

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 904 206**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **06 07012**

51) Int Cl⁸ : A 47 J 36/02 (2006.01), B 05 D 5/08, C 23 C 28/00

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 31.07.06.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.02.08 Bulletin 08/05.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : SEB SA Société anonyme — FR.

72) Inventeur(s) : BERRUX AURELIEN, MULLER PIERRE JEAN et PERILLON JEAN LUC.

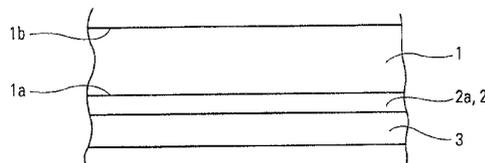
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

54) ARTICLE CULINAIRE PRESENTANT DES PROPRIETES HYDROPHOBES AMELIOREES ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE.

57) L'invention concerne un article culinaire présentant des propriétés hydrophobes améliorées, notamment une résistance améliorée aux détergents utilisés dans les laves-vaisselle, ledit article culinaire comprenant un support (1) et un premier revêtement (2), ledit premier revêtement (2) étant déposé sur au moins sur une première face (1a) du support (1) et étant obtenu par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche (2a, 2b) d'une composition sol-gel, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un deuxième revêtement (3) déposé sur le premier revêtement (2), ledit deuxième revêtement (3) étant obtenu par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche d'une composition à base de silicone.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article culinaire.



FR 2 904 206 - A1



ARTICLE CULINAIRE PRESENTANT DES PROPRIETES HYDROPHOBES
AMELIOREES ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE

5

La présente invention concerne un article culinaire présentant des propriétés hydrophobes améliorées et, en particulier, une résistance améliorée à certains détergents tels que ceux utilisés dans les lave-
10 vaisselle. L'invention concerne également le procédé de fabrication d'un tel article culinaire.

Parmi les différentes voies permettant de renforcer la résistance des articles culinaires aux détergents utilisés dans les lave-vaisselle, on peut
15 citer celle enseignée par le document US 2003/0138661.

Cet état de la technique décrit notamment un article culinaire présentant des propriétés hydrophobes améliorées, ledit article culinaire comprenant un support et un premier revêtement, ledit premier revêtement étant
20 déposé sur au moins sur une première face du support et étant obtenu par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche d'une composition sol-gel.

L'emploi d'une composition sol-gel permet de conférer des propriétés hydrophobes au premier revêtement et donc au moins à la face du support de l'article culinaire dotée de ce premier revêtement. En effet, comme
25 indiqué dans le document US 2003/0138661, la composition sol-gel permet de réaliser une couche de protection qui adhère au support, qui est transparente et qui confère au support ainsi revêtu une résistance chimique durable.
30

Une composition sol-gel s'entend d'une composition comprenant une suspension ou une solution colloïdale de

particules solides ou précurseurs dans un solvant qui, par agrégation des particules, conduit à la formation d'un gel puis à celle d'un solide, cette agrégation étant classiquement obtenue sous l'effet d'un catalyseur et/ou
5 de la température.

Les compositions sol-gel décrites dans le document US 2003/0138661 mettent en œuvre une suspension colloïdale de particules solides dans un solvant organique, tel qu'un alcool. Les particules solides
10 envisagées par ce document sont des alcoxydes métalliques hydrolysés, en particulier de titane, de zirconium, d'aluminium et/ou de silicium.

Dans cet état de la technique, les compositions sol-gel sont indifféremment appliquées sur des supports
15 métalliques, notamment en aluminium, en fonte, en acier, en acier inoxydable. De tels supports sont indiqués comme pouvant être lisses, brossés ou anodisés dans le cas particulier de l'aluminium.

Toutefois, l'expérience montre que tout type de composition sol-gel, qui répond à la définition donnée
20 ci-dessus par le document US 2003/0138661, ne permet pas d'obtenir des propriétés hydrophobes satisfaisantes.

Ce constat est d'autant plus vrai que les détergents utilisés aujourd'hui dans les lave-vaisselle
25 ont des formulations de plus en plus agressives afin d'optimiser les performances de nettoyage. De telles formulations couplent en effet une alcalinité de plus en plus élevée avec la génération d'oxygène naissant.

Le problème posé par la présente invention est donc de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus,
30 en proposant un article culinaire compatible avec un mode

de nettoyage en lave-vaisselle, même en présence de détergents particulièrement agressifs.

Une solution à ce problème posé est donc de proposer un article culinaire présentant des propriétés hydrophobes améliorées, notamment une résistance améliorée aux détergents utilisés dans les lave-vaisselle, ledit article culinaire comprenant un support et un premier revêtement, ledit premier revêtement étant déposé sur au moins sur une première face du support et étant obtenu par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche d'une composition sol-gel, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un deuxième revêtement déposé sur le premier revêtement, ledit deuxième revêtement étant obtenu par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche d'une composition à base de silicone.

De façon surprenante, la demanderesse a trouvé que la réalisation, sur un premier revêtement obtenu à partir d'une composition sol-gel, d'un revêtement obtenu à partir d'une composition à base de silicone permettait d'améliorer considérablement les propriétés hydrophobes déjà conférées par le premier revêtement.

Il est connu de l'homme de l'art de déposer sur un premier revêtement de type sol-gel préalablement déposé sur un substrat métallique, un deuxième revêtement destiné à remplir les pores du premier revêtement. Ainsi, DE 10163646 décrit un matériau inorganique pour revêtement de surface comprenant :

- un substrat, qui peut être métallique, recouvert partiellement ou totalement,

- un revêtement poreux, par exemple un matériau sol-gel présentant des propriétés hydrophobes, et

- un deuxième revêtement, réalisé en un matériau nanocomposite, qui est déposé sur le revêtement poreux pour en remplir les pores, ce deuxième revêtement présentant un meilleur comportement mécanique que le
5 revêtement poreux.

Toutefois, DE 10163646 préconise de ne pas utiliser un matériau à base de silicone, car ce dernier est plus mou et moins stable d'un point de vue mécanique qu'un matériau de type nanocomposite.

10 Or, la demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue, que si l'on dépose sur un premier revêtement de type sol-gel, une couche obtenue à partir d'une composition à base de silicone, le premier revêtement se comporte comme une couche de primaire
15 d'accrochage pour ce deuxième revêtement qui y adhère parfaitement, et la tenue mécanique de l'ensemble est améliorée.

L'article culinaire selon l'invention doit en outre conserver au cours du temps, au niveau au moins de
20 la première face du support revêtue du premier revêtement, un aspect similaire à celui d'un article culinaire dépourvu d'un tel premier revêtement et ne pas se détériorer suite à des cycles répétés de nettoyage en lave-vaisselle.

