

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 188 958
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
19.07.89

(51) Int. Cl.⁴ : **B 05 D 5/08, B 05 D 5/06,
B 44 C 1/04, A 47 J 36/02**

(21) Numéro de dépôt : **85402581.4**

(22) Date de dépôt : **20.12.85**

(54) Procédé pour réaliser un décor sur un revêtement de polytétrafluoréthylène et ustensile culinaire s'y rapportant.

(30) Priorité : **23.01.85 FR 8500896**

(43) Date de publication de la demande :
30.07.86 Bulletin 86/31

(45) Mention de la délivrance du brevet :
19.07.89 Bulletin 89/29

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
**EP-A- 0 022 257
FR-A- 2 286 010**

(73) Titulaire : **SEB S.A.**
F-21260 Selongey (FR)

(72) Inventeur : **Gardaz, Claudine**
Villa "Yute Puce" Le Petit Salagine Bloye
F-74150 Rumilly (FR)
Inventeur : **Buffard, Jean-Pierre**
Cité de la Salle Le Bouchet
F-74150 Rumilly (FR)

(74) Mandataire : **Bouju, André**
Cabinet Bouju 38 avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR)

EP 0 188 958 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé pour réaliser un décor sur un revêtement de polytétrafluoréthylène (PTFE) appliqué sur un support métallique.

L'invention vise également un ustensile culinaire comprenant un revêtement de PTFE, ce revêtement étant recouvert d'un décor obtenu conformément au procédé précité.

5 Il est bien connu que rien n'adhère sur un revêtement de PTFE. On ne peut donc appliquer sur celui-ci un motif à effet décoratif qui adhère suffisamment à ce revêtement.

Dans le cas notamment des ustensiles culinaires revêtus de PTFE, il est particulièrement intéressant d'améliorer l'esthétique de ceux-ci en appliquant sur le revêtement de PTFE, à l'intérieur ou à l'extérieur de l'ustensile, un décor coloré qui adhère parfaitement à celui-ci et qui résiste à l'usage.

10 Ces ustensiles culinaires sont généralement obtenus par emboutissage d'un disque métallique, notamment en aluminium, préalablement revêtu du PTFE. Lors de cet emboutissage, le revêtement de PTFE est soumis à des efforts d'étirage très intenses qui tendent à arracher ce revêtement.

On a décrit dans le FR-A-2 286 010 un procédé permettant de décorer des revêtements de polymère thermostable, tel que le PTFE qui consiste à appliquer une composition de polymère thermostable soit directement au-dessous, soit en couche ultérieure au-dessus, d'une composition de catalyseur d'oxydation disposée en motif décoratif. Dans ce procédé, le catalyseur d'oxydation ou ses produits de décomposition diffuse dans le revêtement, soit par réaction sur les composants du revêtement, par catalyse de réaction dans le revêtement, soit par lui-même, rendant à la cuisson le motif décoratif visible dans le revêtement de polymère thermostable.

20 Le catalyseur d'oxydation utilisé est un composé et en particulier un sel métallique, tel qu'un octoate métallique.

Le décor est ainsi formé par réaction chimique dans la masse du revêtement.

Ce procédé est de mise en œuvre compliquée et ne permet pas d'obtenir une grande variété de teintes.

25 Le but de la présente invention est de proposer un procédé pour réaliser un décor sur un revêtement de PTFE appliqué sur un support métallique qui soit bien visible à la surface du revêtement dont les teintes peuvent être très variables et qui adhère bien à la surface du revêtement.

Suivant l'invention, ce procédé comprend les étapes suivantes :

30 on applique sur le support métallique, une couche d'une composition de produit de revêtement antiadhérent à base de dispersion de PTFE colorée ou non,

on sèche à l'air cette couche,

35 on applique sur celle-ci, à travers un écran sérigraphique, une composition colorée renfermant une dispersion aqueuse de résine fluorocarbonée ou une poudre de résine fluorocarbonée, additionnée d'un agent épaississant et/ou gélifiant et d'un solvant miscible à l'eau, ayant une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau après séchage, et,

on cuit simultanément les deux couches ainsi obtenues, de façon à faire fritter ensemble les particules de PTFE et de résine fluorocarbonée.

La demanderesse a constaté qu'une simple dispersion aqueuse de résine fluorocarbonée ne pouvait pas être utilisée pour réaliser un décor par sérigraphie.

40 En effet, les particules de résine fluorocarbonée résistent très mal aux efforts de cisaillement produits par le passage forcé de ces particules à travers les mailles très fines de l'écran sérigraphique. De plus, ces particules ont tendance à s'agglomérer et à colmater les mailles de l'écran.

La demanderesse a constaté de façon surprenante qu'on pouvait remédier à cet inconvénient en ajoutant à la résine fluorocarbonée sous forme de poudre, un agent gélifiant et/ou épaississant, de façon à transformer cette composition en pâte dans laquelle les particules de résine fluorocarbonée sont séparées les unes des autres, ce qui évite leur agglomération.

