



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031670

(51)<sup>7</sup> B21D 22/20; B05D 1/42; B05D 3/02;  
B05D 7/14; C23C 18/12; B21D 51/22;  
C08G 77/00; C23C 18/00; B01J 13/00

(13) B

(21) 1-2016-02675

(22) 19/12/2014

(86) PCT/FR2014/053476 19/12/2014

(87) WO2015/092332 25/06/2015

(30) 1363221 20/12/2013 FR

(45) 25/04/2022 409

(43) 25/11/2016 344A

(73) SEB S.A. (FR)

Les 4 M - Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully, France

(72) BERRUX Aurélien (FR); DUBANCHET Aurélien (FR); RUBIO Martin (FR).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT PHẨM DÙNG ĐỂ LÀM NÓNG CÓ LỚP PHỦ SOL-GEL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật phẩm, đặc biệt là vật phẩm dùng để nấu nướng, có phần đỡ được phủ bằng lớp phủ sol-gel, trong đó phương pháp này bao gồm bước đập được tiến hành sau khi lớp phủ sol-gel được phủ lên phần đỡ và đã được làm tăng độ rắn. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến vật phẩm thu được từ phương pháp này.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Nói chung, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật phẩm có phần đỡ được phủ bằng lớp phủ sol-gel. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp bao gồm bước đập được tiến hành sau khi lớp phủ sol-gel được phủ lên phần đỡ này.

Nói chung, sáng chế liên quan đến lĩnh vực vật phẩm dùng để làm nóng, và cụ thể, vật phẩm dùng để nấu nướng.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “*vật phẩm dùng để làm nóng*” được dùng để chỉ vật phẩm được trang bị hệ thống làm nóng gắn liền với nó hoặc vật phẩm được làm nóng bằng hệ thống làm nóng bên ngoài có khả năng truyền nhiệt năng được hệ thống này cung cấp cho một vật hoặc đối tượng thứ ba tiếp xúc với vật phẩm nêu trên, hoặc một vật phẩm được dự định để tiếp nhận vật phẩm khác mà đã được làm nóng trước đó.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “*lớp phủ sol-gel*” được dùng để chỉ lớp phủ được tổng hợp bằng quy trình sol-gel từ dung dịch chứa các tiền chất ở dạng pha lỏng mà biến đổi thành dạng rắn thông qua một loạt phản ứng hoá học (phản ứng thủy phân và phản ứng ngưng tụ) ở nhiệt độ thấp. Lớp phủ thu được có thể là lớp phủ hữu cơ-vô cơ hoặc vô cơ hoàn toàn.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “*lớp phủ hữu cơ-vô cơ*” được dùng để chỉ lớp phủ có mạng chủ yếu chứa chất vô cơ, nhưng có cả các nhóm hữu cơ, cụ thể là do các tiền chất được sử dụng và nhiệt độ mà tại đó lớp phủ được hóa rắn, hoặc do việc đưa các chất độn hữu cơ vào.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “*lớp phủ vô cơ hoàn toàn*” được dùng để chỉ lớp phủ hoàn toàn chỉ chứa chất vô cơ, không chứa nhóm hữu cơ bất kỳ. Lớp phủ như vậy cũng có thể thu được bằng quy trình sol-gel với nhiệt độ hóa rắn ít nhất là 400°C, hoặc bằng cách sử dụng các tiền chất tetraethyl orthosilicat (TEOS) với nhiệt độ hóa rắn thấp hơn 400°C.

Trong nhiều năm, nhằm mục đích tạo ra lớp phủ chống dính cho vật phẩm dùng để nấu nướng, lớp phủ sol-gel được ưa chuộng hơn so với lớp phủ trên cơ sở nhựa flocacbon như polytetrafluetylen (PTFE). Tuy nhiên, lớp phủ sol-gel vẫn phải được phủ lên vật phẩm đã được định hình, đã được đập trước đó, vì không thể tạo ra mạng vô cơ mà không kèm

theo hiện tượng rạn nứt. Điều này sẽ làm giảm đáng kể mức độ bám dính của lớp phủ sol-gel vào nền mang, ngoài việc làm giảm độ bền chống lại sự thẩm thấu trong trường hợp vật phẩm dùng để nấu nướng được sử dụng. Trong sản xuất, lớp phủ sol-gel được phủ lên vật phẩm đã được dập. Do vậy, chúng không thể được phủ bằng nhiều kỹ thuật phủ tẩm (kỹ thuật in lưới, lăn, in phun, phủ màng che, v.v.), và nói chung được phủ bằng cách phun bằng súng hơi. Điều này dẫn đến việc làm tổn thất đáng kể sản phẩm trong khi phun (tùy thuộc vào hình dạng vật phẩm, lượng tổn thất có thể lên đến 30 đến 70% chế phẩm sol-gel dùng để phun), và có khả năng phun quá mức sản phẩm lên bề mặt đối diện với bề mặt đã được phủ, mà khó có thể kiểm soát được.