25 La présente invention a ainsi pour objet un article culinaire du type précité, qui présente des propriétés hydrophobes améliorées, et notamment une résistance améliorée aux détergents utilisés dans les lave-vaisselles.

30 Dans une version particulièrement préférée de l'invention, cet article culinaire est tel que la composition sol-gel de ladite au moins une couche

comprend un solvant et au moins deux précurseurs, le premier précurseur étant un composé de formule générale $M_1(OR_1)_n$, M_1 étant un métal, R_1 étant un groupement alkyle et n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_1 , le deuxième précurseur étant un composé de formule générale $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'_p$, M_2 étant un métal, R_2 étant un groupement alkyle, R_2' étant un groupement alkyle, phényle ou cyclohexyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_2 et $p=1$, M_1 et M_2 étant individuellement choisis parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln.

La composition sol-gel comprenant au moins les deux précurseurs répondant aux formules mentionnées ci-dessus permet, après cuisson, de réaliser un premier revêtement qui adhère parfaitement à la première face du support sur laquelle ce premier revêtement est réalisé, que cette face présente une porosité intrinsèque ou qu'elle soit au contraire lisse.

Du fait de l'excellente cohésion entre cette première face du support et le premier revêtement, on évite tout phénomène de délaminage à l'origine de l'altération de cette première face du support.

L'article culinaire selon la présente invention présente l'avantage majeur de pouvoir être réalisé avec un grand choix de matières pour le support.

En effet, ce dernier peut être métallique, par exemple en aluminium anodisé ou non ou en alliage d'aluminium poli, brossé ou microbillé, en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, en fonte, en cuivre martelé ou poli, en verre ou en céramique.

Dans le cas particulier où la première face du support présente une rugosité, voire une porosité, la

composition sol-gel réalise en quelque sorte un colmatage des petites aspérités et des pores et crée une couche barrière, ou de protection, entre la première face du support et l'environnement extérieur. Cette première face est ainsi protégée de l'action des détergents, en particulier des formulations particulièrement agressives des produits utilisés dans les lave-vaisselle qui couplent forte alcalinité et libération d'oxygène actif.

Ce phénomène de colmatage est particulièrement intéressant lorsque le support de l'article culinaire est réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium, et qu'il présente, au moins sur sa première face, une couche d'anodisation sur laquelle est déposé le premier revêtement.

Le premier revêtement réalisé à partir de la composition sol-gel conforme à l'invention adhère parfaitement à la couche d'anodisation en raison de la porosité intrinsèque de cette couche d'anodisation. L'article culinaire présente donc une excellente cohésion entre la couche d'anodisation et le premier revêtement, ce qui évite tout phénomène de délaminage.

Dans une variante de l'invention, la composition sol-gel de ladite couche comprend, en plus des premier et second précurseurs mentionnés ci-dessus, un troisième précurseur, ce troisième précurseur étant un composé de formule générale $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$, M_3 étant un métal choisi parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln, R_3 et R_3' étant chacun un groupement alkyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_3 et $p=2$.

Le choix du métal pour M_1 et M_2 , ainsi que pour M_3 dans le cas de la variante précitée de l'invention, est

donné dans un ordre préféré dans le sens décroissant, si étant par conséquent le métal préférentiellement choisi.

Dans une version avantageuse, mais non impérative, de l'invention, on choisit un même métal M_1 , M_2 et, le cas échéant, M_3 pour les deux, ou trois, précurseurs.

Dans une version préférée de l'invention, l'article culinaire comprend en outre un troisième revêtement anti-adhésif déposé sur la seconde face du support. Ce troisième revêtement anti-adhésif est, par exemple, une couche d'émail ou, de préférence, un revêtement à base d'une ou de plusieurs résines fluorocarbonées.

Un autre but de la présente invention consiste à proposer un procédé de fabrication d'un article culinaire présentant des propriétés hydrophobes améliorées, notamment une résistance améliorée aux détergents utilisés dans les lave-vaisselle, ce procédé étant d'industrialisation aisée.

Ce procédé de fabrication comprend les étapes suivantes réalisées sur un support qui présente, de préférence, la forme finale de l'article culinaire :

- l'application, sur au moins une première face du support, d'au moins une couche d'une composition sol-gel, et la cuisson de ladite au moins une couche pour obtenir un premier revêtement.

Selon l'invention, ce procédé est tel qu'il comprend également la réalisation d'un deuxième revêtement 3 après l'étape de réalisation du premier revêtement 2, par application sur le premier revêtement 2 puis cuisson, d'au moins une couche d'une composition à base de silicone.

La composition à base de silicone peut être constituée d'une huile silicone ou d'un mélange d'huiles silicones, ou bien d'une résine silicone ou d'un mélange de résines silicones.

5 A titre d'huiles silicones utilisables dans la composition à base de silicone de la présente invention, on peut notamment citer les méthyl-phényl silicones et les méthyl silicones.

10 A titre d'huiles méthyl-phényl silicones, on peut notamment citer les huiles non alimentaires commercialisées par la société WACKER [vérifier] sous la dénomination commerciale WACKER SILICONOL AP150 et par la société DOW CORNING sous la dénomination commerciale DOW CORNING 550 fluid [vérifier SVP], ainsi que les huiles
15 alimentaires commercialisées par la société WACKER [vérifier] sous la dénomination commerciale WACKER SILICONOL AR00.

A titre d'huile méthyl silicone, on peut notamment citer l'huile commercialisée par la société RHODIA sous
20 la dénomination commerciale RHODIA 47 V 350 [vérifier SVP].

A titre de résine silicone utilisable dans la composition à base de silicone de la présente invention, on peut notamment citer les résines polyester silicones.

25 Selon une variante du procédé conforme à la présente invention, la composition sol-gel de ladite au moins une couche comprend un solvant et au moins deux précurseurs,

* le premier précurseur étant un composé de
30 formule générale $M_1(OR_1)_n$, M_1 étant un métal, R_1 étant un groupement alkyle et n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_1 , et

* le deuxième précurseur étant un composé de formule générale $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$, M_2 étant un métal, R_2 étant un groupement alkyle, R_2' étant un groupement alkyle, phényle ou cyclohexyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_2 et $p=1$, M_1 et M_2 étant individuellement choisis parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln.

De manière préférée, la composition sol-gel de ladite au moins une couche peut en outre comprendre un troisième précurseur, ce troisième précurseur étant un composé de formule générale $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$, R_3 étant un groupement alkyle, R_3' étant un groupement alkyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_3 et $p=2$, M_3 étant un métal choisi parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln.

Outre l'avantage de la cohésion et de l'adhérence du premier revêtement avec la première face du support de l'article culinaire, le procédé conforme à l'invention est particulièrement simple de mise en œuvre et peut facilement être envisagé sans bouleversement des processus de fabrication classique des articles culinaires.