Par ailleurs, il est préférable d'ajouter à cette pâte ou gel un solvant tel qu'un glycol, ayant une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau, de façon à éviter un séchage trop rapide de ladite composition, sur et entre les mailles de l'écran sérigraphique.

50 De plus, la cuisson simultanée des deux couches, à savoir de la première couche de PTFE et de la couche du décor à base de résine fluorocarbonée, permet d'obtenir un frittage des particules de la première couche avec celles de la seconde couche et ainsi d'obtenir une excellente adhérence de celle-ci.

55 Selon une version avantageuse de l'invention, la composition renfermant la résine fluorocarbonée est additionnée d'un agent épaississant et/ou gélifiant donnant à cette composition une viscosité comprise entre 10 000 et 120 000 centipoises mesurées à 20 °C.

Cette gamme de viscosité permet d'obtenir les meilleurs résultats, à savoir une répartition homogène des particules de résine fluorocarbonée et une excellente définition du motif du décor sans bavure sur la première couche de PTFE.

60 Selon une version préférée de l'invention, la résine fluorocarbonée est du PTFE.

Cependant, cette résine peut être remplacée par du tétrafluoroalcoxy (TFA) ou du fluoréthylène propylène (FEP) ou d'un mélange en toutes proportions de ces résines fluorocarbonées.

La composition renfermant la résine fluorocarbonée est de préférence additionnée d'une base, de façon que le pH de cette composition soit supérieur à 9. Cette base catalyse la formation d'un gel.

De préférence, l'agent épaississant et/ou gélifiant est un composé chimique qui se sublime à une température inférieure ou égale à la température de frittage des particules de PTFE et de résine fluorocarbonée.

De ce fait, après frittage, il ne subsiste dans le décor, aucune trace de cet agent épaississant et/ou gélifiant, susceptible d'affecter les qualités alimentaires du revêtement ainsi que son aspect et ses performances anti-adhérentes.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'agent épaississant et/ou gélifiant est un copolymère d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique.

Toutefois, d'excellents résultats peuvent également être obtenus en utilisant, en tant qu'agent épaississant et/ou gélifiant des bentones, des polysaccharides, des alginates, de la carboxyméthylcellulose ou des gouaranates.

On donne ci-après quelques exemples de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention.

Exemple 1

On applique sur un disque d'aluminium préalablement décapé et soumis à une attaque chimique pour former sur sa surface des cavités, une composition de produit de revêtement antiadhérent à base de dispersion aqueuse de particules de PTFE pour former la première couche. On sèche cette couche entre 30 et 80 °C afin d'évaporer l'eau et les solvants de la composition de revêtement anti-adhérent.

On prépare simultanément la composition suivante destinée au décor :

Dispersion aqueuse de PTFE :	100 à 800 parties en poids
Propylène glycol :	20 à 400 parties en poids
Copolymère acrylique sous forme de dispersion aqueuse additionnée d'hydroxyde d'ammonium :	30 à 600 parties en poids
Pigment coloré sous forme de dispersion aqueuse :	50 à 400 parties en poids.

La dispersion aqueuse de PTFE peut être par exemple celle commercialisée sous la référence TF 5135 par HOECHST ou 675 AD par ICI, qui renferme des particules de PTFE de dimensions comprises entre 0,2 et 0,5 μ . La dispersion aqueuse de copolymère acrylique peut être celle connue sous la dénomination ROHAGIT SD 15 renfermant 8 % d'extrait sec, ou VISCALEX VG 2 et VISCALEX VG 3.

La composition précitée est préparée en mélangeant et en ajoutant dans l'ordre, la dispersion aqueuse contenant le pigment, puis la dispersion de PTFE et enfin le copolymère acrylique sous forme d'un gel renfermant par exemple 250 g de ROHAGIT SD 15, 655 g d'eau et 75 g d'hydroxyde d'ammonium.

La viscosité du mélange obtenu, mesurée au moyen d'un viscosimètre Brookfield est égale à 93 000 centipoises à 20 °C.

Après homogénéisation du mélange, on applique celui-ci sur la première couche de PTFE au moyen d'un râteau à travers un écran sérigraphique en acier inoxydable à mailles de dimensions comprises entre 70 et 200 μ , présentant le motif du décor que l'on veut reproduire.

On sèche ensuite cette couche de sérigraphie à 50-70 °C.

Les deux couches sont frittées ensemble à 400 °C pendant 6 minutes.

On obtient alors une couche de décoration dont l'épaisseur est comprise entre 2 et 25 μ , qui adhère parfaitement à la couche de PTFE sous-jacente.

Le disque ainsi revêtu et décoré peut être embouti sous la forme d'une casserole, poêle, sauteuse ou autres. Cette opération soumet la première couche de PTFE et la seconde couche de décor à des efforts d'étirage très intenses, qui n'affectent pas l'adhérence de ces deux couches.