Đây không phải là trường hợp đối với lớp phủ flocacbon (có khả năng được tạo ra, và cụ thể là được kéo giãn), có thể được tạo ra và được dập, và do đó được phủ lên phần đỡ phẳng bằng cách sử dụng phương pháp phủ tẩm, trước khi xử lý bằng nhiệt, sau đó được dập thành hình dạng mong muốn.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Để khắc phục các nhược điểm này, các tác giả sáng chế đã đề xuất phương pháp, trong đó việc định hình vật phẩm được thực hiện bằng cách dập vật thể kim loại trước đó mà có ít nhất một trong số các bề mặt đã được phủ bằng lớp phủ sol-gel, bằng cách sử dụng phương pháp xử lý tiền ngưng tụ cải biến đối với lớp sol-gel trước khi dập.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Fig.1 là hình vẽ mặt cắt ngang của dụng cụ nén thủy lực tiêu chuẩn trong các giai đoạn khác nhau của bước dập phôi tạo hình trước;

Fig.2 là hình vẽ minh họa thử nghiệm Erichsen được sử dụng trong các ví dụ;

Fig.3 hình vẽ minh họa thử nghiệm Swift được sử dụng trong các ví dụ; và

Fig.4 hình vẽ minh họa thử nghiệm độ cứng bút chì được sử dụng trong các ví dụ.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật phẩm dùng để nấu nướng, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước sau:

tạo ra phần đỡ dưới dạng phôi tạo hình trước có ít nhất hai bề mặt đối diện;

điều chế chế phẩm sol-gel chứa ít nhất một tiền chất sol-gel loại kim loại-alkoxit;

thủy phân tiền chất sol-gel nêu trên bằng cách bổ sung nước và chất xúc tác axit hoặc bazơ, tiếp đó là phản ứng ngưng tụ;

phủ lên ít nhất một trong số các bề mặt của phần đỡ ít nhất một lớp chế phẩm sol-gel nêu trên có độ dày nằm trong khoảng từ 5 đến 120  $\mu\text{m}$ , để tạo ra lớp phủ sol-gel; sau đó

xử lý bằng nhiệt để hóa rắn lớp phủ sol-gel này.

Phương pháp theo sáng chế còn bao gồm, giữa bước phủ chế phẩm sol-gel d) và bước xử lý bằng nhiệt e), là hai bước lần lượt sau:

d') làm tăng độ rắn của phôi tạo hình trước đã được phủ thu được để tạo ra lớp phủ sol-gel có độ cứng bút chì nằm trong khoảng từ 4B đến 4H; sau đó

d'') dập phôi tạo hình trước nêu trên để tạo ra dạng cuối của vật phẩm dùng để nấu nướng, có bề mặt bên trong được thiết kế để tiếp nhận thực phẩm và bề mặt bên ngoài được dự định bố trí ở vị trí đối diện với nguồn nhiệt, bề mặt đã được dập có thể là bề mặt được bố trí lớp phủ sol-gel, hoặc bề mặt đối diện với nó.

Khả năng dập (hoặc sự thích hợp để dập) của phôi tạo hình trước được phủ bằng ít nhất một lớp phủ sol-gel, như được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế, tạo ra nhiều ưu điểm cả về mặt sản xuất lẫn mặt thẩm mỹ của vật phẩm dùng để nấu nướng.

Do đó, phương pháp theo sáng chế cho phép có thể sử dụng, trong bước phủ chế phẩm sol-gel d), kỹ thuật phủ tấm, không chỉ dẫn đến việc làm giảm đáng kể về lượng lớp phủ cần thiết để sản xuất, mà còn loại trừ được vấn đề phun quá mức.

Hơn nữa, việc làm việc với kim loại dạng tấm trước khi phủ lớp phủ làm đơn giản hóa các bước xử lý bề mặt (phun cát để làm sạch, khử dầu mỡ, làm sạch hoá học, v.v.)

Mặt thẩm mỹ, cũng có lợi rất lớn nếu phủ chế phẩm sol-gel lên phôi tạo hình trước bằng cách sử dụng kỹ thuật phủ tấm, khi các kỹ thuật này có thể được sử dụng để tạo ra nhiều trang trí hơn. Thực tế, dễ trang trí hơn nhiều đối với một tấm phẳng (bằng cách in nổi bằng khuôn mềm, lăn, in phun, in lưới nhiều lớp, v.v.), so với việc phun (nơi cần phải che chắn), hoặc bằng kỹ thuật để lồng đồ trang trí bằng cách in tampon lên nền vật phẩm, v.v.).

