



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
17.03.1999 Bulletin 1999/11

(51) Int Cl.⁶: C25D 11/18, C25D 11/04

(21) Numéro de dépôt: 98402174.1

(22) Date de dépôt: 02.09.1998

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• Gardaz, Claudine
74150 Bloye (FR)
• Buffard, Jean-Pierre, Résidence Le Lac
Tresserve, 73100 Aix-Les-Bains (FR)

(30) Priorité: 10.09.1997 FR 9711242

(74) Mandataire: Keib, Gérard et al
NOVAMARK TECHNOLOGIES
Anciennement Brevets Rodhain & Porte
122, Rue Edouard Vaillant
92593 Levallois Perret Cedex (FR)

(71) Demandeur: SEB S.A.
69130 Ecully (FR)

(54) Revêtement multicouche antiadhérent à dureté améliorée pour support en aluminium, articles et ustensiles culinaires comportant ce revêtement

(57) Le revêtement antiadhérent à dureté améliorée est caractérisé en ce qu'il comprend les couches suivantes: une première couche dure (6) à base d'alumine réalisée par oxydation anodique du support en aluminium (3) plongé dans une solution alcaline (2), en appli-

quant sur ce support des micro arcs au moyen d'un courant et d'une différence de potentiel élevés, une deuxième couche (8) à base de polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques constituant un primaire d'accrochage pour une ou plusieurs couches (9, 10) de finition à base de polytétrafluoréthylène.

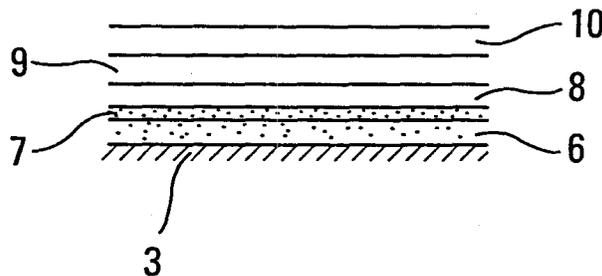


Fig. 2

Description

- [0001] La présente invention concerne un revêtement multicouche antiadhérent à dureté améliorée pour support en aluminium ou alliage d'aluminium.
- 5 [0002] L'invention vise également les articles en aluminium ou en alliage d'aluminium et en particulier les ustensiles culinaires comportant un revêtement conforme à l'invention.
- [0003] Les revêtements à base de polytétrafluoréthylène (PTFE) appliqués sur la surface intérieure et / ou extérieure des ustensiles culinaires en aluminium présentent l'inconvénient d'être sensibles aux rayures et à l'usure.
- 10 [0004] Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé d'appliquer le revêtement à base de PTFE sur une sous-couche dure obtenue par exemple par anodisation du support en aluminium ou pulvérisation par plasma thermique.
- [0005] Cependant, ces solutions n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants.
- [0006] Le but de la présente invention est de réaliser un revêtement antiadhérent pour support en aluminium présentant une résistance améliorée aux rayures et à l'usure.
- 15 [0007] Suivant l'invention, le revêtement multicouche antiadhérent à dureté améliorée pour support en aluminium est caractérisé en ce qu'il comprend les couches suivantes: une première couche dure à base d'alumine réalisée par oxydation anodique du support en aluminium plongé dans une solution alcaline, en appliquant sur ce support des micro arcs au moyen d'un courant et d'une différence de potentiel élevés, une deuxième couche à base de polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques constituant un primaire d'accrochage pour une ou plusieurs couches de finition à base de polytétrafluoréthylène.
- 20 [0008] Le procédé pour obtenir la première couche dure à base d'alumine a été décrit par exemple par FEDOROV et autres, dans l'article publié en 1983 dans la revue russe Physique et Chimie du traitement des matériaux, intitulé "**Composition et structure de la couche superficielle renforcée d'alliages d'aluminium, obtenues par oxydation par micro arc**" et par MARKOV certificat d'auteur n°1200591 publié en 89 « **Procédé d'application des revêtements sur métaux et alliages** » et n°1713990 publié en 92 « **Procédé d'anodisation micro-arc des métaux et alliages** ».
- 25 [0009] Cette couche est composée d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle de mullite (silico-alumine) poreuse.
- [0010] Cette couche dure présente la particularité d'être beaucoup plus dure et d'avoir une résistance à l'usure nettement plus élevée que celle des couches d'alumine obtenues par anodisation classique ou pulvérisation par plasma thermique.
- 30 [0011] Il a été constaté par la Demanderesse que les couches de primaire d'accrochage et de finition à base de PTFE, appliquées sur la couche dure à base d'alumine présentaient une excellente adhérence sur cette dernière et conféraient au revêtement antiadhérent à base de PTFE, une excellente résistance à l'usure et aux rayures.
- [0012] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après.
- 35 [0013] Aux dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs:
- la figure 1 est un schéma de l'installation permettant de réaliser une couche d'alumine dure sur un support en aluminium;
 - la figure 2 est une vue en coupe du revêtement dur antiadhérent selon l'invention.
- 40 [0014] On va tout d'abord décrire le procédé permettant d'appliquer sur un support en aluminium, par exemple un ustensile culinaire.
- [0015] La figure 1 représente un récipient 1 renfermant une solution alcaline 2 dans laquelle plongent une anode 3 et une cathode 4.
- [0016] L'anode 3 est un support en aluminium dont on veut oxyder la surface.
- 45 [0017] L'anode 3 et la cathode 4 sont reliées à un générateur 5 permettant d'appliquer entre cette anode 3 et cette cathode, une différence de potentiel élevée, par exemple comprise entre 500 et 1000 volts.
- [0018] Le générateur 5 permet également de générer des impulsions de courte durée et d'intensité élevée, de façon à former des micro arcs électriques susceptibles d'oxyder la surface du support en aluminium 3.
- [0019] Cette oxydation forme sur la surface du support une couche dure d'alumine 6 (voir figure 2).
- 50 [0020] La couche 6 est composée principalement d'alumine α et de quelques pourcentages d'alumine γ .
- [0021] Elle est recouverte par une couche superficielle de mullite 7 (silico-alumine) qui est poreuse.
- [0022] Suivant la durée de l'application des micro arcs, l'épaisseur de la couche dure d'alumine 6 peut varier entre 5 et 100 microns.
- 55 [0023] Cette couche d'alumine présente une dureté et une résistance à l'usure beaucoup plus élevées que celles des revêtements obtenus par anodisation classique ou pulvérisation par plasma thermique. La dureté de cette couche est supérieure à 1500 vickers alors que celle des couches de céramique classiques obtenues par anodisation est au maximum égale à 450 vickers.
- [0024] Sur la couche dure 6, 7 ainsi obtenue, on applique, selon l'invention: une deuxième couche 8 à base de