Exemple 2

On procède comme dans l'ensemble 1 en utilisant pour réaliser la seconde couche de décoration, la composition suivante :

Dispersion aqueuse de TFA (tétrafluoroalcoxy) :	50 à 400 g
Propylène glycol :	20 à 100 g
Copolymère acrylique sous forme de dispersion aqueuse additionnée d'hydroxyde d'ammonium :	5 à 400 g
Pigment sous forme de dispersion aqueuse :	5 à 100 g

La dispersion aqueuse de TFA peut être celle commercialisée sous la dénomination TFA 6900 (50 % d'extrait sec) par la firme HOECHST.

Le copolymère acrylique peut, comme dans l'exemple 1 être du ROHAGIT SD 15 à 8 % d'extrait sec. Cette composition présente une viscosité égale à 31 000 centipoises.

Exemple 3

On procède comme dans les exemples précédents, en utilisant la composition suivante :

5	Poudre de PTFE :	5 à 50 g
	Propylène glycol :	5 à 100 g
	Copolymère acrylique sous forme de dispersion aqueuse additionnée d'hydroxyde d'ammonium :	5 à 50 g
	Pigment sous forme de dispersion aqueuse :	1 à 100 g.

10 Le PTFE sous forme de poudre peut être le produit vendu sous la référence 9202 par la firme HOECHST.

Revendications

15

1. Procédé pour réaliser un décor sur un revêtement de polytétrafluoréthylène (PTFE), appliqué sur un support métallique, comprenant les étapes suivantes :

on applique sur le support métallique, une composition de produit de revêtement anti-adhérent à base de dispersion aqueuse de PTFE colorée ou non,

20 on sèche à l'air cette couche,

on applique sur celle-ci, à travers un écran sérigraphique, une composition colorée renfermant une dispersion aqueuse de résine fluorocarbonée ou une poudre de résine fluorocarbonée additionnée d'un agent épaississant et/ou gélifiant et d'un solvant miscible à l'eau ayant une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau après séchage, et,

25 on cuit simultanément les deux couches ainsi obtenues de façon à faire fripper les particules de PTFE et de résine fluorocarbonée.

2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la composition renfermant la résine fluorocarbonée est additionnée d'un agent épaississant et/ou gélifiant donnant à cette composition une viscosité comprise entre 10 000 et 120 000 centipoises.

30 3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la résine fluorocarbonée est choisie parmi le groupe comprenant le polytétrafluoréthylène (PTFE), le tétrafluoroalcoxy (TFA) et le fluoréthylène propylène (FEP) ou un mélange de ces polymères.

4. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition renfermant la résine fluorocarbonée est additionnée d'une base de façon que le pH de cette composition

35 soit supérieur à 9.

5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent épaississant et/ou gélifiant est un composé chimique qui se sublime à une température inférieure ou égale à la température de frittage des particules de PTFE et de résine fluorocarbonée.

6. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent épaississant

40 et/ou gélifiant est un copolymère d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique.

7. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent épaississant et/ou gélifiant est choisi parmi les composés suivants : bentones, polysaccharides, alginates, la carboxyméthylcellulose, et les guaranates.

8. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant ajouté à la

45 composition est un glycol.

9. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition appliquée sur la couche de PTFE renferme les composés suivants :

50	Dispersion aqueuse de PTFE (60 % extrait sec) :	100 à 800 parties en poids
	Propylène glycol :	20 à 400 parties en poids
	Copolymère acrylique sous forme de dispersion aqueuse additionnée d'hydroxyde d'ammonium :	30 à 600 parties en poids
	Pigment sous forme de dispersion aqueuse :	50 à 400 parties en poids.

55 10. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition appliquée sur la couche de PTFE renferme les composés suivants :

60	Dispersion aqueuse de TFA (50 % extrait sec) :	50 à 400 g
	Propylène glycol :	20 à 100 g
	Copolymère acrylique sous forme de dispersion aqueuse additionnée d'hydroxyde d'ammonium :	5 à 400 g
	Pigment sous forme de dispersion aqueuse :	5 à 100 g

65 11. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition appliquée sur la couche de PTFE renferme les composés suivants :

Poudre de PTFE :	5 à 50 g
Propylène glycol :	5 à 100 g
Copolymère acrylique sous forme de dispersion aqueuse	
5 additionnée d'hydroxyde d'ammonium :	5 à 50 g
Pigment sous forme de dispersion aqueuse :	1 à 100 g

12. Ustensile culinaire comprenant un revêtement antiadhérent à base de PTFE caractérisé en ce que ce revêtement est recouvert d'un décor obtenu conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 11.

