

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 902 105 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
03.12.2003 Bulletin 2003/49

(51) Int Cl.7: **C25D 11/18, C25D 11/04**

(21) Numéro de dépôt: **98402174.1**

(22) Date de dépôt: **02.09.1998**

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

Mehrschichtige Antihaft-Beschichtung mit verbesserter Härte für einen Aluminiumträger,
Gegenstände und Küchengeräte mit dieser Beschichtung

Multilayer antisticking coating of improved hardness for aluminium support, articles and kitchen
utensils having this coating

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES IT NL

• **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
Novagraaf Technologies SA
122, Rue Edouard Vaillant
92593 Levallois Perret Cedex (FR)**

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

(73) Titulaire: **SEB S.A.
69130 Ecully (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 424 072 EP-A- 0 594 374
WO-A-97/03231 DE-A- 4 027 999**

(72) Inventeurs:
• **Gardaz, Claudine
74150 Bloye (FR)**

EP 0 902 105 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

[0001] La présente invention concerne un revêtement multicouche antiadhérent à dureté améliorée pour support en aluminium ou alliage d'aluminium.

[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.

[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.

[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, constituée d'une couche d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle de mullite, la couche d'alumine α et d'alumine γ présentant une dureté supérieure à 1500 vickers, cette première couche dure étant 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, la couche de mullite pouvant être ôtée en tout ou partie par polissage, 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.

[0008] L'invention concerne également un procédé d'application d'un revêtement multicouche antiadhérent présentant une dureté et une résistance aux rayures et à l'usure améliorées formé sur un support en aluminium.

[0009] Suivant l'invention, ce procédé comprend les étapes suivantes :

- la formation, sur la surface du support, d'une première couche dure à base d'alumine, constituée d'une couche d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle de mullite, cette première couche dure étant obtenue 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, puis
- l'application d'une deuxième couche à base de polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques constituant un primaire d'accrochage, puis
- l'application d'une ou plusieurs couches de finition à base de polytétrafluoréthylène et enfin,
- le frittage du revêtement ainsi obtenu.

[0010] 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, certificats 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** ».

[0011] Cette couche est composée d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle de mullite (silico-alumine) poreuse.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après.

[0015] 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.

[0016] On va tout d'abord décrire le procédé permettant d'appliquer sur un support en aluminium, par exemple un ustensile culinaire.

[0017] La figure 1 représente un récipient 1 renfermant une solution alcaline 2 dans laquelle plongent une anode 3

et une cathode 4.

[0018] L'anode 3 est un support en aluminium dont on veut oxyder la surface.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] Cette oxydation forme sur la surface du support une couche dure d'alumine 6 (voir figure 2).

[0022] La couche 6 est composée principalement d'alumine α et de quelques pourcentages d'alumine γ .

[0023] Elle est recouverte par une couche superficielle de mullite 7 (silico-alumine) qui est poreuse.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] Sur la couche dure 6, 7 ainsi obtenue, on applique, selon l'invention: une deuxième couche 8 à base de polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques pour constituer un primaire d'accrochage, puis, une ou deux couches 9, 10 de finition à base de polytétrafluoréthylène.

[0027] Les couches 8, 9, 10 peuvent présenter une épaisseur totale comprise entre 5 et 50 microns.

[0028] 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

[0029] Après application des couches 8, 9, 10, on fritte le revêtement obtenu à 400 - 420°C pendant 3 à 10 minutes.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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 présentant une dureté et une résistance aux rayures et à l'usure améliorées formé sur un support en aluminium (3), **caractérisé en ce qu'il** comprend les couches suivantes: une première couche dure (6, 7) à base d'alumine, constituée d'une couche (6) d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle (7) de mullite, la couche (6) d'alumine α et d'alumine γ présentant une dureté supérieure à 1500 vickers, cette première couche dure (6, 7) étant 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, la couche (7) de mullite pouvant être ôtée en tout ou partie par polissage, 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 couche dure (6) a une épaisseur comprise entre 5 et 100 microns.
3. Revêtement conforme à la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la deuxième couche de primaire 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.
4. Article en aluminium ou en alliage d'aluminium comportant un revêtement conforme à l'une des revendications 1 à 3.
5. Ustensile culinaire en aluminium ou alliage d'aluminium comportant un revêtement conforme à l'une des revendications 1 à 3.
6. Procédé d'application d'un revêtement multicouche antiadhérent présentant une dureté et une résistance aux rayures et à l'usure améliorées formé sur un support en aluminium, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :
 - la formation, sur la surface du support, d'une première couche dure (6, 7) à base d'alumine, constituée d'une couche (6) d'alumine α et d'alumine γ recouverte d'une couche superficielle (7) de mullite, cette première couche dure (6, 7) étant obtenue 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, puis
 - l'application d'une deuxième couche (8) à base de polytétrafluoréthylène et d'agents chimiques constituant un primaire d'accrochage, puis
 - l'application d'une ou plusieurs couches (9, 10) de finition à base de polytétrafluoréthylène et enfin,
 - le frittage du revêtement ainsi obtenu.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend, en outre, une étape de polissage préalable à l'application des couches (8, 9, 10) de PTFE, pour ôter tout ou partie de la couche superficielle de mullite (7).
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce qu'il** comprend également une étape de polissage après l'étape de frittage.