Đối với phương pháp theo sáng chế, phôi tạo hình trước được sử dụng có ít nhất hai bề mặt đối diện.

Có lợi, nếu phôi tạo hình trước là phần đỡ bằng kim loại. Có lợi, nếu phần đỡ này có thể làm bằng nhôm, hoặc thép, đặc biệt là thép không gỉ, hoặc đồng, hoặc titan, hoặc được tạo ra từ nhiều lớp kim loại nêu trên.

Tốt hơn là, phơi tạo hình trước, và cụ thể phơi tạo hình trước bằng kim loại, có thể là phần đỡ phẳng (ví dụ, được định hình dạng đĩa).

Có lợi, nếu phương pháp theo sáng chế có thể còn bao gồm, trước bước phủ chế phẩm sol-gel d), là bước a') xử lý bề mặt được dự định được phủ. Bề mặt xử lý có thể được xử lý hoá học (cụ thể, làm sạch hoá học) hoặc xử lý cơ học (ví dụ, đánh bóng bằng cát, chải, nghiền, thổi) hoặc xử lý vật lý (cụ thể, xử lý plasma), để tạo ra độ nhám tạo thuận lợi cho sự kết dính của lớp phủ sol-gel. Ngoài ra, còn có lợi nếu bề mặt xử lý có thể trước đó được khử dầu mỡ để làm sạch bề mặt.

Chế phẩm sol-gel của phương pháp theo sáng chế thu được thông qua việc thủy phân tiền chất sol-gel bằng cách bổ sung nước và chất xúc tác axit hoặc bazơ, tiếp đó là phản ứng ngưng tụ để thu được chế phẩm sol-gel.

Chế phẩm sol-gel của phương pháp theo sáng chế bao gồm ít nhất một tiền chất sol-gel loại kim loại-alkoxit.

Tốt hơn là, tiền chất alkoxit kim loại được sử dụng có công thức chung (1):

$R_nM(OR')_{(4-n)}$ , trong đó:

R là nhóm alkyl hoặc phenyl,

R' là nhóm alkyl,

M là kim loại hoặc phi kim loại được chọn từ Si, Zr, Ti, Al, V, Ce, hoặc La, và n nằm trong khoảng từ 0 đến 3.

Có lợi, nếu nhóm alkoxy OR' của alkoxit kim loại có công thức (1) là metoxy hoặc etoxy.

Tốt hơn là, alkoxit kim loại có công thức chung (1) là alkoxysilan, vì nó có khả năng phản ứng mạnh hơn với silan, ổn định phản ứng của chúng và chi phí thấp của chúng.

Để cải thiện hình dạng của một hoặc nhiều lớp phủ sol-gel, cũng như độ bám dính vào nền kim loại, theo một phương án của sáng chế, chế phẩm sol-gel có thể còn chứa ít nhất một alkoxit kim loại có nhóm chức không dễ thủy phân ở mức độ nguyên tố M, ví dụ nhóm alkyl hoặc phenyl.

Theo một phương án cải biến của phương án này, nhóm alkyl thuộc nhóm chức không dễ thủy phân có thể là nhóm metyl, tương ứng với alkoxysilan MTES (methyltriethoxysilan).

Theo phương án cải biến thứ hai của phương án này, phương pháp này khác biệt ở chỗ, chế phẩm sol-gel còn chứa ít nhất một alkoxit kim loại có công thức chung (1):

$R_nM(OR')_{(4-n)}$ , trong đó:

R' là nhóm alkyl,

M là kim loại hoặc phi kim loại được chọn từ Si, Zr, Ti, Al, V, Ce, hoặc La, và n nằm trong khoảng từ 0 đến 3; và

R là nhóm chức không dễ thủy phân, nhóm chức không dễ thủy phân này là nhóm phenyl hoặc mạch alkyl có nhóm cuối mạch là nhóm amino, vinyl, metacrylic hoặc epoxy.

Theo phương án cải biến thứ hai này, nhóm alkyl thuộc nhóm chức không dễ thủy phân có thể chứa liên kết đôi etylen, nhóm chức amin, nhóm chức metacrylic hoặc nhóm chức epoxit. Theo phương án này, có lợi nếu nhóm alkyl có thể được chọn từ aminopropyl, metacryloxypropyl, hoặc glyxiđoxypropyl, lần lượt tương ứng với các alkoxysilan sau: APTES (3-aminopropyltriethoxysilan), VTEO (vinyltriethoxysilan), MPTES (3-metacryloxypropyltriethoxysilan) hoặc GPTES (3-glyxiđoxypropyltriethoxysilan).

