3 à 6%
Gomme organique	0 à 0,5%
Acide Borique	0,2 à 0,4%
Pigment minéral pour nuance teinte (ex : jaune ZrSiPr, bleu CoO.)	0 à 5%
Paillettes ferromagnétiques	0,1 à 7%

Le tableau 7 reprend la composition de la fritte F3 utilisée pour l'émail de couverture blanc.

Tableau 7

5

<b>Composants de la fritte F3</b>	<b>Quantité (pourcentages massiques)</b>
SiO <sub>2</sub>	40-50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5%
TiO <sub>2</sub>	13-20%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-14%
Na <sub>2</sub> O	6-12%
K <sub>2</sub> O	3-8%
CaO	3-7%
ZnO	3-5%
MgO	0-2%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-4%
Total	100

**Compositions de pâte sérigraphique (avec et sans charges arrondies)**

10

On prépare une première composition de pâte sérigraphique P3 exempte de charge, dont la composition est donnée ci-dessous dans le tableau 8 ci-après.

15 On prépare une deuxième composition de pâte sérigraphique P4 avec des charges, dont la composition est également donnée ci-dessous dans le tableau 8 ci-après.

Tableau 8

Composants des pâtes sérigraphiques P3 et P4	Quantité (parties en poids) Pâte P3 avec billes d'acier	Quantité (parties en poids) Pâte P4 sans billes d'acier
Fritte F	100	100
Oxyde de fer noir	20	20
Huile (terpénique)	35	35
Billes d'acier	20	0

5 **EXEMPLE 1 : Réalisation d'un revêtement de protection conforme à l'invention sur la face externe d'un support article culinaire en alliage d'aluminium.**

10 On applique par pulvérisation, sur la face externe du support d'article culinaire en alliage d'aluminium, la barbotine B1 dont la composition est donnée dans le tableau 1, pour former une couche d'émail 31 (d'épaisseur 35  $\mu\text{m}$ ). Puis, on applique sur cette couche d'émail 31 la composition de vernis V1 dont la composition est donnée dans le tableau 2, pour  
15 former une couche de vernis 32 (d'épaisseur 35  $\mu\text{m}$ ).

20 On oriente par aimantation les paillettes magnétisables contenues dans les couches d'émail 31 et de vernis 32 dans certaines zones du revêtement de protection, immédiatement après l'application de ces couches, par application d'un champ magnétique de 70 mT au moyen de deux aimants permanents 51, 52  
25 disposés sous le substrat (en l'occurrence sous la face du support opposée à celle qui est revêtue), comme cela est schématiquement illustré sur les figures 9 et 10. Sous l'action du champ magnétique, les paillettes de mica, grâce à leur enrobage d'oxyde de fer magnétique, s'orientent selon les lignes de champ, c'est à dire au droit de l'aimant, et en particulier sensiblement verticalement dans les zones P1 et P2 représentées sur la figure 9.

Pour favoriser cette orientation des paillettes, il est préférable que la viscosité des couches appliquée soit la plus faible possible. Pour cela, l'introduction d'une petite quantité d'un solvant lourd non COV tel que l'hexylène glycol permet de réduire l'évaporation à la pulvérisation et offre procure une durée d'application des aimants plus élevée, permettant une orientation après pulvérisation facilitée. On évitera donc tout séchage de la couche d'émail avant d'avoir orienté les charges magnétiques. Toutefois, les aimants pourront être appliqués jusqu'au séchage final du revêtement, pour consolider l'orientation. Ce mode est particulièrement recommandé si on veut obtenir un décor avec une perception nette de relief.

Ces couches sont ensuite séchées à une température inférieure à 150°C, et de préférence comprise entre 60 et 80°C, pour obtenir un biscuit sec sur lequel on applique par sérigraphie une pâte d'émail P3 (comportant des billes d'acier) dont la composition est donnée dans le tableau 4 pour former une couche externe discontinue d'émail 33. Puis on procède à la cuisson de l'article dans des fours classiques à convection ou radiation de 500 à 1000°C pendant 5 à 30 minutes en fonction du support à revêtir.

Les observations de ce revêtement au Microscope Electronique à Balayage (MEB) au niveau de la zone Z correspondent aux images MEB représentées à la figure 13 (pour la semelle de fer à repasser), qui montrent que :

- les paillettes tendent à s'orienter perpendiculairement au support (c'est-à-dire qu'une majorité d'entre elles présentent un angle d'inclinaison par rapport au support compris entre 45 et 90°) à l'endroit où les lignes de champs sont perpendiculaires au support 2, c'est-à-dire dans la zone C, correspondant à la zone 5 (figure 13C),
- les paillettes tendent à s'orienter parallèlement au support (c'est-à-dire qu'une majorité d'entre elles présentent un angle d'inclinaison par rapport au support inférieur à 20°), à l'endroit où les lignes de champs sont perpendiculaires au support 2

(figure 13b montrant spécifiquement la zone B, correspondant à la zone 6).

5 **EXEMPLE 2 : Réalisation d'un revêtement de protection conforme à l'invention sur la coiffe d'une semelle de fer à repasser.**

On réalise sur la coiffe de la semelle de fer à repasser le même revêtement qu'à l'exemple 1, hormis l'absence de  
10 billes d'acier dans la couche externe d'émail (cette couche externe d'émail étant obtenue à partir de la pâte sérigraphique P4 sans billes d'acier).