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Antihaft-Beschichtung, die eine verbesserte Härte und eine verbesserte Festigkeit gegen Kratzern und Verschleiß aufweist, die auf einem Träger aus Aluminium (3) gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die folgenden Schichten umfasst: eine erste, harte Schicht (6, 7) auf Aluminiumoxidbasis, die aus einer Schicht (6) aus Aluminiumoxid α und aus Aluminiumoxid γ gebildet ist, die von einer Oberflächenschicht (7) aus Mullit bedeckt ist, wobei die Schicht (6) aus Aluminiumoxid α und aus Aluminiumoxid γ eine Härte größer als 1500 Vickers aufweist, wobei die erste, harte Schicht (6, 7) durch anodische Oxidation des in eine alkalische Lösung (2) getauchten Trägers aus Aluminium (3) unter Anlegen von Mikrobögen mittels eines erhöhten Stroms und einer erhöhten Potentialdifferenz an diesen Träger erreicht ist, wobei die Schicht (7) aus Mullit ganz oder teilweise durch Polieren entfernt werden kann, eine zweite Schicht (8) auf Basis von Polytetrafluorethylen und Reagenzien, die eine Haftgrundierung für eine oder mehrere Deckschichten (9, 10) auf Basis von Polytetrafluorethylen bildet.

2. Beschichtung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die harte Schicht (6) eine Dicke aufweist, die zwischen 5 und 100 Mikron liegt.
3. Beschichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Haftgrundierungsschicht (8) und die Deckschicht oder Deckschichten (9, 10) auf Basis von Polytetrafluorethylen, eine Dicke aufweisen, die zwischen 5 und 50 Mikron liegt.
4. Gegenstand aus Aluminium oder aus Aluminiumlegierung, der eine Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.
5. Küchengerät aus Aluminium oder Aluminiumlegierung, das eine Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.
6. Verfahren zur Aufbringung einer mehrschichtigen Antihaft-Beschichtung, die eine verbesserte Härte und eine verbesserte Festigkeit gegen Kratzern und Verschleiß aufweist, die auf einem Träger aus Aluminium gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden Schritte umfasst:
 - die Bildung, auf der Trägeroberfläche, einer ersten, harten Schicht (6, 7) auf Aluminiumoxidbasis, die aus einer Schicht (6) aus Aluminiumoxid α und aus Aluminiumoxid γ gebildet ist, die von einer Oberflächenschicht (7) aus Mullit bedeckt ist, wobei diese erste, harte Schicht (6, 7) durch anodische Oxidation des in eine alkalische Lösung (2) getauchten Trägers aus Aluminium (3) unter Anlegen von Mikrobögen mittels eines erhöhten Stroms und einer erhöhten Potentialdifferenz an diesen Träger erhalten wird,
 - die Aufbringung einer zweiten Schicht (8) auf Basis von Polytetrafluorethylen und Reagenzien, die eine Haftgrundierung bildet, dann
 - die Aufbringung einer oder mehrerer Deckschichten (9, 10) auf Basis von Polytetrafluorethylen, und schließlich,
 - die Sinterung bzw. Ausbrennung der so erhaltenen Beschichtung.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiterhin einen Polierschritt vor der Aufbringung der Schichten (8, 9, 10) aus PTFE umfasst, um die Oberflächenschicht aus Mullit (7) ganz oder teilweise zu entfernen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ebenfalls einen Polierschritt nach dem Sinterschritt umfasst.