Le procédé selon l'invention présente par ailleurs l'avantage de pouvoir être mis en œuvre sans recours impératif à un traitement mécanique ou chimique préalable de la première face du support destinée à être revêtue par le premier revêtement, ce qui présente un très net avantage d'un point de vue économique mais également écologique.

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 :

5 - la figure 1 représente une vue schématique en coupe transversale de la structure d'une portion de fond d'un article culinaire selon une première variante de l'invention,

10 - la figure 2 représente une vue schématique en coupe transversale de la structure d'une portion de fond d'un article culinaire selon une deuxième variante de l'invention,

- la figure 3 représente une vue schématique en coupe transversale de la structure d'une portion de fond d'un article culinaire selon une troisième variante de l'invention, et

15 - la figure 4 représente une vue schématique en coupe transversale de l'article culinaire dont la portion de fond est illustrée à la figure 3.

On identifie par des références numériques identiques les éléments communs aux figures 1 à 4.

20 Sur l'ensemble des figures 1 à 4, on a représenté un support 1.

25 Ce support 1 peut être réalisé en un métal ou en un alliage métallique. Il peut notamment être en aluminium anodisé ou non ou en alliage d'aluminium poli, brossé ou microbillé, en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, en fonte, ou encore en cuivre martelé ou poli.

Ce support 1 peut également être réalisé en verre, en céramique.

30 Ce support 1 comprend, au moins sur sa première face 1a, un premier revêtement 2 dont l'épaisseur est de

préférence comprise entre 1 et 40 μm , et de préférence de l'ordre de 25 μm .

Un deuxième revêtement 3 est en outre déposé sur le premier revêtement 2 de composition sol-gel.

5 Ce deuxième revêtement 3 est obtenu par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche 3a d'une composition à base de silicone. L'épaisseur du deuxième revêtement 3 à base de silicone est de préférence comprise entre 15 et 25 μm .

10 L'épaisseur totale des premier 2 et deuxième 3 revêtements superposés est de préférence de l'ordre de 40 μm .

Le premier revêtement 2 est constitué par une couche 2a comprenant une composition sol-gel.

15 En fonction de l'épaisseur recherchée pour ce premier revêtement 2, celui-ci sera constitué d'une seule couche 2a ou de plusieurs couches, comme on le verra dans la variante illustrée à la figure 2.

20 Dans une version particulière de l'invention, la composition sol-gel mise en œuvre dans le cadre de la présente invention comprend un solvant et au moins deux précurseurs, le premier précurseur étant un polyalcoylate métallique de formule générale $M_1(OR_1)_n$, M_1 étant un métal, R_1 étant un groupement alkyle et n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_1 , et le second précurseur étant un composé de formule générale $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$, M_2 étant un métal, R_2 étant un groupement alkyle, R_2' étant un groupement alkyle, phényle ou cyclohexyle, n étant un nombre entier
25 correspondant à la valence maximale du métal M_2 et $p=1$, M_1 et M_2 étant individuellement choisis parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln.
30

De préférence, la composition sol-gel précédente peut comprendre en outre un troisième précurseur, ce troisième précurseur étant un composé de formule générale $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$, M_3 étant un métal choisi parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln, R_3 et R_3' étant chacun un groupement alkyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_3 et $p=2$.

Plus préférentiellement, on retiendra les formulations suivantes pour les premier, second et, le cas échéant, troisième précurseurs :

* $M_1(OR_1)_n$ est tel que R_1 est un alkyle en C_1-C_4 ;

* $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$ est tel que R_2 est un alkyle linéaire, de préférence en C_1-C_3 , et R_2' est un alkyle en C_1-C_3 ; et, le cas échéant,

* $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$ est tel que R_3 est un alkyle linéaire, de préférence en C_1-C_3 , et R_3' est un alkyle en C_1-C_3 , de préférence CH_3 ou C_2H_5 .

De préférence, la proportion pondérale pour chacun des premier, second et, le cas échéant, troisième précurseurs est telle que l'on est en présence de 10 à 50% de premier précurseur $M_1(OR_1)_n$, de 50 à 90% de deuxième précurseur $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$, et de 0 à 20% de troisième précurseur $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$.

Avantageusement, la composition sol-gel comprend de 30 à 99% en poids, avantageusement de 50 et 99% en poids, et de préférence de 80 à 95% en poids, de solvant, et de 1 à 50% en poids, de préférence entre 5 et 20% en poids, de premier, second et, le cas échéant, troisième précurseurs.

Plus préférentiellement, le solvant est du type hydroxylé, de préférence un alcool primaire.

Les précisions relatives à la composition sol-gel des couches formant le premier revêtement 2 décrites ci-dessus sont bien évidemment applicables pour les variantes de l'invention illustrées aux figures 3 à 5.

5 Dans la variante particulière illustrée à la figure 3, le support 1 est réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium et comprend, au moins sur sa première face 1a, une couche d'anodisation 4 qui est poreuse par définition.

10 La couche d'anodisation 4 présente de préférence une épaisseur comprise entre 5 et 100 μm .

Aux lieu et place de la couche d'anodisation 4, on peut également envisager une configuration dans laquelle le support 1 présente, au moins sur sa première face 1a, 15 une première couche d'émail 4' qui, contrairement à la couche d'anodisation 4, présente une surface lisse, sauf traitement particulier de surface visant à lui conférer une certaine rugosité.

Dans cette dernière hypothèse, on ne doit bien 20 évidemment pas limiter le choix de la matière du support 1 au seul aluminium ou alliage d'aluminium. N'importe quelle matière pouvant recevoir un revêtement émaillé peut être utilisée.

L'épaisseur de la première couche d'émail 4' est 25 de préférence comprise entre 40 et 100 μm .

Sur cette couche d'anodisation 4, ou sur cette première couche d'émail 4', est déposé le premier revêtement 2. Comme déjà indiqué précédemment, l'épaisseur du premier revêtement 2 est préférablement 30 comprise entre 1 et 40 μm .

En fonction de l'épaisseur recherchée pour ce premier revêtement 2, celui-ci sera constitué d'une ou de

plusieurs couches. Dans tous les cas, chaque couche du premier revêtement 2 sera réalisée à partir d'une composition sol-gel.

5 Sur la figure 1, le premier revêtement 2 est constitué d'une seule couche 2a comprenant une composition sol-gel conforme à l'invention et détaillée ci-dessus.

10 Sur la figure 2, le premier revêtement 2 est constitué de deux couches 2a et 2b, comprenant toutes deux une composition sol-gel.

Rien n'interdit d'envisager une structure de premier revêtement 2 qui comprendrait trois, voire plus, couches d'une composition sol-gel.