Claims

1. A method for forming a decoration on a coating of polytetrafluoroethylene (PTFE) applied on a metallic substrate, said method comprising the following steps :
a layer formed by a composition of anti-adhesive coating product based on an aqueous dispersion of PTFE which may or may not be colored is applied on the metallic substrate,
said layer is air dried,

there is applied on said layer through a serigraphic screen a colored composition containing an aqueous dispersion of fluorocarbon resin or a powder of fluorocarbon resin to which are added thickening and/or gelling agent and a solvent which is miscible with water and has a vapor pressure below that of water after drying,

the two layers thus obtained are baked simultaneously in order to sinter the particles of PTFE and of fluorocarbon resin.

2. A method according to claim 1, characterized in that the composition containing the fluorocarbon resin is supplied with an addition consisting of a thickening and/or gelling agent which provides said composition with a viscosity within the range of 10,000 to 120,000 centipoises.

3. A method according to one of claims 1 or 2, characterized in that the fluorocarbon resin is selected from the group comprising polytetrafluoroethylene (PTFE), tetrafluoroalcoxy (TFA) and fluorinated ethylene propylene (FEP) or a mixture of these polymers.

4. A method according to one of claims 1 to 3, characterized in that the composition containing the fluorocarbon resin is applied with an addition consisting of a base so as to ensure that the pH value of this composition is higher than 9.

5. A method according to one of claims 1 to 4, characterized in that the thickening and/or gelling agent is a chemical compound which sublimates at a temperature below or equal to the sintering temperature of the particles of PTFE and of fluorocarbon resin.

6. A method according to one of claims 1 to 5, characterized in that the thickening and/or gelling agent is a copolymer of acrylic acid and/or methacrylic acid.

7. A method according to one of claims 1 to 5, characterized in that the thickening and/or gelling agent is selected from the following compounds: bentones, polysaccharides, alginates, carboxymethyl-cellulose, and guaranates.

8. A method according to one of claims 1 to 7, characterized in that the solvent added to the composition is a glycol.

9. A method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the composition applied on the layer of PTFE contains the following compounds :

Aqueous dispersion of PTFE (60 % dry extract) :	100 to 800 parts by weight
Propylene glycol :	20 to 400 parts by weight
Acrylic copolymer in the form of an aqueous dispersion	
50 supplied with an addition of ammonium hydroxide :	30 to 600 parts by weight
Pigment in the form of an aqueous dispersion :	50 to 400 parts by weight

10. A method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the composition applied on the layer of PTFE contains the following compounds :

Aqueous dispersion of TFA (50 % dry extract) :	50 to 400 g
Propylene glycol :	20 to 100 g
Acrylic copolymer in the form of an aqueous dispersion	
60 supplied with an addition of ammonium hydroxide :	5 to 400 g
Pigment in the form of an aqueous dispersion :	5 to 100 g

11. A method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the composition applied on the PTFE layer contains the following compounds :

PTFE in powdered form :	5 to 50 g
Propylene glycol :	5 to 50 g
Acrylic copolymer in the form of an aqueous dispersion supplied with an addition of ammonium hydroxide :	5 to 50 g
5 Pigment in the form of an aqueous dispersion :	1 to 100 g.

12. A culinary utensil provided with a PTFE based anti-adhesive coating, characterized in that said coating is covered with a decorative pattern obtained in accordance with the method according to one of claims 1 to 11.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzielen einer Verzierung auf einer auf einem metallischen Träger aufgetragenen Polytetrafluorethylen (PTFE)-Beschichtung, welches die folgenden Schritte umfaßt :
Auf den metallischen Träger wird eine Zusammensetzung eines Antihalt-Beschichtungsmittels auf Basis einer gefärbten oder ungefärbten wäßrigen Dispersion von PTFE aufgetragen.
Diese Schicht wird luftgetrocknet.
2. Auf diese Schicht wird über eine Serigraphieschablone eine gefärbte Zusammensetzung aufgetragen, welche eine wäßrige Dispersion eines Fluorkohlenstoffharzes oder ein Pulver aus Fluorkohlenstoffharz unter Zusatz eines Verdickungs- und/oder Gelierungsmittels und eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, das einen Dampfdruck besitzt, der nach Trocknung niedriger als der von Wasser, umfaßt, und die beiden auf diese Weise erhaltenen Schichten werden gleichzeitig ausgehärtet, indem man die PTFE-Teilchen und die Fluorkohlenstoffteilchen sintern läßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der das Fluorkohlenstoffharz enthaltenden Zusammensetzung ein Verdickungs- und/oder Gelierungsmittel zugesetzt wird, welche(s) dieser Zusammensetzung eine Viskosität zwischen 10 000 und 120 000 cP verleih(t)(en).
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorkohlenstoffharz aus der Gruppe bestehend aus Polytetrafluorethylen (PTFE) Tetrafluoralcoxy (TFA) und Fluorethylen-Propylen (FEP) oder einer Mischung dieser Polymeren ausgewählt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der das Fluorkohlenstoffharz enthaltenden Zusammensetzung eine Base zugesetzt wird, sodaß der pH-Wert dieser Zusammensetzung größer als 9 ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungs- und/oder Gelierungsmittel eine chemische Verbindung ist, die bei einer Temperatur unter oder gleich der Sintertemperatur der PTFE-Teilchen und Fluorkohlenstoffharz-Teilchen sublimiert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungs- und/oder Gelierungsmittel ein Copolymer der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das der Zusammensetzung zugesetzte Lösungsmittel ein Glykol ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die PTFE-Schicht aufgetragene Zusammensetzung folgende Verbindungen umfaßt :