EP 0 902 105 A1

polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques pour constituer un primaire d'accrochage, puis, une ou deux couches 9, 10 de finition à base de polytétrafluoréthylène.

[0025] Les couches 8, 9, 10 peuvent présenter une épaisseur totale comprise entre 5 et 50 microns.

[0026] On donne ci-après, à titre d'exemples, les compositions des différentes couches 8, 9, 10, dans le cas d'un revêtement antiadhérent pour ustensiles culinaires.

Composants	Couche 8 % en poids	Couche 9 % en poids	Couche 10 % en poids
Sol de Silice précipité à 30% d'extrait sec en solution aqueuse SNOWTEX C.30	10 - 30	0	0
Polytétrafluoroéthylène à 60% d'extrait sec dispersion aqueuse (*)	20 - 50	80 - 90	80 - 90
Perfluoroalcoxy à 50% extrait sec dispersion aqueuse (PFA 6900 HOECHST)	0 - 20	0	0
Paillettes de mica recouvertes dioxyde de Titane	0	0 à 3	0 à 3
Pigments minéraux Oxyde de fer ou noir de carbone	0 à 5	0 à 0,5	0
Emulsion d'agents d'étalement à 15% extrait sec comportant environ 5 - 10% de copolymères acryliques	0 à 15	10 - 20	10 - 20
Résine polyamide-imide en solution aqueuse à 12% d'extrait sec	0 - 40	0	0

(*) Dispersion Polytétrafluoréthylène de préférence D46 ou DIK de Daikin

[0027] Après application des couches 8, 9, 10, on fritte le revêtement obtenu à 400 - 420°C pendant 3 à 10 minutes.

[0028] On constate que les couches 8, 9, 10 à base de PTFE adhèrent très bien sur la couche dure 6, 7 à base d'alumine. Ce résultat s'explique par la porosité de la couche 6, 7 d'alumine. De ce fait, des particules de PTFE de la couche primaire 8 peuvent pénétrer dans les pores de la couche de mullite 7 en assurant ainsi un excellent accrochage de la couche 8.

[0029] On peut encore, avant d'appliquer le revêtement PTFE, polir la surface pour ôter tout ou partie de la mullite et obtenir ainsi une surface plus lisse.