15 Cependant, dans la pratique, notamment dans le souci de limitation des coûts industriels, on observe qu'un premier revêtement 2 comprenant quatre ou cinq couches n'apporte pas d'effet supplémentaire par rapport à un premier revêtement 2 formé de deux ou trois couches.

20 Au contraire, dans le cas particulier d'un article culinaire comprenant une couche d'anodisation 4, outre le fait de diminuer notablement l'effet d'aspect "pierre" de l'aluminium anodisé, un nombre trop élevé de couches peut conduire à l'obtention de micro-craquelures nuisant à l'étanchéité de la couche de protection formée par le premier revêtement 2.

Lorsque le premier revêtement 2 est constitué de deux couches 2a, 2b, ou plus, la composition sol-gel de chacune des couches 2a, 2b est de préférence identique, pour des raisons de limitation des coûts industriels.

30 Cependant, il est également possible de réaliser un premier revêtement 2 dans lequel au moins deux des couches le constituant seraient réalisées à partir de

compositions sol-gel différentes, sous réserve que les différentes compositions sol-gel mises en œuvre dans les différentes couches soient bien évidemment compatibles pour conférer les propriétés de colmatage, et donc
5 d'hydrophobicité recherchées pour l'article revêtu.

Comme représenté sur la figure 2, la seconde face 1b du support 1, opposée à sa première face 1a, est revêtue d'un troisième revêtement anti-adhésif 5, 5', qui présente par ailleurs des propriétés hydrophobes.

10 Ce troisième revêtement anti-adhésif peut être constitué par au moins une couche d'émail 5', ou plus généralement au moins une couche à base de résine thermostable résistant à au moins 200°C.

Dans le cas où le troisième revêtement anti-
15 adhésif 5 est obtenu à partir d'une composition comprenant une résine thermostable résistant à au moins 200°C, cette résine thermostable comprenant classiquement une résine fluorocarbonée, seule ou mélangée avec une ou plusieurs autres résines thermostables résistant à au
20 moins 200°C.

Cette résine fluorocarbonée, dont les propriétés hydrophobes sont reconnues, peut être du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA)
25 ou du copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène (FEP) ou un mélange de ces résines fluorocarbonées.

Les autres résines thermostables résistant à au moins 200°C peuvent être un polyamide imide (PAI), une
30 sulfone de polyéthylène (PES), un sulfure de polyphénylène (PPS), une polyéthercétone (PEK), une polyétheréthercétone (PEEK) ou une silicone.

L'épaisseur du troisième revêtement anti-adhésif 5, 5' est de préférence comprise entre 30 et 45 μm .

Une troisième variante de l'invention est illustrée à la figure 3.

5 Sur cette figure 3, la première face 1a' du support 1 présente une certaine rugosité, par exemple réalisée par un traitement mécanique ou chimique préalable.

10 Sur cette première face 1a' est déposé le premier revêtement 2 de composition sol-gel tandis que sur la seconde face 1b est déposé le troisième revêtement anti-adhésif 5, 5', le deuxième revêtement 3, étant déposé sur le premier revêtement 2 de type sol-gel.

15 Des exemples de compositions sol-gel convenant pour la réalisation d'un article culinaire conforme à l'invention, quelle que soit la variante envisagée pour la réalisation de cet article culinaire, sont indiqués ci-après.

20 Le mode de préparation est identique et se déroule de la manière suivante : dans le solvant, on introduit, sous agitation, les précurseurs puis, toujours sous agitation, une solution catalytique.

25 Cette solution catalytique est de préférence une solution aqueuse acide, par exemple une solution molaire d'acide chlorhydrique HCl. De manière plus particulièrement préférée, le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$ est compris entre 1 et 2,5.

30 Après introduction de la solution aqueuse acide, on laisse le mélange ainsi obtenu réagir sous agitation pendant 150 ± 30 minutes puis reposer pendant un minimum de 12 heures.

Composition sol-gel A

Dans une enceinte thermostatée à 23°C, on introduit, dans un bécher, 800 g d'éthanol puis, successivement et sous agitation :

- * 20 g de tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,
- 5 * 40 g de méthyltriméthoxysilane $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$, puis
- * 10 g d'une solution aqueuse molaire d'HCl.

On maintient l'agitation pendant 120 minutes et on laisse reposer le mélange ainsi obtenu, à température constante pendant 12 heures. La composition sol-gel A est
10 prête pour l'application.

Composition sol-gel B

Dans une enceinte thermostatée à 23°C, on introduit, dans un bécher, 600 g de n-propanol, puis successivement sous agitation :

- 15 * 30 g de tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,
- * 60 g de méthyltriméthoxysilane $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$,
- * 10 g de propyltriéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{C}_3\text{H}_7$, puis
- * 10 g d'une solution aqueuse molaire d'HCl.

On maintient l'agitation pendant 180 minutes et on
20 laisse reposer le mélange ainsi obtenu, à température constante pendant 12 heures. La composition sol-gel B est prête pour l'application.

Composition sol-gel C

Dans une enceinte thermostatée à 23°C, on
25 introduit, dans un bécher, 800 g d'éthanol, puis successivement sous agitation :

- * 10 g de tétra n-propylsilicate $\text{Si}(\text{O-nC}_3\text{H}_7)_4$,
- * 40 g de méthyltriéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$,
- * 10 g de propyltriéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{C}_3\text{H}_7$, puis
- 30 * 6 g d'une solution aqueuse molaire d'HCl.

On maintient l'agitation pendant 180 minutes et on laisse reposer le mélange ainsi obtenu, à température

constante pendant 12 heures. La composition sol-gel C est prête pour l'application.

On verra, dans la suite de la présente description, qu'un mode préféré convenant pour l'application des compositions sol-gel mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, et notamment, pour l'application des compositions sol-gel A, B et C qui viennent d'être décrites, est l'application par pulvérisation.

Ces trois compositions sol-gel A, B et C conviennent tout particulièrement pour la fabrication d'articles culinaires dont le nettoyage en lave-vaisselle est à ce jour fortement déconseillé. Parmi ces articles, on peut notamment citer ceux réalisés en aluminium anodisé, ou en alliage d'aluminium anodisé, ou ceux comprenant un revêtement émaillé.