Wäßrige Dispersion von PTFE (60 % Trockenextrakt)	100 bis 800 Gewichtsteile
Propylenglykol	20 bis 400 Gewichtsteile
Acryl-Copolymer in Form einer wäßrigen Dispersion	
mit Zusatz von Ammoniumhydroxid	30 bis 600 Gewichtsteile
Pigment in Form einer wäßrigen Dispersion	50 bis 400 Gewichtsteile.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die PTFE-Schicht aufgetragene Zusammensetzung folgende Verbindungen umfaßt :

Wässrige Dispersion von TFA (50 % Trockenextrakt)	50 bis 400 g
Propylenglykol	20 bis 100 g
Acryl-Copolymer in Form einer wässrigen Dispersion	
mit Zusatz von Ammoniumhydroxid	5 bis 400 g
Pigment in Form einer wässrigen Dispersion	5 bis 100 g.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die PTFE-Schicht aufgetragene Zusammensetzung folgende Verbindungen umfaßt :

EP 0 188 958 B1

	PTFE-Pulver	5 bis 50 g
	Propylenglykol	5 bis 100 g
	Acryl-Copolymer in Form einer wässrigen Dispersion	
	mit Zusatz von Ammoniumhydroxid	5 bis 50 g
5	Pigment in Form einer wässrigen Dispersion	1 bis 100 g

10 12. Kochgeschirr mit einer Antihalt-Beschichtung auf Basis von PTFE, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einer nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 erzielten Verzierung versehen ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



PATENT NO EP(UK) 0188958

FOR PRELIMINARY LIBRARY
SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE

**TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK)
UNDER SECTION 77(6) (a)**

Date of Publication of the Translation 6.9.89

THE PATENT OFFICE

PATENTS ACT 1977

PATENTS FORM NO.54/77

FILING OF TRANSLATION OF EUROPEAN
PATENT (UK) UNDER SECTION 77(6)(a)

MJD/JY/9732

Please write or type in BLOCK
LETTERS using dark ink. For
details of current fees please
contact the Patent Office.

Enter the name and address of the
proprietor(s) of the European
Patent (UK). If you do not have
enough space please continue on a
separate sheet.

Enter the date on which the
mention of the grant of the
European Patent (UK) was
published in the European Patent
Bulletin, or, if it has not yet
been published, the date on which
it will be published.

UK Address for Service MUST be
provided to which all communica-
tions from the Patent Office will
be sent.

Please sign here

Attention is drawn to rules 90
and 106 of the Patents Rules 1982

FOR OFFICIAL USE ONLY

1. European
Patent No.

: 0,188,958

2. Name: SEB S.A.

Address: F-21260 SELONGEY/FR

3. European Patent Bulletin
Date:

19. 07. 89
Day Month Year

4. Name of Agent (if any)

F.J.CLEVELAND & COMPANY

Agents Patent Office

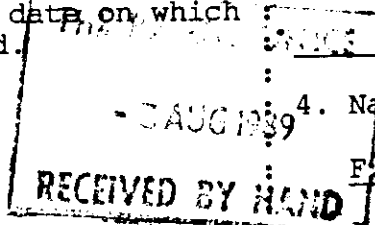
ADP No. AF 003

5. Address for Service
F.J.CLEVELAND & COMPANY
40-43 CHANCERY LANE,
LONDON

Postcode: WC2A 1JQ

6. Signature:

Date: 03. 08. 89
Day Month Year



CERTIFICATION OF TRANSLATION

I, the undersigned

André BOUJU

French Citizen

Graduate Engineer

European Patent Attorney

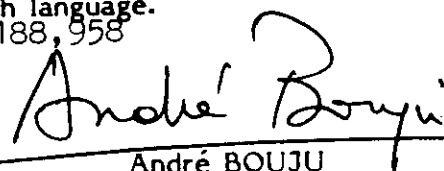
residing at :

38 Avenue de la Grande Armée
75017 PARIS
FRANCE

Hereby solemnly declare that I have full command of both French and English languages and certify that to the best of my knowledge and belief, the following is a true and accurate translation by me of the original document drawn up in the French language.