L'orientation des particules magnétisables est réalisée, comme pour l'exemple 1, par application d'un champ magnétique  
15 de 70 mT au moyen de deux aimants permanents 51, 52 disposés sous le substrat (en l'occurrence sous la face du support opposée à celle qui est revêtue), comme cela est illustré schématiquement sur les figures 9 et 10 et réellement sur la  
figure 11. Sous l'action du champ magnétique, les paillettes  
20 de mica, grâce à leur enrobage d'oxyde de fer magnétique, s'orientent selon les lignes de champ, c'est à dire au droit de l'aimant sensiblement verticalement (zone C).

Les observations de ce revêtement au Microscope Electronique à Balayage (MEB) au niveau de la zone Z sont  
25 représentées par les images MEB représentées à la figure 13 (figures 13a à 13c montrant respectivement les zones A à C).

L'observation de ce revêtement au microscope optique au niveau de la zone Z sont représentées sur la figure 12, où il est possible de visualiser la succession des différentes zones  
30 A, B et C. Sur cette figure :

- la zone C (correspondant à la référence 5 sur les figures 1 à 7), qui est la zone entre les deux aimants 51 et 52 où les lignes de champs magnétiques sont perpendiculaires au support, est  
35 une zone de couleur noire, car on ne perçoit que peu, voire pas du tout le reflet des particules magnétisables (du fait de leur position verticale par rapport au support) ;

- la zone B (correspondant à la référence 6 sur les figures 1 à 7), qui est située au bord de l'aimant 51 à l'endroit où les lignes de champs sont parallèles au support, est une zone claire et brillante, car c'est dans cette zone que le reflet des particules magnétisables est le plus intense ;
- la zone A, qui est essentiellement définie comme la partie centrale de l'aimant 51, présente une brillance moyenne (comprise entre celle observée dans la zone B et celle observée dans la zone C), car les particules magnétisables sont orientées par rapport au support d'un angle intermédiaire (supérieur à 20° mais moindre que celui observé dans la zone C).

**EXEMPLE 3 : Réalisation d'un revêtement de protection conforme à l'invention sur la face interne et/ou externe d'un support article culinaire en fonte d'acier.**

Cet article sera traité généralement en 2 couches avec 2 cuissons.

On applique par pulvérisation, sur la paroi intérieure et extérieure d'un support d'article culinaire en fonte d'acier préalablement grenailé et dégraissé une première couche de barbotine d'émail B2 (voir tableaux 5 et 6) généralement opaque. Cette couche sera cuite entre 800°C et 850°C pendant 4 à 12 minutes.

On notera qu'il est possible dès la première couche d'utiliser des paillettes ferromagnétiques : si tel est le cas, leur orientation sera facilitée si les aimants sont appliqués lorsque que l'émail est encore liquide, soit avant le séchage et la cuisson. Le séchage permettra de maintenir l'orientation des paillettes soumis aux champs magnétiques des aimants.

Après cuisson et refroidissement de l'article émaillé d'une première couche, on applique la barbotine d'émail de couverture B3.

L'épaisseur de cette seconde couche sera de 100 à 200 µm. Cette couche permettra d'obtenir le renforcement mécanique lié à l'orientation des paillettes lors de l'application du champ magnétique. Cette étape sera privilégiée et facilitée lorsque la barbotine d'émail est encore liquide (mobilité favorisée). Cette seconde cuisson s'effectuera entre 750°C et 820°C pendant 4 à 12 minutes.

On notera que les émaux décrits ci-dessus dans le cas de métaux en fonte d'acier pour application culinaire ou petit électroménager peuvent être appliqués soit à l'intérieur de l'article soit à l'extérieur de l'article. Leur renforcement des propriétés mécaniques peut avoir lieu à l'intérieur de l'article (contact multiples avec des ustensiles : fouet, couteau, spatule...) ou à l'extérieur de l'article (plaque de cuisson, évier, grille de four...).

Le revêtement décrit ci-dessus présente une amélioration significative par rapport au même revêtement dépourvu de paillettes magnétisables orientées dans la barbotine B3. L'optimisation de la résistance à l'écaillage est bénéfique par exemple par le choc d'un ustensile métallique lors d'une utilisation classique.

Un accroissement de la résistance est observable par un test non-normalisé en utilisant un marteau de masse 300 g chutant d'une hauteur de 15 cm en moins de 1 seconde sur la surface de l'article en fonte émaillé. L'impact se fait sans écaillage dans le cas de la barbotine chargée de paillettes alors qu'on en observe un en l'absence de paillettes.

**EXEMPLE COMPARATIF 4 : Réalisation d'un revêtement de protection sur la face externe d'une semelle de fer à repasser exempt de particules magnétisables.**

On réalise, de la même manière qu'à l'exemple 2 un revêtement de protection comprenant une couche d'émail 31, sur laquelle est déposée une couche de vernis 32, puis une couche d'émail sérigraphique 33. Le revêtement de protection de

l'exemple comparatif 1 se différencie de celui de l'exemple 1 par l'absence de paillettes magnétisables dans les couches d'émail 31, de vernis 32, et de couche d'émail sérigraphique 33.