Un exemple de composition à base d'une résine silicone, destinée à former le deuxième revêtement 3 et convenant pour la réalisation d'un article culinaire conforme à l'invention, est donné ci-après :

- TEGO HTT
résine polyester silicone commercialisée par la société TEGO..... 64,3%
- BYK 101
additif d'étalement pour pulvérisation commercialisé par la société BYK-CHEMIE.....0,3%
- BENTONE® SD2
charge épaississante commercialisée par la société RHEOX, Inc.....0,1%
- ZFS 460
agent de mouillage commercialisé par la société TEGO.....0,3%

- DYNEON PTFE 9207
poudre de PTFE micronisée commercialisée par la
société 3M.....6,4%
- acétate de butyl diglycol diluant23,9%
- 5 • silice pyrogénée
agent de matage et de renfort :.....4,7%

Le mode de préparation se déroule de la manière
suivante :

- 10 • on introduit dans un broyeur à billes tous les
produits indiqués ci-dessus à l'exclusion de la
silice pyrogénée,
- ces produits sont ensuite broyés pendant une durée
de 1h30', puis
- 15 • la silice pyrogénée est incorporée progressivement
ensuite au mélange sous agitation à 800 tr/minutes
et pendant 5 minutes.

A titre d'illustration, on a représenté, sur la
figure 4, un article culinaire 10, en l'espèce une poêle.

20 Cet article culinaire 10 comprend trois éléments
principaux, un fond 11, une paroi latérale ou jupe 12,
ainsi qu'un manche 13 de préhension.

Le fond 11 et la jupe 12 de l'article culinaire 10
comprennent le support 1.

25 Sur la première face 1a du support 1 de l'article
culinaire 10 est déposé le premier revêtement 2. Sur ce
premier revêtement 2 est déposé le deuxième revêtement 3,
qui correspond à la face extérieure de l'article
culinaire 10.

30 La seconde face 1b du support 1 de l'article
culinaire 10 comporte le troisième revêtement anti-
adhésif 5. Ce troisième revêtement anti-adhésif 5

correspond à la face intérieure de l'article culinaire 10 qui est destinée à recevoir les aliments, notamment pour leur cuisson.

Les premier et deuxième revêtements 2 et 3 recouvrent ainsi toute la surface extérieure du fond 11 et de la paroi latérale 12 de l'article culinaire 10, tandis que le troisième revêtement anti-adhésif 5 recouvre toute la surface intérieure du fond 11 et de la paroi latérale 12 de l'article culinaire 10.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé de fabrication d'un article culinaire conforme à l'invention comprend les étapes suivantes, réalisées par exemple sur le support 1 illustré sur les figures 1 et 2 :

- on applique, sur au moins une première face 1a du support 1, au moins une couche 2a d'une composition sol-gel comprenant un solvant et au moins les deux précurseurs explicités ci-avant, et on procède à la cuisson de ladite au moins une couche 2a pour obtenir le premier revêtement 2, puis

- on applique sur le premier revêtement 2 une couche d'une composition à base de silicone, et on procède à la cuisson pour obtenir le deuxième revêtement 3.

Dans un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé de fabrication comprend les étapes suivantes, réalisées par exemple sur le support 1 illustré à la figure 3 et réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium :

- on réalise une couche d'anodisation 4 sur au moins la première face 1a du support 1,

- on applique ensuite, sur la couche d'anodisation 4, au moins une couche 2a, 2b d'une composition sol-gel conforme à l'invention, puis on procède à la cuisson de ladite au moins une couche 2a, 2b pour obtenir le premier revêtement 2, puis

- on applique sur le premier revêtement 2 une couche d'une composition à base de silicone, et on procède à la cuisson pour obtenir le deuxième revêtement 3.

La couche d'anodisation 4 est réalisée classiquement, par exemple par traitement électrolytique.

En variante, le procédé selon l'invention peut également comprendre la réalisation d'une première couche d'émail 4' sur au moins la première face 1a du support 1, préalablement à la réalisation du premier revêtement 2.

De manière classique, on réalise la première couche d'émail 4' par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche comprenant une fritte d'émail.

Dans un troisième mode de réalisation, le procédé de fabrication selon l'invention peut en outre comprendre, après l'étape de réalisation du premier revêtement 2, la réalisation, sur la seconde face 1b du support 1, d'un troisième revêtement anti-adhésif 5, 5' (voir figure 4).

De préférence, on réalise ce deuxième revêtement anti-adhésif 5 par l'application, sur la seconde face 1b du support 1, d'au moins une couche comprenant une résine thermostable résistant à au moins 200°C, par exemple une résine fluorocarbonée, telle que du PTFE.

L'application de la ou des couches comprenant une résine thermostable destinée(s) à former, après frittage, le troisième revêtement anti-adhésif 5, est réalisée selon les procédés bien connus de l'homme du métier et,

notamment par pulvérisation. Un traitement mécanique préalable de la seconde face 1b du support 1, préalablement à cette application, pourra avantageusement être effectué.

5 Alternativement, on peut procéder à l'application d'au moins une couche comprenant une fritte d'émail pour obtenir, après cuisson, le troisième revêtement anti-adhésif 5'.

10 Il est bien évident que les différents modes de réalisation décrits précédemment peuvent être combinés entre eux pour aboutir à la fabrication d'articles culinaires qui certes comprennent les premier 2 et deuxième 3 revêtements, mais peuvent également comprendre une couche d'anodisation 4 ou une première couche d'émail 15 4', et/ou un deuxième revêtement anti-adhésif 5, 5'.

Quel que soit le mode de réalisation retenu, que ce mode de réalisation soit pris seul ou en combinaison avec un ou plusieurs autres modes de réalisation, les étapes énoncées ci-dessus sont de préférence réalisées sur un support 1 présentant la forme finale de l'article culinaire 10. 20

Ce support 1, lorsqu'il est réalisé en métal, peut notamment être mis en forme par emboutissage d'un disque métallique, notamment en aluminium, en alliage 25 d'aluminium, acier inoxydable ou cuivre.

On peut cependant envisager de procéder à la mise en forme du support 1 après application de tout ou partie des couches, que celles-ci comprennent une composition sol-gel, une résine thermostable ou une silicone, 30 appliquées dans le cadre du procédé conforme à l'invention, sous réserve de faisabilité industrielle.

Selon un mode préféré de l'invention, on applique la ou les couches 2a, 2b à base de composition sol-gel par pulvérisation.

5 Tout autre mode d'application, tel qu'au trempé, au tampon, au pinceau, au rouleau, par spin coating ou par sérigraphie reste envisageable.

Cependant, la pulvérisation, par exemple au moyen d'un pistolet, présente l'avantage de former des couches 2a, 2b homogènes et continues qui, après cuisson, forment
10 un premier revêtement 2 continu, d'épaisseur régulière et étanche qui isole, selon le cas, le support 1, la couche d'anodisation 4 ou encore la première couche d'émail 4' formée sur le support 1, de l'environnement extérieur.

L'application au pistolet permet donc d'obtenir un
15 premier revêtement 2 qui ne présente aucune surépaisseur, ni coulure.