Patent No. 0,188,958

European Patent Application N° 85 402 581.4
filed on December 20, 1985
in the name of : **SEB S.A.**


André BOUJU

PARIS, July 26, 1989

A METHOD FOR FORMING A DECORATION ON A COATING OF
POLYTETRAFLUOROETHYLENE (PTFE) AND A CULINARY
UTENSIL RELATING TO SAID METHOD

5

The present invention relates to a method for forming a decoration on a coating of polytetrafluoroethylene (PTFE) applied on a metallic substrate.

10 The invention is also directed to a culinary utensil provided with a coating of PTFE, this coating being covered by a decoration obtained in accordance with the method aforesaid.

It is well known that nothing adheres to a coating of PTFE. It is impossible to apply a decorative pattern which adheres sufficiently strongly to said coating.

15 Especially in the case of culinary utensils coated with PTFE, it is particularly advantageous to improve the outward appearance of these latter by applying on the PTFE coating, either on the inside or on the outside of the utensil, a colored decoration which adheres perfectly to said coating and resists to wear.

20 Culinary utensils are usually obtained by die-stamping a metal disk and especially a disk of aluminium which has previously been coated with PTFE. During this die-stamping operation, the coating of PTFE is subjected to large stretching forces which tend to tear-off said coating.

25 There is disclosed in the FR-A-2 286 010 a method permitting to form a decoration on coatings of thermostable polymer such as PTFE, which method consists in applying a composition of thermostable polymer either directly under, or
30 as a later layer above a composition of oxidation catalyst disposed as a decorative pattern. In said method, the oxidation catalyst or its decomposition products diffuse in the coating either by reacting with the coating components, through reaction catalysis in the coating, or by itself, thereby
35 rendering at the moment of baking the decorative pattern visible in the thermostable polymer coating.

The used oxidation catalyst is a compound and in particular a metal salt such as a metal octoate.

Thus the decoration is formed by chemical reaction within the coating.

5 It is complicated to implement said method which does not permit to obtain a large variety of tints.

The aim of the present invention is to propose a method for forming a decoration on a coating of PTFE applied on a metallic substrate, which coating is very visible at the coating surface and affords an excellent degree of adhesion
10 onto the coating surface and the tints of which may be very variable.

In accordance with the invention, said method comprises the following steps :

- 15 - a layer formed by a composition of anti-adhesive coating product based on a dispersion of PTFE which may or may not be colored is applied on the metallic substrate ;
- said layer is air dried ;
 - there is applied on said layer through a
20 serigraphic screen a colored composition containing an aqueous dispersion of fluorocarbon resin or a powder of fluorocarbon resin to which are added a thickening and/or gelling agent and a solvent which is miscible with water and has a vapor pressure below that of water after drying,
- 25 - the two layers thus obtained are baked simultaneously in order to sinter together the particles of PTFE and of fluorocarbon resin.

The present Applicant has found that a simple aqueous dispersion of fluorocarbon resin could not be employed for the
30 purpose of forming a decoration by serigraphic screen-process deposition.

In fact, the fluorocarbon resin particles exhibit very low resistance to the shearing stresses produced by squeezing of these particles through the very fine meshes of
35 the serigraphic screen. Moreover, these particles have a tendency to agglomerate and to clog the meshes of the serigraphic screen.

The present Applicant has found, surprisingly, that this drawback could be overcome by adding a gelling and/or thickening agent to the fluorocarbon resin in powdered form in order to convert this composition to a paste or gel in which the fluorocarbon resin particles are separated from each other, thus preventing them from agglomerating into a mass.

Furthermore, it is preferable to add to said paste or gel a solvent such as a glycol having a vapor pressure which is lower than that of water in order to prevent excessively rapid drying of said composition on and between the meshes of the serigraphic screen.

In addition, the simultaneous baking of the two layers, namely the first layer of PTFE and the decorative layer based on fluorocarbon resin makes it possible to obtain sintering of the particles of the first layer with those of the second layer and thus to obtain excellent adhesion of this latter.

In an advantageous embodiment of the invention, the composition containing the fluorocarbon resin is supplied with an addition consisting of a thickening and/ or gelling agent which provides this composition with a viscosity within the range of 10,000 to 120,000 centipoises measured at 20°C.

This range of viscosity makes it possible to obtain the best results, namely a uniform distribution of the fluorocarbon resin particles and an excellent definition of the decorative pattern without any burrs on the first layer of PTFE.

In a preferred embodiment of the invention, the fluorocarbon resin is PTFE.

However, this resin can be replaced by tetrafluoroalcoxy resin (TFA) or fluorinated ethylene propylene resin (FEP) or a mixture of these fluorocarbon resins in all proportions.

A base is preferably added to the composition containing the fluorocarbon resin in order to ensure that the pH value of this composition is higher than 9. This base catalyzes the formation of a gel.

Preferably, the thickening and/or gelling agent is a chemical compound which sublimates at a temperature below or equal to the sintering temperature of the particles of PTFE and of fluorocarbon resin.

5 In consequence, after sintering, there remains in the decorative pattern no trace of said thickening and/or gelling agent which would be liable to affect the food contact properties of the coating as well as its appearance and its anti-adhesive performances.