5

**EXEMPLE 5: Evaluation de la résistance à l'écaillage sur un article culinaire en aluminium**

10 On évalue l'aptitude à résister à l'écaillage des revêtements de protection de l'exemple 2 au niveau des zones B et C, ainsi que dans l'exemple comparatif 2 (pas de zone particulière car pas d'aimantation) conformément au test  
indiqué précédemment. Les résultats obtenus sont présentés  
15 dans le tableau 9 ci-après.

Tableau 9

	Epaisseur du revêtement (en $\mu\text{m}$ )	Délamination au métal (en N)
<b>Exemple 1</b> (avec paillettes orientées) Mesure réalisée au niveau d'une zone C	70-80 $\mu\text{m}$	27,22 $\pm$ 1,41
<b>Exemple 1</b> (avec paillettes non orientées) Mesure réalisée au niveau d'une zone B	70-80 $\mu\text{m}$	21,39 $\pm$ 0,76
<b>Exemple 2</b> (avec paillettes orientées) Mesure réalisée au niveau de la zone C sur les figures 11 et 12	70-80 $\mu\text{m}$	26,79 $\pm$ 1,33
<b>Exemple 2</b> (avec paillettes non orientées) Mesure réalisée au niveau de la zone B sur les figures 11 et 12	70-80 $\mu\text{m}$	21,76 $\pm$ 0,82
<b>Exemple comparatif 4</b> (sans paillettes)	70-80 $\mu\text{m}$	23,04 $\pm$ 0,44

Les valeurs de délamination indiquées dans le tableau 5 correspondent à une valeur moyenne d'éclat au métal pour 4 mesures par échantillon.

5 La comparaison de la valeur de délamination mesurée au niveau de la zone B de l'exemple 1 ou 2 avec celle de l'exemple comparatif 2 montre que la force à appliquer lors du test pour obtenir une délamination au métal est plus faible lorsque les particules sont orientées parallèlement au revêtement, que s'il n'y a pas de paillettes magnétisables, 10 car les paillettes horizontales sont susceptibles de faciliter la délamination.

La comparaison de la valeur de délamination mesurée au niveau de la zone C de l'exemple 1 ou 2 avec celle mesurée au 15 niveau de la zone B du même exemple montre clairement que la force à appliquer lors du test pour obtenir une délamination au métal est plus importante lorsque les particules sont orientées perpendiculairement au revêtement, que lorsqu'elles sont parallèles, ce qui signifie que la résistance à 20 l'écaillage est meilleure lorsque le revêtement comporte des particules orientées. Dans ce cas, elles ont un rôle de renforcement.

REVENDICATIONS

1. Article chauffant (1) caractérisé en ce qu'il comprend un support (2) présentant deux faces opposées (21, 22), dont l'une (21) au moins est recouverte d'un revêtement de protection (3),

caractérisé en ce que ledit revêtement de protection (3) comprend au moins une couche d'émail (31) dans laquelle sont dispersées des particules de forme anisotrope (4), ladite couche comprenant au moins une zone (5) dans laquelle lesdites particules anisotropes (4) comprennent essentiellement des particules perpendiculaires (41) à la couche d'émail (31) sous forme de film.

2. Article selon la revendication 1, dans lequel lesdites particules (4) représentent 0,05 à 10 en poids par rapport au poids total de la couche d'émail (31).

3. Article selon la revendication 2, dans lequel lesdites particules (4) représentent 0,1 à 7 % en poids par rapport au poids total de la couche d'émail (31).

4. Article selon la revendication 3, dans lequel lesdites particules représentent 1 à 5 %, et de préférence 2 à 3 % en poids du poids total de la couche d'émail (31).

5. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdites particules comprennent des particules aptes à être orientées (41) par un moyen mécanique ou physique.

6. Article selon la revendication 5, dans lequel en ce que lesdites particules aptes à être orientées (41) sont des particules magnétisables.

7. Article selon la revendication 6, dans lequel lesdites particules magnétisables (41) comprennent au moins un métal ferromagnétique.

8. Article selon l'une des revendications 6 ou 7, dans lequel ladite couche d'émail (31) comporte en outre des particules non magnétisables.

5

9. Article selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel les particules magnétisables (41) et le cas échéant les particules non magnétisables, présentent une structure cœur-enveloppe.

10

10. Article selon la revendication 9, dans lequel le métal ferromagnétique des particules magnétisables (41) est dans le cœur et/ou dans l'enveloppe desdites particules (41).

15

11. Article selon la revendication 10, dans lequel les particules magnétisables (41) sont des paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeO}$ .

20

12. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comportant en outre, adjacente à la zone (5), au moins une zone (6) dans laquelle les particules (4) de forme anisotrope sont disposées de manière aléatoire ou de manière essentiellement parallèle à la couche d'émail (31).

25

13. Article selon la revendication 12, dans lequel l'alternance des zones (5) et (6) définit un décor.

30

14. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel la couche d'émail (31) comprend :

35

- une sous-couche (310) transparente et exempte de particules magnétisables (41), qui est continue et est destinée à être disposée sur un support, et
- au moins une couche de finition (311) dans laquelle sont dispersées les particules magnétisables (41), ladite couche de finition (311) étant continue et recouvrant partiellement ou complètement ladite sous-couche (310).

15. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel la couche d'émail (31) comprend :

- une sous-couche (310) colorée et exempte de particules magnétisables (41), qui est continue et est destinée à être disposée sur un support, et
- une couche de finition (311) dans laquelle sont dispersées les particules magnétisables (41), ladite couche de finition (311) étant continue et recouvrant partiellement ou complètement ladite sous-couche (310).

16. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel la couche d'émail (31) comprend :

- une sous-couche (310) transparente ou colorée et exempte de particules magnétisables (41), ladite sous-couche (310) étant continue et destinée à être disposée sur un support,
- une première couche de finition (311) dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables (41), ladite première couche de finition (311) étant continue et recouvrant complètement ladite sous-couche (310), et
- une deuxième couche de finition (312) dans laquelle sont également dispersées des particules magnétisables (41), ladite deuxième couche de finition (311) étant continue et recouvrant partiellement ou complètement ladite première couche de finition (311).

17. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel la couche d'émail (31) comprend :

- une sous-couche (310) colorée, dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables (41), ladite sous-couche (310) étant continue et destinée à être disposée sur un support, et
- au moins une couche de finition (311) transparente, dans laquelle sont également dispersées des particules magnétisables (41), ladite couche de finition (311) étant continue et recouvrant partiellement ou complètement ladite sous-couche (310).

18. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel :

- la sous-couche (310) présente une épaisseur comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ , et
- 5 - la ou les couches de finition (311, 312) présentent une épaisseur comprise entre 20 et 60  $\mu\text{m}$ .

19. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel :

- 10 - la couche d'émail (31) comprend :
  - une sous-couche (310) exempte de particules magnétisables (41), et qui est transparente ou colorée, ladite sous-couche (310) étant continue et destinée à être disposée sur un support,
  - 15 ▪ une couche médiane (313) qui est soit une couche colorée, soit une couche magnétisable laquelle dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables (41), ladite couche médiane (313) étant continue et recouvrant partiellement ou
  - 20 complètement ladite sous-couche (310), et
- ladite couche médiane (313) est recouverte complètement ou partiellement par :
  - une première couche de vernis magnétisable (321), continue et dans laquelle sont dispersées
  - 25 des particules magnétisables (41), et
  - une deuxième couche de vernis (322) incolore et transparente, continue et recouvrant complètement ladite première couche de vernis magnétisable (321).

30

20. Article (3) selon la revendication 19, dans lequel :

- la sous-couche (310) présente une épaisseur comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ ,
- la couche médiane (313) présente une épaisseur comprise
- 35 entre 20 et 60  $\mu\text{m}$ ,
- la couche de vernis magnétisable (321) présente une épaisseur comprise entre 15 et 40  $\mu\text{m}$ , et

- la couche de vernis de protection (322) présente une épaisseur comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ .

21. Article (3) selon l'une quelconque des revendications 5 14 à 20, dans lequel la couche d'émail (31) comporte en outre une couche d'émail externe (33) discontinue, qui est sérigraphiée ou tampographiée.

22. Article (3) selon la revendication 21, dans lequel la 10 couche externe d'émail (33) comporte des charges arrondies, qui sont de préférence des billes en acier inoxydable, en cuivre, en bronze ou en acier réfractaire.

23. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 22, caractérisé en ce que le support (2) est réalisé en un matériau choisi parmi les métaux, le verre, et les céramiques.

24. Article selon la revendication 23, caractérisé en ce que le support (2) est :

- 20 - soit un support métallique monocouche en aluminium ou alliage d'aluminium poli, brossé ou microbillé, sablé, traité chimiquement, ou en fonte d'aluminium, ou en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, ou en fonte d'acier ou d'aluminium,
- 25 - soit un support métallique multicouches, en partie ou en totalité, comprenant de l'extérieur vers l'intérieur les couches suivantes acier inoxydable ferritique / aluminium/acier inoxydable austénitique ou encore acier inoxydable / aluminium / cuivre / aluminium / acier 30 inoxydable austénitique, ou encore une calotte d'aluminium de fonderie, d'aluminium ou d'alliages d'aluminium doublée d'un fond extérieur en acier inoxydable.

35 25. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est un article culinaire, ou un couvercle chauffant, ou un bol mixeur chauffant d'un appareil de préparation de nourriture ou de boisson, ou une semelle de fer

à repasser, un article de table tel qu'un dessous de table, ou un radiateur, ou un porte-serviettes ou un poêle à bois, ou une plaque de barbecue, ou un coffre ou une cuve de barbecue.

5           26. Procédé de réalisation, sur un support (2) d'article chauffant (1), d'un revêtement de protection (3) comprenant au moins une couche d'émail (31) dans laquelle sont dispersées des particules (4) de forme anisotrope,  
            caractérisé en ce que ledit procédé comprend une étape  
10 d'orientation desdites particules anisotropes (4) par un moyen physique ou mécanique dans au moins une zone (5) de la couche d'émail (31).

15           27. Procédé selon la revendication 26, comprenant les étapes suivantes :

- a) la fourniture du support (2) ;
- b) l'application par pulvérisation sur l'une des faces du support (2) d'au moins une composition d'émail dans laquelle sont dispersées des particules anisotropes comprenant  
20 des particules magnétisables (41) ;
- c) l'orientation par aimantation desdites particules magnétisables (41) en appliquant un champ magnétique, ladite aimantation c) étant réalisée soit au cours de l'application b) de la composition d'émail sur le support, soit  
25 immédiatement après ladite étape d'application b) ; puis
- d) de manière optionnelle une étape de séchage, de préférence à une température comprise entre la température ambiante et 150°C, suivie
- e) d'une cuisson réalisée à une température d'au moins  
30 500°C.