L'application d'une ou de plusieurs couches 2a, 2b de très faible épaisseur permet, après cuisson, d'obtenir un premier revêtement 2 de très faible épaisseur, de
20 l'ordre de 5 μm , pratiquement imperceptible pour l'utilisateur. Ce dernier n'est en effet pas en mesure de distinguer, tant au toucher que visuellement, un article culinaire comportant un premier revêtement 2 réalisé dans le cadre du procédé de l'invention, d'un article
25 culinaire de l'état de la technique dépourvu d'un tel premier revêtement 2.

Ce constat est particulièrement vérifié lorsque l'on cherche à protéger un article culinaire en aluminium anodisé ou en alliage d'aluminium anodisé.

30 L'application du deuxième revêtement 3 à base de silicone est réalisée par pulvérisation.

Le deuxième revêtement 3 à base de silicone, déposé sur le premier revêtement 2 de type sol-gel, présente d'excellentes propriétés hydrophobes, qui sont meilleures que celles du premier revêtement 2 seul.

5 En particulier, à titre d'exemple, on observe que la mesure de l'angle de contact statique θ d'une goutte d'eau déposée sur le premier revêtement 2 déposé sur un support en aluminium anodisé indique des valeurs comprises entre 20° et 30° , sachant que la valeur de θ
10 est voisine de 0° pour une mesure dans le cas d'une goutte d'eau déposée directement sur la surface d'un même support en aluminium anodisé non pourvu d'un premier revêtement 2 conforme à l'invention, la valeur 0° correspondant à un étalement complet d'une telle goutte.

15 Dans le cas d'un article culinaire conforme à l'invention, on observe que la mesure de l'angle de contact statique θ d'une goutte d'eau, déposée sur un revêtement 5 à base de silicone, atteint des valeurs comprises entre 60° et 80° .

20 En outre, l'article culinaire conforme à l'invention présente une très bonne résistance aux détergents utilisés en lave-vaisselle, ce constat ayant été validé par des tests qui ont tous mis en évidence une résistance de l'article conforme à la présente invention
25 à pouvant aller jusque 300 cycles de lavage en lave-vaisselle, à une température d'au moins 65°C , aucune détérioration de l'aspect minéral de l'aluminium anodisé, ou de l'alliage d'aluminium anodisé, n'ayant été observé au bout de ces 300 cycles.

30 La résistance au lave-vaisselle du second revêtement anti-adhésif 5, 5', qu'il soit constitué par au moins une première couche d'émail 5' ou par au moins

une couche à base de résine thermostable, n'est plus à démontrer.

La cuisson de la ou des couches 2a, 2b pour obtenir le premier revêtement 2, s'opère de manière classique à des températures entre 120°C et 200°C, et de préférence entre 150°C et 200°C.

La cuisson de la couche 3 à base de silicone s'opère à une température entre 150 et 200°C, après un séchage généralement effectué à une température de 150°C pendant trois minutes.

On peut procéder aux différentes étapes de cuisson de manière successive, pour obtenir l'article culinaire conforme à l'invention.

Toutefois, pour des raisons économiques évidentes, le procédé conforme à l'invention ne comprend préférentiellement qu'une seule étape de cuisson permettant la cuisson simultanée de ladite couche 2a, 2b et de ladite au moins une couche destinée à former le deuxième revêtement anti-adhésif 5, 5' et de ladite au moins une couche comprenant une silicone destinée à former le deuxième revêtement 3.

Une telle variante permet en effet d'optimiser le procédé selon l'invention, dans le sens où l'étape de cuisson nécessaire à l'obtention du second revêtement anti-adhésif 5, 5' est mise à profit pour l'obtention simultanée du premier revêtement 2 et du deuxième revêtement 3, de protection de l'article culinaire, sans engendrer de dépense énergétique supplémentaire.

Il est important de noter que cette étape de cuisson unique, qui peut mettre en œuvre des températures élevées, notamment entre 300 et 400°C, pour le frittage des particules de résine thermostable et l'obtention du

troisième revêtement anti-adhésif 3, ne détériore nullement la composition sol-gel et permet la formation des premier 2 et deuxième 3 revêtements, qui sont dotés des mêmes propriétés hydrophobes que s'ils avaient été
5 cuits à une température comprise entre 120°C et 200°C telle que préconisée par les fournisseurs pour la réalisation de revêtements à partir de compositions sol-gel. De préférence, cette étape de cuisson unique est réalisée à une température de l'ordre de 320°C, pendant
10 quinze minutes.

On peut envisager différentes utilisations mettant en œuvre un article culinaire conforme à l'invention, que ce dernier soit destiné, ou non, à la cuisson d'aliments.

A titre non limitatif, on citera notamment les
15 articles culinaires tels que casseroles, poêles, friteuses, grills, plaques de barbecue, woks, auto-cuiseurs.

REVENDEICATIONS

1. Article culinaire présentant des propriétés
5 hydrophobes améliorées, notamment une résistance
améliorée aux détergents utilisés dans les lave-
vaisselle, ledit article culinaire comprenant un support
(1) et un premier revêtement (2), ledit premier
revêtement (2) étant déposé sur au moins une première
10 face (1a) du support (1) et étant obtenu par
l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche
(2a, 2b) d'une composition sol-gel, caractérisé en ce
qu'il comprend en outre au moins un deuxième revêtement
(3) déposé sur le premier revêtement (2), ledit deuxième
15 revêtement (3) étant obtenu par l'application, puis la
cuisson, d'au moins une couche d'une composition à base
de silicone.

2. Article culinaire selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la composition à base de silicone
20 est constituée d'une huile silicone ou d'un mélange
d'huiles silicones.

3. Article culinaire selon la revendication 2,
caractérisé en ce que l'huile silicone est choisie parmi
les méthyl-phényl silicones et les méthyl silicones.

25 4. Article culinaire selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la composition à base de silicone
est constituée d'une résine silicone ou d'un mélange de
résines silicones.

5. Article culinaire selon la revendication 4,
30 caractérisé en ce que la résine silicone est une résine
polyester silicone.

6. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition sol-gel de ladite couche (2a, 2b) comprend un solvant et au moins deux précurseurs, le premier précurseur étant un composé de formule générale $M_1(OR_1)_n$, M_1 étant un métal, R_1 étant un groupement alkyle et n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_1 , le deuxième précurseur étant un composé de formule générale $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$, M_2 étant un métal, R_2 étant un groupement alkyle, R_2' étant un groupement alkyle, phényle ou cyclohexyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_2 et $p=1$, M_1 et M_2 étant individuellement choisis parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln.

7. Article culinaire selon la revendication 6, caractérisé en ce que la composition sol-gel de ladite couche (2a, 2b) comprend en outre un troisième précurseur, ce troisième précurseur étant un composé de formule générale $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$, M_3 étant un métal choisi parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln, R_3 et R_3' étant chacun un groupement alkyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_3 et $p=2$.