10 The best results are obtained when the thickening and/or gelling agent is a copolymer of acrylic acid and/or methacrylic acid.

However, excellent results can also be obtained by employing a thickening and/or gelling agent selected from the bentones, polysaccharides, alginates, carboxymethylcellulose or guaranates.

A few examples of practical application of the method in accordance with the invention are given hereinafter.

Example 1 :

20 A composition of anti-adhesive coating product based on an aqueous dispersion of PTFE particles was applied so as to form the first layer on an aluminium disk which had previously been pickled and subjected to chemical etching in order to form cavities in the disk surface. This first layer was then dried between 30 and 80°C in order to produce evaporation of the water and solvents from the anti-adhesive coating composition.

The following composition was prepared at the same time for subsequent use as a decorative pattern :

	Aqueous dispersion of PTFE :	100 to 800 parts by weight
30	Propylene glycol :	20 to 400 parts by weight
	Acrylic copolymer in the form of an aqueous dispersion supplied with an addition of ammonium hydroxide :	30 to 600 parts by weight
35	Colored pigment in the form of an aqueous dispersion :	50 to 400 parts by weight.

By way of example, the aqueous dispersion of PTFE can be the product which is marketed by Hoechst under the reference TF 5135 or by I.C.I. under the reference 675 AD and contains PTFE particles within the size range of 0.2 to 0,5 μ . The aqueous dispersion of acrylic copolymer can be the product which is known by the trade name Rohagit SD 15 and contains 8 % dry extract, or Viscalex VG 2 and Viscalex VG 3.

The above-mentioned composition was prepared by mixing and adding in the same order the aqueous dispersion containing the pigment, then the dispersion of PTFE and finally the acrylic copolymer in the form of a gel containing for example 250 g of Rohagit SD 15, 655 g of water and 75 g of ammonium hydroxide.

The viscosity of the mixture thus obtained and measured by means of a Brookfield viscosimeter was equal to 93,000 centipoises at 20°C.

After homogenization, the mixture was applied on the first layer of PTFE by means of a doctor blade through a serigraphic screen of stainless steel having a mesh size within the range of 70 to 200 μ and comprising the decorative pattern to be reproduced.

This serigraphic deposited layer was then dried at 50-70°C.

The two layers were sintered together at 400°C for a period of six minutes.

A decorative layer was then obtained, had a thickness within the range of 2 to 25 μ , and adhered perfectly to the subjacent layer of PTFE.

The disk thus coated and decorated can be die-stamped in the form of a saucepan, cooking pan, frying-pan or the like. This operation subjects the first layer of PTFE and the second decorative layer to very high stretching forces which do not affect the adhesion of these two layers.

Example 2 :

The same procedure as in Example 1 was adopted and the following composition was employed in order to form the second decorative layer :

Aqueous dispersion of TFA
(tetrafluoroalcoxy resin) : 50 to 400 g

Propylene glycol : 20 to 100 g

5 Acrylic copolymer in the form
of an aqueous dispersion

supplied with an addition of
ammonium hydroxide :

5 to 400 g

Pigment in the form of an
aqueous dispersion :

5 to 100 g

10 The aqueous dispersion of TFA can be the product
marketed by the Hoechst Company under the trade name TFA 6900
(50 % dry extract).

15 As in Example 1, the acrylic copolymer can be Rohagit
SD 15 containing 8 % dry extract. This composition has a
viscosity of 31,000 centipoises.

Example 3 :

The same procedure as in the foregoing examples was
again adopted by making use of the following composition :

PTFE in powdered form : 5 to 50 g

20 Propylene glycol : 5 to 100 g

Acrylic copolymer in the form of
an aqueous dispersion supplied

with an addition of ammonium hydroxide : 5 to 50 g

Pigment in the form of an aqueous

25 dispersion :

1 to 100 g

The PTFE in the form of powder can be the product
sold by the Hoechst Company under the reference 9202.

WHAT IS CLAIMED IS :

1. A method for forming a decoration on a coating of polytetrafluoroethylene (PTFE) applied on a metallic substrate, said method comprising the following steps :

- 5 - a layer formed by a composition of anti-adhesive coating product based on an aqueous dispersion of PTFE which may or may not be colored is applied on the metallic substrate,
- said layer is air dried,
- 10 - there is applied on said layer through a serigraphic screen a colored composition containing an aqueous dispersion of fluorocarbon resin or a powder of fluorocarbon resin to which are added a thickening and/or gelling agent and a solvent which is miscible with water and has a vapor pressure below that of water after drying,
- 15 - the two layers thus obtained are baked simultaneously in order to sinter the particles of PTFE and of fluorocarbon resin.

2. A method according to claim 1, characterized in that the composition containing the fluorocarbon resin is supplied with an addition consisting of a thickening and/or gelling agent which provides said composition with a viscosity within the range of 10,000 to 120,000 centipoises.