Claims

1. Multi-layer anti-sticking coating displaying improved hardness and resistance to scratching and to wear formed on an aluminium support (3), **characterised in that** it consists of the following layers: a first hard layer (6, 7) with aluminium base, consisting of a layer (6) of aluminium α and of aluminium γ covered by a superficial layer (7) of mullite, the layer (6) of aluminium α and of aluminium γ displaying a hardness of greater than 1500 Vickers, this first hard layer (6, 7) being realised by anodic oxidation of the aluminium support (3) immersed in an alkaline solution (2), by applying onto this support micro arcs by means of a high current and potential difference, while the layer (7) of mullite may be removed wholly or in part by polishing, and a second layer (8) based on polytetrafluoroethylene and chemical agents constituting a primer base for one or more finishing layers (9, 10) based on polytetrafluoroethylene.
2. Coating in accordance with claim 1, **characterised in that** the hard layer (6) has a thickness of between 5 and 100 microns.
3. Coating in accordance with claim 1 or 2, **characterised in that** the second layer of primer base (8) and the finishing layer or layers (9, 10) with a polytetrafluoroethylene base display a thickness of between 5 and 50 microns.
4. Article made from aluminium or aluminium alloy having a coating in accordance with one of claims 1 to 3.
5. Kitchen utensil made from aluminium or aluminium alloy having a coating in accordance with one of claims 1 to 3.

6. Method of application of a multi-layer anti-sticking coating displaying improved hardness and resistance to scratching and to wear formed on an aluminium support, **characterised in that** it consists of the following steps:

- the formation, on the support surface, of a first hard layer (6, 7) based on aluminium, constituted by a layer (6) of aluminium α and of aluminium γ covered by a superficial layer (7) of mullite, this first hard layer (6, 7) being obtained by anodic oxidation of the aluminium support (3) immersed in an alkaline solution (2), by applying onto this support micro arcs by means of a high current and potential difference, then
- the application of a second layer (8) based on polytetrafluoroethylene and of chemical agents constituting a primer base, then
- the application of one or more finishing layers (9, 10) based on polytetrafluoroethylene and finally,
- sintering of the coating thus obtained.

7. Method according to claim 6, **characterised in that** it also comprises a polishing step prior to the application of the layers (8, 9, 10) of PTFE, in order to remove all or part of the superficial layer of mullite (7).

8. Method according to claim 6 or 7, **characterised in that** it also includes a polishing step after the sintering step.

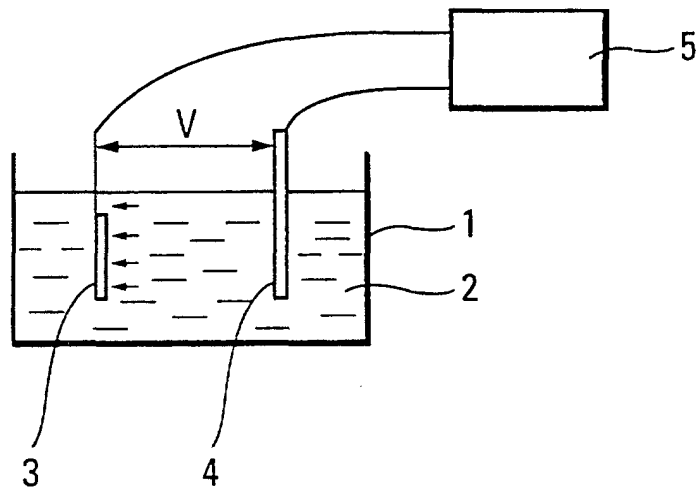


Fig. 1

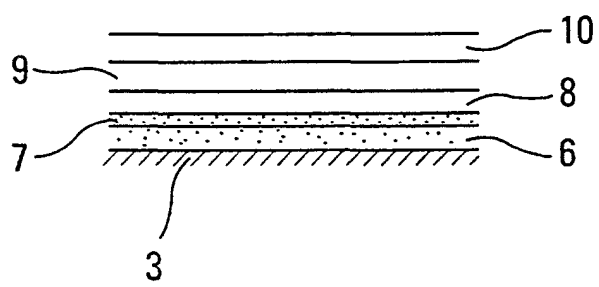


Fig. 2