8. Article culinaire selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la proportion pondérale pour chacun des premier, deuxième et, le cas échéant, troisième précurseurs est telle que :

- * de 10 à 50% de premier précurseur $M_1(OR_1)_n$,
- * de 50 à 90% de deuxième précurseur $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$, et
- * de 0 à 20% de troisième précurseur $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$.

9. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que

* $M_1(OR_1)_n$ est tel que R_1 est un alkyle en C_1-C_4 ;

5 * $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'_p$ est tel que R_2 est un alkyle linéaire, de préférence en C_1-C_3 , et R_2' est un alkyle en C_1-C_3 ; et, le cas échéant,

* $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'_p$ est tel que R_3 est un alkyle linéaire, de préférence en C_1-C_3 , et R_3' est un alkyle en C_1-C_3 , de préférence CH_3 ou C_2H_5 .

10 10. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur du premier revêtement (2) est d'environ 25 μm .

15 11. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur du deuxième revêtement (3) varie de 15 à 25 μm .

20 12. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support (1) est métallique, notamment en aluminium anodisé ou non ou en alliage d'aluminium poli, brossé ou microbillé, en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, en fonte, en cuivre martelé ou poli, en verre ou en céramique.

25 13. Article culinaire selon la revendication 12, caractérisé en ce que le support (1), réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium, présente, au moins sur sa première face (1a), une couche d'anodisation (4) sur laquelle est déposé le premier revêtement (2),
30 l'épaisseur de la couche d'anodisation (4) étant de préférence comprise entre 5 et 100 μm .

14. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le support (1) présente, au moins sur sa première face (1a), une première couche d'émail (4') sur laquelle est déposé le premier revêtement (2), l'épaisseur de la première couche d'émail (4') étant de préférence comprise entre 40 et 100 μm .

15. Article culinaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un troisième revêtement anti-adhésif (5, 5') déposé sur la seconde face (1b) du support (1), l'épaisseur du troisième revêtement anti-adhésif (5, 5') étant de préférence comprise entre 30 et 45 μm .

16. Article culinaire selon la revendication 15, caractérisé en ce que le troisième revêtement anti-adhésif est obtenu à partir d'une composition comprenant au moins une résine thermostable résistant à au moins 200°C, par exemple une résine fluorocarbonée, telle que du PTFE (5).

17. Article culinaire selon la revendication 15, caractérisé en ce que le troisième revêtement anti-adhésif est constitué par au moins une deuxième couche d'émail (5').

18. Procédé de fabrication d'un article culinaire présentant des propriétés hydrophobes améliorées, notamment une résistance améliorée aux détergents utilisés dans les lave-vaisselle, ce procédé comprenant les étapes suivantes réalisées sur un support (1), ledit support (1) présentant de préférence la forme finale de l'article culinaire :

- l'application, sur au moins une première face (1a) du support (1), d'au moins une couche (2a, 2b) d'une composition sol-gel, puis

- la cuisson de ladite couche (2a, 2b) pour
5 obtenir un premier revêtement (2),
caractérisé en ce qu'il comprend en outre, après l'étape
de réalisation du premier revêtement (2), la réalisation
d'au moins un deuxième revêtement (3) par application sur
le premier revêtement (2), puis cuisson d'au moins une
10 couche (3) d'une composition à base de silicone.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé
en ce que la composition à base de silicone est
constituée d'une huile silicone ou d'un mélange d'huiles
silicones.

15 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé
en ce que l'huile silicone est choisie parmi les méthyl-
phényl silicones et les méthyl silicones.

21. Procédé selon la revendication 18, caractérisé
en ce que la composition à base de silicone est
20 constituée d'une résine silicone ou d'un mélange de
résines silicones.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé
en ce que la résine silicone est une résine polyester
silicone.

25 23. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 18 à 22, caractérisé en ce que la
composition sol-gel de ladite couche (2a, 2b) comprend un
solvant et au moins deux précurseurs, le premier
précurseur étant un composé de formule générale $M_1(OR_1)_n$,
30 M_1 étant un métal, R_1 étant un groupement alkyle et n
étant un nombre entier correspondant à la valence
maximale du métal M_1 , le deuxième précurseur étant un

composé de formule générale $M_2(OR_2)_{(n-p)}R_2'p$, M_2 étant un métal, R_2 étant un groupement alkyle, R_2' étant un groupement alkyle, phényle ou cyclohexyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_2 et $p=1$, et, le cas échéant, un troisième précurseur, ce troisième précurseur étant un composé de formule générale $M_3(OR_3)_{(n-p)}R_3'p$, M_3 étant un métal, R_3 étant un groupement alkyle, R_3' étant un groupement alkyle, n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale du métal M_3 et $p=2$, M_1 , M_2 et, le cas échéant, M_3 étant individuellement choisis parmi Si, Zr, Ti, Sn, Al, Ce, Nb ou Ln.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que le support (1) est métallique, notamment en aluminium, en alliage d'aluminium poli, brossé ou microbillé, en acier inoxydable poli, brossé ou microbillé, en fonte, en cuivre martelé ou poli, en verre ou en céramique.

25. Procédé selon la revendication 24, le support (1) étant réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la réalisation d'une couche d'anodisation (4) sur au moins la première face (1a) du support (1), préalablement à l'application d'au moins une couche (2a, 2b) de composition sol-gel.

26. Procédé selon la l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la réalisation d'une première couche d'email (4') sur au moins la première face (1a) du support (1), préalablement à l'application d'au moins une couche (2a, 2b) de composition sol-gel.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisé en ce qu'il comprend

en outre, après l'étape de réalisation du premier revêtement (2), la réalisation, sur la seconde face (1b) du support (1), d'un troisième revêtement anti-adhésif (5, 5').

5 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'on réalise le troisième revêtement anti-adhésif (5) par l'application, puis la cuisson, d'au moins une couche comprenant une résine thermostable résistant à au moins 200°C, par exemple une résine
10 fluorocarbonée telle que du PTFE.

 29. Procédé selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce qu'il ne comprend qu'une seule étape de cuisson permettant la cuisson simultanée de ladite couche (2a, 2b) d'une composition sol-gel, de ladite couche
15 d'une composition à base de silicone destinée à former le deuxième revêtement (3), et de ladite couche destinée à former le troisième revêtement anti-adhésif (5, 5').