3. A method according to one of claims 1 or 2, characterized in that the fluorocarbon resin is selected from the group comprising polytetrafluoroethylene (PTFE), 25 tetrafluoroalcoxy (TFA) and fluorinated ethylene propylene (FEP) or a mixture of these polymers.

4. A method according to one of claims 1 to 3, characterized in that the composition containing the fluorocarbon resin is supplied with an addition consisting of a 30 base so as to ensure that the pH value of this composition is higher than 9.

5. A method according to one of claims 1 to 4, characterized in that the thickening and/or gelling agent is a 35 chemical compound which sublimates at a temperature below or equal to the sintering temperature of the particles of PTFE and of fluorocarbon resin.

6. A method according to one of claims 1 to 5, characterized in that the thickening and/or gelling agent is a copolymer of acrylic acid and/or methacrylic acid.

7. A method according to one of claims 1 to 5, characterized in that the thickening and/or gelling agent is selected from the following compounds : bentones, polysaccharides, alginates, carboxymethylcellulose, and guaranates.

8. A method according to one of claims 1 to 7, characterized in that the solvent added to the composition is a glycol.

9. A method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the composition applied on the layer of PTFE contains the following compounds :

- | | | |
|----|---|----------------------------|
| 15 | . Aqueous dispersion of PTFE
(60 % dry extract) : | 100 to 800 parts by weight |
| | . Propylene glycol : | 20 to 400 parts by weight |
| | . Acrylic copolymer in the form
of an aqueous dispersion supplied
with an addition of ammonium
hydroxide : | 30 to 600 parts by weight |
| 20 | . Pigment in the form of an
aqueous dispersion : | 50 to 400 parts by weight |

10. A method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the composition applied on the layer of PTFE contains the following compounds :

- | | | |
|----|---|-------------|
| | . Aqueous dispersion of TFA
(50 % dry extract) : | 50 to 400 g |
| | . Propylene glycol : | 20 to 100 g |
| 30 | . Acrylic copolymer in the form
of an aqueous dispersion
supplied with an addition of
ammonium hydroxide : | 5 to 400 g |
| 35 | . Pigment in the form of an
aqueous dispersion : | 5 to 100 g |

11. A method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the composition applied on the PTFE layer contains the following compounds :

- . PTFE in powdered form : 5 to 50 g
- 5 . Propylene glycol : 5 to 50 g
- . Acrylic copolymer in the form of an aqueous dispersion supplied with an addition of ammonium hydroxide : 5 to 50 g
- 10 . Pigment in the form of an aqueous dispersion : 1 to 100 g.

12. A culinary utensil provided with a PTFE based anti-adhesive coating, characterized in that said coating is covered with a decorative pattern obtained in accordance with the method according to one of claims 1 to 11.

TIMED: 01/12/89 10:40:09

PAGE: 1

REGISTER ENTRY FOR EP0188958

European Application No EP85402581.4 filing date 20.12.1985

Application in French

Priority claimed:

23.01.1985 in France - doc: 8500896

Designated States BE CH DE GB IT LI LU NL SE AT

Title PROCESS FOR PRODUCING A DECORATION ON A POLYTETRAFLUOROETHYLENE COATING,
AND COOKING UTENSILS CONCERNED

Applicant/Proprietor

SEB S.A., F-21260 Selongey, France

[ADP No. 50458546001]

Inventors

CLAUDINE GARDAZ, Villa "Yute Puce" Le Petit Salagine Bloye, F-74150

Rumilly, France

[ADP No. 54195144001]

JEAN-PIERRE BUFFARD, Cité de la Salle Le Bouchet, F-74150 Rumilly, France

[ADP No. 54195151001]

Classified to

B2E C3M U1S

B05D A47J B44C

Address for Service

F J CLEVELAND & CO, 40-43 Chancery Lane, London, WC2A 1JQ, United Kingdom

[ADP No. 00000141001]

EPO Representative

ANDRÉ BOUJU, Cabinet Bouju 38 avenue de la Grande Armée, F-75017 Paris,

France

[ADP No. 50636034001]

Publication No EP0188958 dated 30.07.1986 and granted by EPO 19.07.1989.

Publication in French

Examination requested 20.12.1985

Patent Granted with effect from 19.07.1989 (Section 25(1)) with title PROCESS
FOR PRODUCING A DECORATION ON A POLYTETRAFLUOROETHYLENE COATING, AND
COOKING UTENSILS CONCERNED.. Translation filed 03.08.1989

15.10.1987 EPO: Search report published on 14.10.1987

Entry Type 25.11 Staff ID.

Auth ID. EPT

03.11.1989 F J CLEVELAND & CO, 40-43 Chancery Lane, London, WC2A 1JQ, United
Kingdom

[ADP No. 00000141001]

registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. TH1

Auth ID. EO

**** END OF REGISTER ENTRY ****