28. Procédé selon la revendication 27, dans lequel l'étape b) d'application comprend :

- b1) la pulvérisation sur l'une des faces du support  
35 (2) d'une composition d'émail de sous-couche exempte de particules magnétisables, ladite composition d'émail étant transparente ou colorée pour former une sous-couche (310) non cuite ; puis

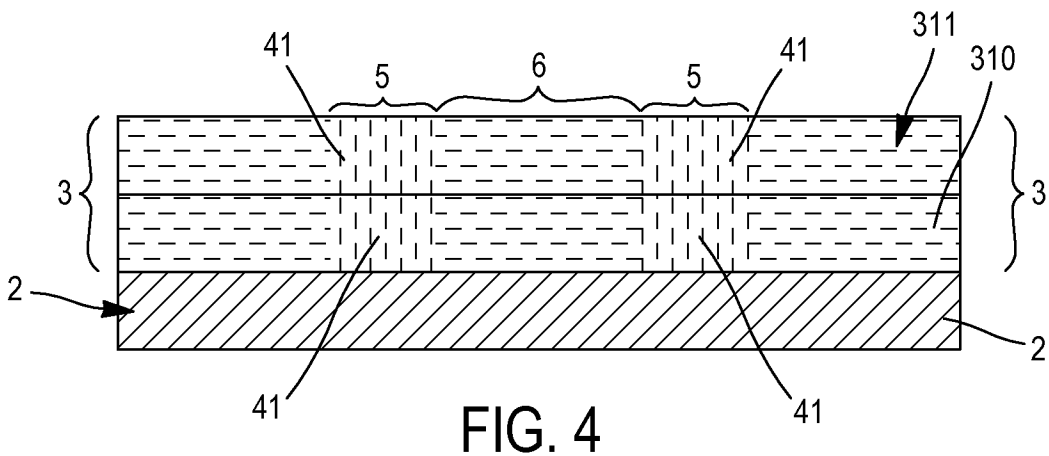
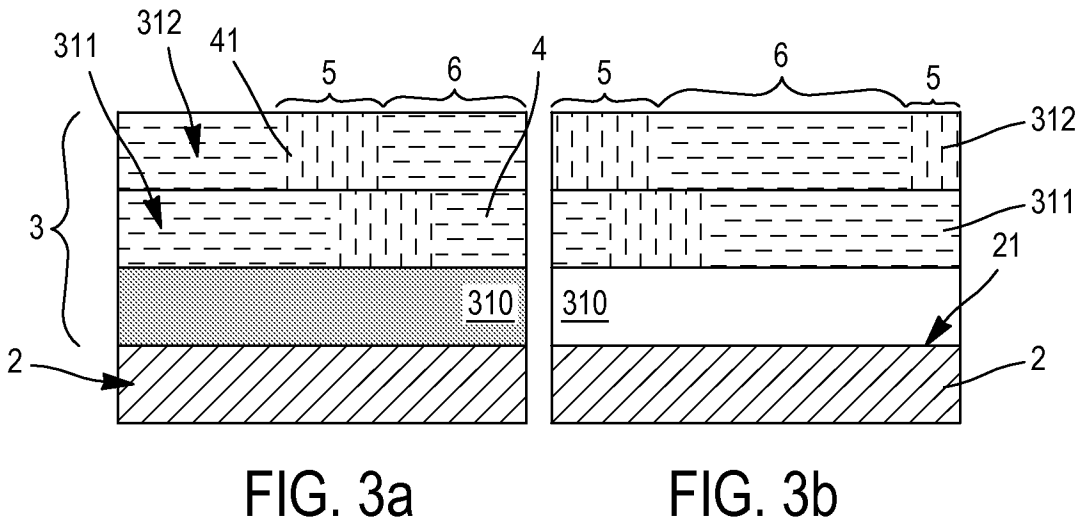
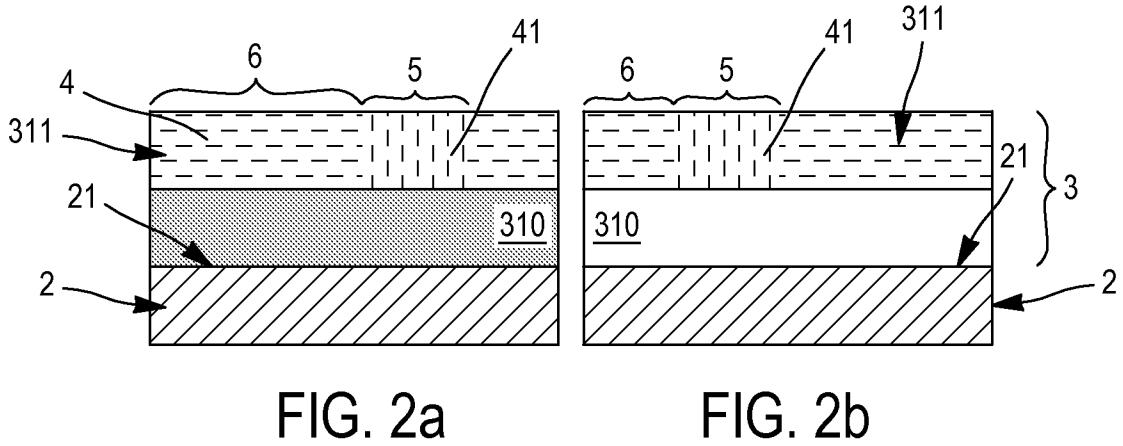
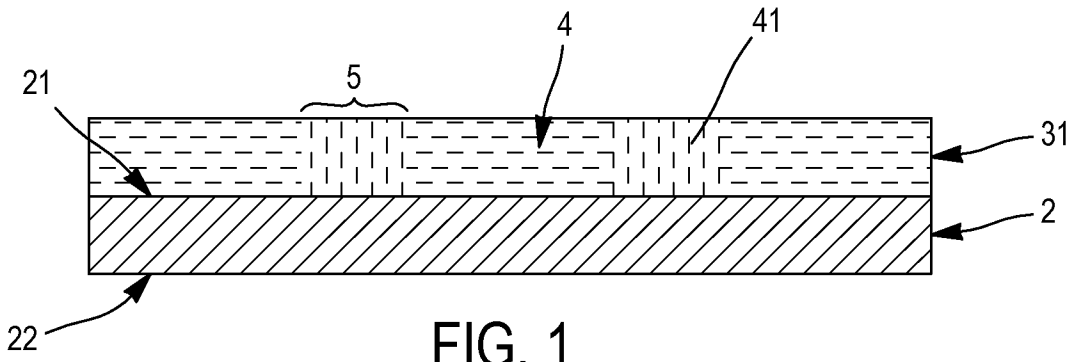
- b2) la pulvérisation sur ladite sous-couche (310) non cuite d'au moins une composition d'émail de finition dans laquelle sont dispersées des particules magnétisables (41), pour former une couche d'émail de finition (311) non cuite.