1/2

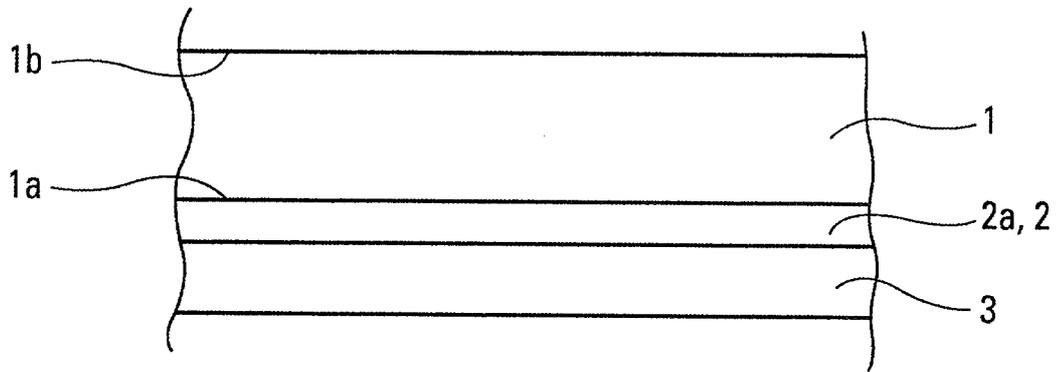


Fig. 1

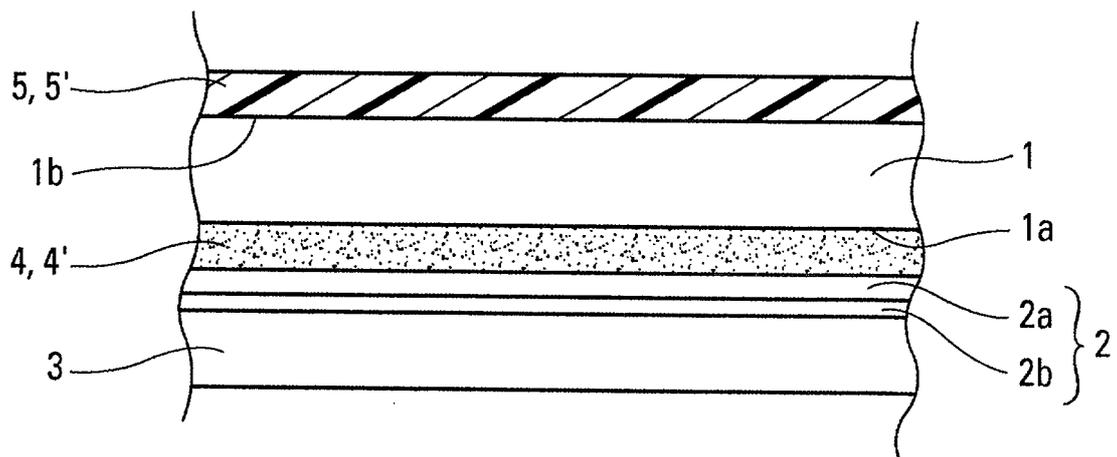


Fig. 2

2/2

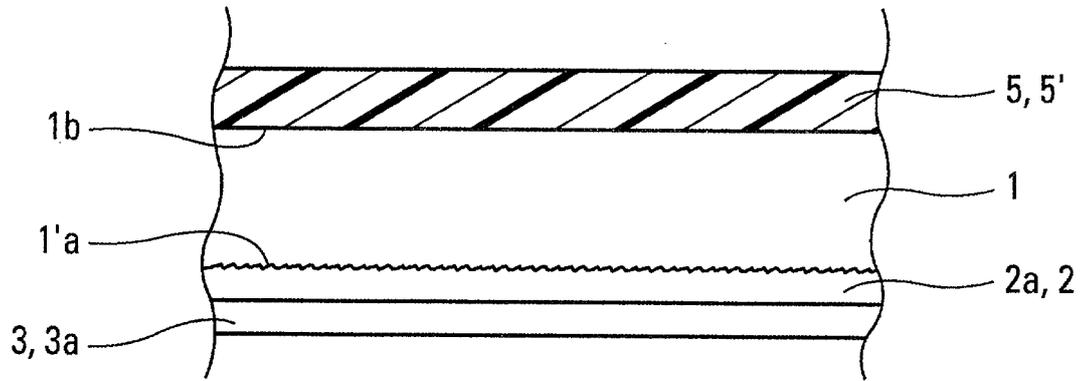


Fig. 3

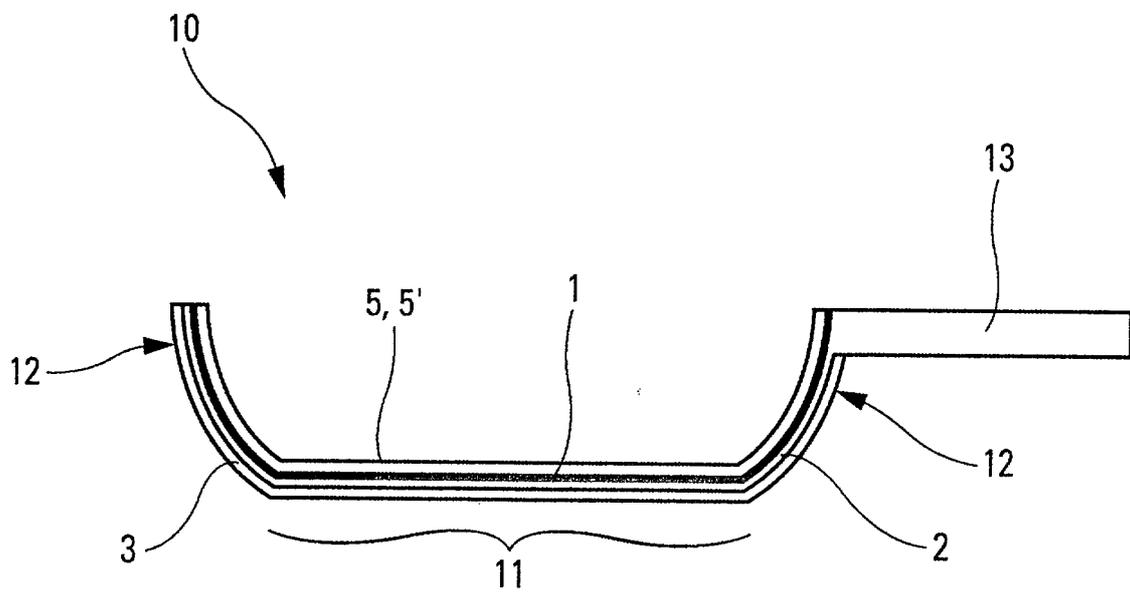


Fig. 4

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0607012 FA 683284**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-03-2007**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003138661	A1	24-07-2003	AUCUN	
US 3202542	A	24-08-1965	AUCUN	
US 3463660	A	26-08-1969	DE 1621958 A1 GB 1128651 A	12-08-1971 02-10-1968
US 3318717	A	09-05-1967	CA 928172 A1 DE 1519161 A1 GB 1061798 A	12-06-1973 22-10-1970 15-03-1967
DE 10163646	A1	03-07-2003	AUCUN	