[0030] On peut aussi sur la surface de la couche dure polie comme ci-dessus, ou non, comme précédemment, appliquer le revêtement de PTFE et le polir après frittage.

[0031] Dans tous les cas on parvient au même résultat: un revêtement extrêmement résistant aux rayures et ayant les caractéristiques anti-adhésives d'un revêtement Polytétrafluoroéthylène classique, car le PTFE vient se loger dans les porosités présentes dans toute l'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 et de mullite.

[0032] Cette invention est destinée particulièrement au revêtement antiadhésif des articles culinaires, mais s'applique également à tout article sur lequel on veut réaliser une surface de glissement (par exemple une semelle de fer à repasser) ayant une excellente dureté et résistant à l'usure.

Revendications

1. Revêtement multicouche antiadhérent à dureté améliorée pour support en aluminium (3), caractérisé en ce qu'il comprend les couches suivantes: une première couche dure (6) à base d'alumine réalisée par oxydation anodique du support en aluminium (3) plongé dans une solution alcaline (2), en appliquant sur ce support des micro arcs au moyen d'un courant et d'une différence de potentiel élevés, une deuxième couche (8) à base de polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques constituant un primaire d'accrochage pour une ou plusieurs couches (9, 10) de finition à base de polytétrafluoréthylène.

2. Revêtement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la première couche dure (6) est constituée d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle (7) de mullite.

3. Revêtement conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la première couche dure (6) a une épaisseur comprise entre 5 et 100 microns.

4. Revêtement, conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la deuxième couche de primaire

EP 0 902 105 A1

d'accrochage (8) et la ou les couches de finition (9, 10) à base de polytétrafluoréthylène présentent une épaisseur comprise entre 5 et 50 microns.

- 5
5. Revêtement conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la première couche dure (6, 7) à base d'alumine est polie après application de la couche primaire d'accrochage.
6. Article en aluminium ou en alliage d'aluminium comportant un revêtement conforme à l'une des revendications 1 à 5.
- 10
7. Ustensile culinaire en aluminium ou alliage d'aluminium comportant un revêtement conforme à l'une des revendications 1 à 5.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

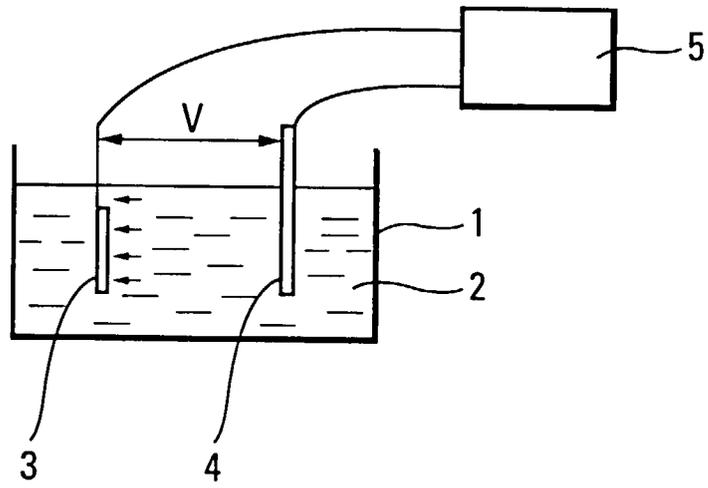


Fig. 1

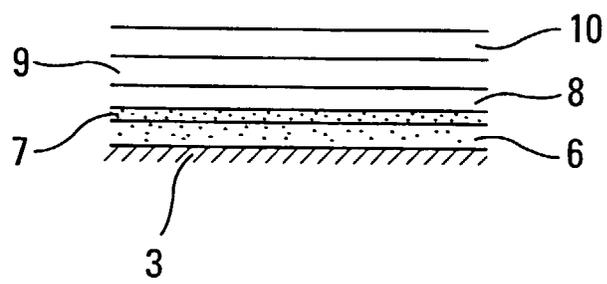


Fig. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2174

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	WO 97 03231 A (FEDOROVA LUDMILA PETROVNA & HF) 30 janvier 1997 * abrégé *	1-7	C25D11/18 C25D11/04
Y	EP 0 594 374 A (MEYER MANUF CO LTD) 27 avril 1994 * le document en entier *	1-7	
A	DE 40 27 999 A (DIPSOL CHEM) 14 mars 1991		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		25 novembre 1998	Van Leeuwen, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (F04C02)