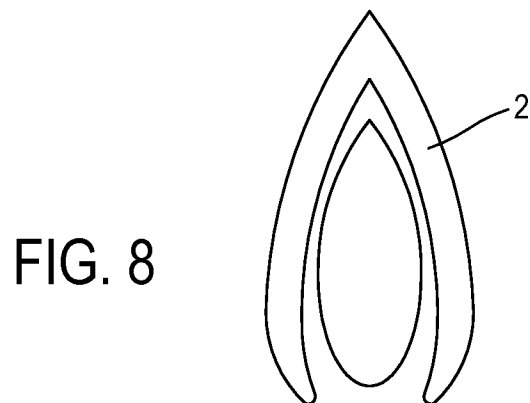
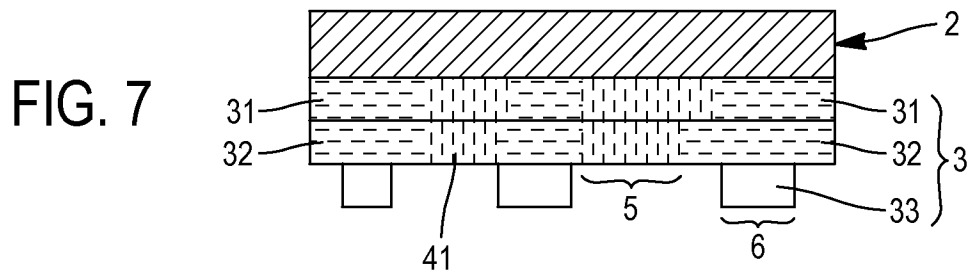
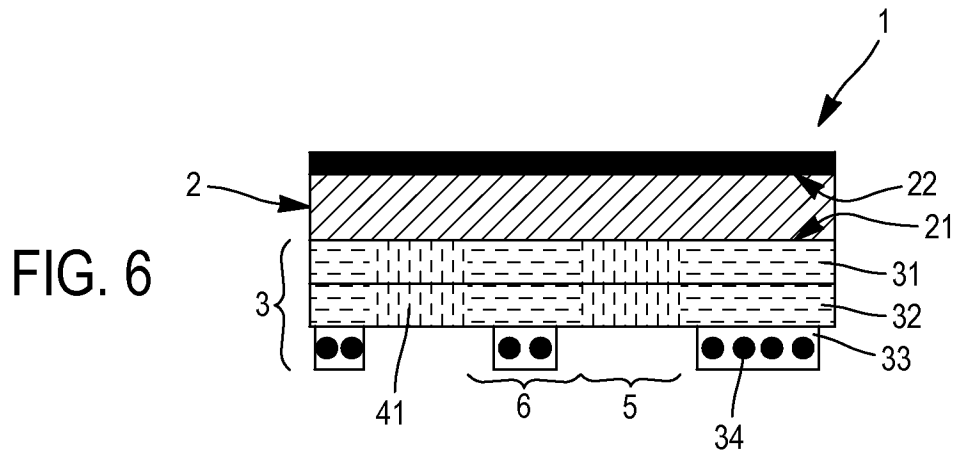
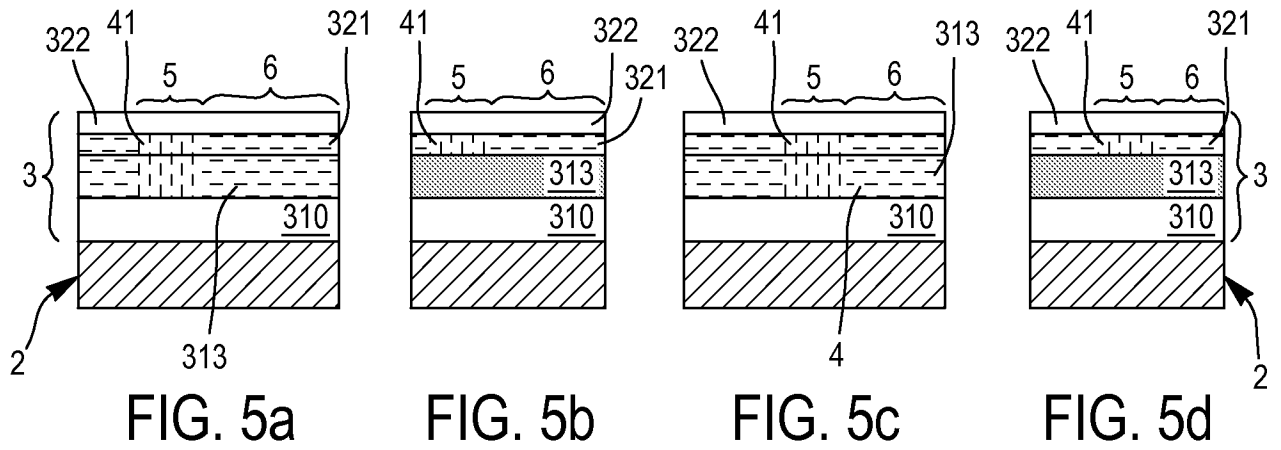
5

29. Procédé selon la revendication 28, dans lequel l'étape b) comprend en outre entre les étapes b2) et d) de séchage ou e) de cuisson, une étape b3) de pulvérisation sur ladite couche d'émail de finition (311) non cuite d'au moins  
10 une deuxième composition d'émail de finition dans laquelle sont également dispersées des particules magnétisables (41), pour former une deuxième couche d'émail de finition (312) non cuite.

15 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisé en ce qu'il comporte, après réalisation d'une étape de séchage d) de la ou des couches d'émail de finition (311, 312), une étape d'application par sérigraphie  
20 de pâte d'émail (33), pouvant ou non comprendre des charges arrondies.

1 / 4





3 / 4

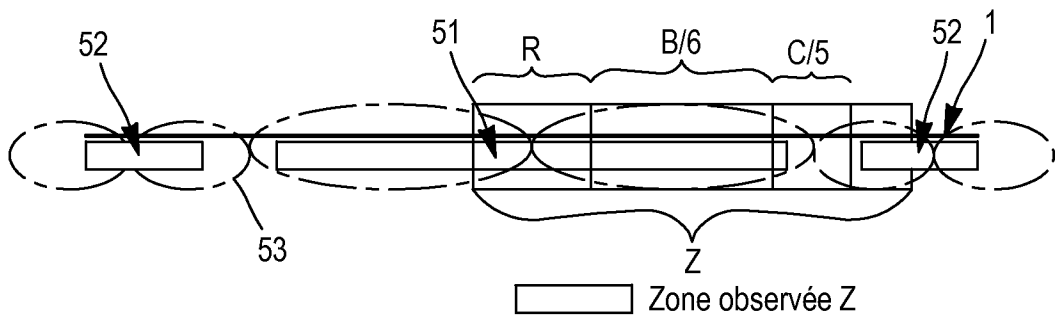


FIG. 9

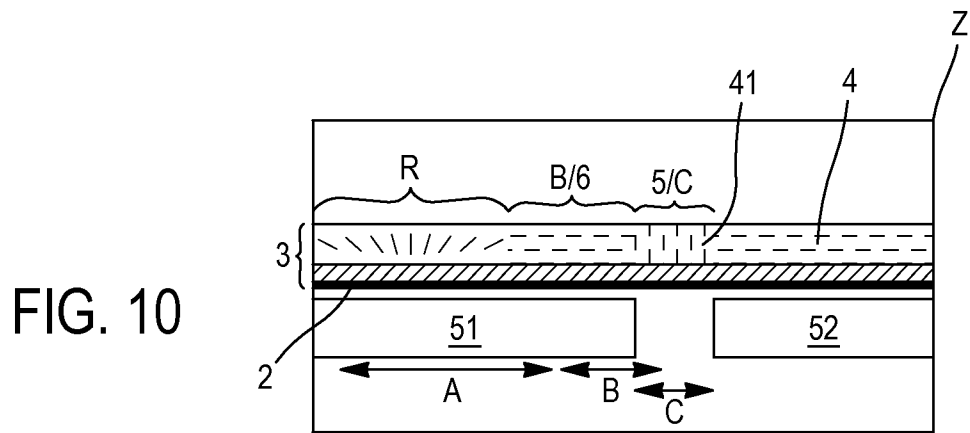


FIG. 10

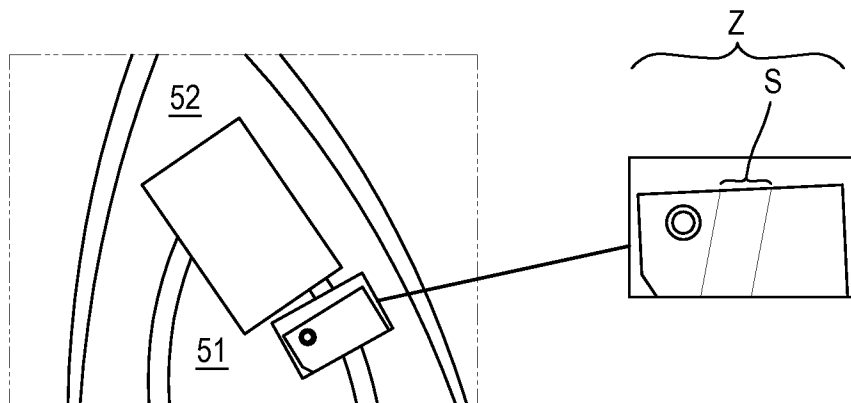


FIG. 11

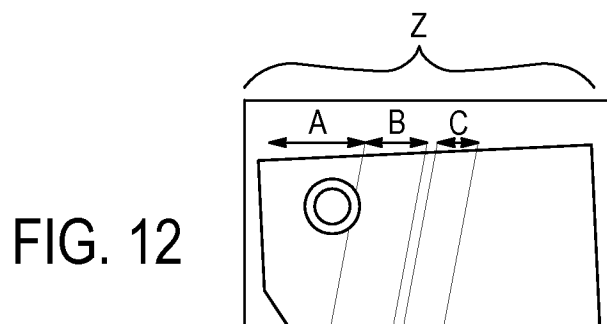


FIG. 12

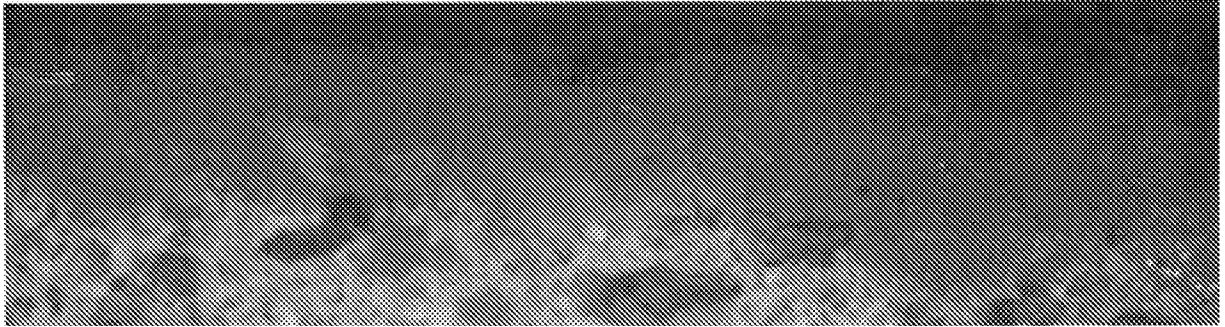


FIG. 13a

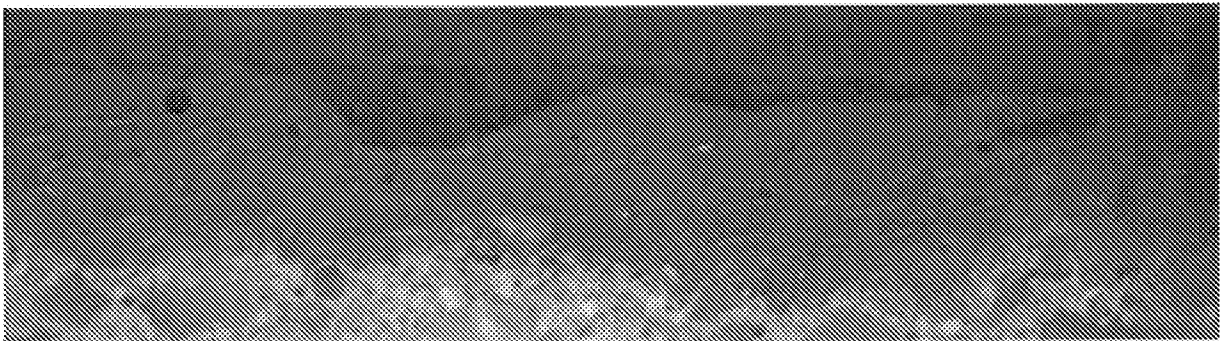


FIG. 13b

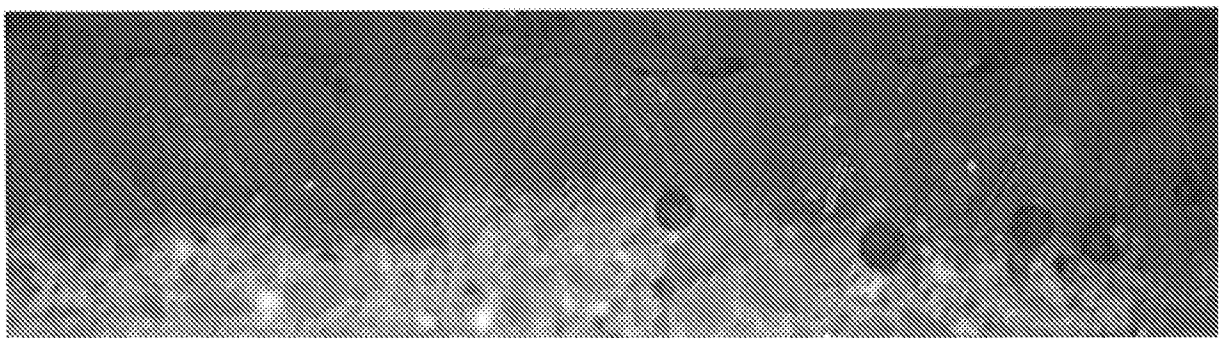


FIG. 13c