Theo phương án lựa chọn khác, có thể có lợi nếu chế phẩm sol-gel sử dụng silan có nhóm chức phenyl, ví dụ phenyltriethoxysilan (silan có công thức chung (1) với R là nhóm phenyl), bằng lực đẩy không gian làm tăng độ mềm dẻo trong công đoạn đập.

Hơn nữa, để cải thiện độ mềm dẻo của lớp phủ sol-gel (màng khô trước khi hóa rắn), và do vậy độ thích hợp của nó để định hình ở bước đập, các chất độn hữu cơ hoặc vô cơ dùng làm chất đệm chịu ứng suất có thể có lợi nếu được đưa vào chế phẩm sol-gel của phương pháp của sáng chế.

Ví dụ về các chất độn hữu cơ có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế bao gồm PTFE dạng bột (ví dụ, BYK CERAFLOR 998®, được công ty BYK-Chemie bán), silicon dạng hạt (ví dụ, chúng được công ty SHIN ETSU bán dưới tên X52 7030), nhựa silicon (ví dụ WACKER HK hoặc SILRES® 610, được WACKER công ty bán), hỗn hợp silicon-epoxy (Tego Silikopon EF), flosilicon, polysilsesquioxan mạch thẳng hoặc mạng không gian (đặc biệt là chúng ở dạng lỏng hoặc bột, ví dụ, chúng được SHIN ETSU bán bởi dưới các tên KMP 594 và X52 854), polyete sulfon dạng bột (PES), poly ete ete keton dạng bột (PEEK), polyphenylen sulfua dạng bột (PPS), hoặc perflu(propyl vinyl ete) (PFA), hexafluorpropylen dạng bột (FEP), nhựa polyuretan dạng bột, nhựa acrylic và hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về các chất độn vô cơ có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế bao gồm các chất độn vô cơ loại chất độn làm trơn, tốt hơn là dưới dạng dải mỏng. Các chất độn vô cơ có thể bao gồm, ví dụ, các chất độn được chọn từ nhôm oxit, bo nitrua, molipden sulfua, hoặc graphit.

Chế phẩm sol-gel thứ nhất, có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế và được dự định in lưới trên phôi tạo hình trước, có thể có lợi nếu bao gồm hỗn hợp chứa methyltriethoxysilan (MTES) và tetraethyl orthosilicat (TEOS), và tốt hơn là hỗn hợp chứa MTES, TEOS và phenyltriethoxysilan, dùng làm các tiền chất sol-gel.

Chế phẩm sol-gel thứ hai, có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế và được dự định in lưới trên phôi tạo hình trước, có thể có lợi nếu bao gồm hỗn hợp chứa methyltriethoxysilan (MTES) và tetraethyl orthosilicat (TEOS), dùng làm các tiền chất sol-gel, và nhôm oxit dùng làm chất độn.

Chế phẩm sol-gel thứ ba, có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế và được dự định phủ bằng cách phun lên phôi tạo hình trước, có thể có lợi nếu chứa MTES làm tiền chất sol-gel, với nhôm oxit và PTFE dạng bột dùng làm các chất độn.

Khi chế phẩm sol-gel của phương pháp theo sáng chế được điều chế, ít nhất một lớp chế phẩm sol-gel nêu trên có độ dày nằm trong khoảng từ 5 đến 120 $\mu$ m (khoảng được quy định đối với lớp phủ lớp ướt, trước khi làm khô và hóa rắn) được phủ lên ít nhất một trong số các bề mặt của phần đỡ, để tạo ra một lớp trong lớp phủ sol-gel.

Việc phủ này có thể được thực hiện bằng cách in lưới, lăn, in phun, phủ phun hoặc phủ màng che.

Sau khi phủ chế phẩm sol-gel lên ít nhất một trong số các bề mặt của phôi tạo hình trước, bước làm tăng độ rắn được tiến hành trên phôi tạo hình trước đã được phủ thu được sao cho màng có thể đạt được độ cứng bút chì nằm trong khoảng từ 4B đến 4H.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “*độ cứng bút chì*”, dùng để chỉ độ bền của lớp phủ hoặc lớp sơn đối với các vết xước trên bề mặt. Do đó, độ cứng này gián tiếp dùng làm dấu hiệu cho biết tình trạng ngưng tụ sol-gel. Có thể có lợi, nếu bước làm tăng độ rắn này đối với lớp phủ sol-gel là bước làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 150°C, và cụ thể hơn, bước làm khô cưỡng bức được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 150°C trong lò hóa rắn thông thường. Tốt hơn là, trong phương pháp theo sáng chế, thời gian làm khô trong bước làm khô cưỡng bức có thể nằm trong khoảng từ 30 giây đến 5 phút.

Tuy nhiên, bước làm tăng độ rắn này cũng có thể đạt được bằng cách sử dụng kỹ thuật sau: làm khô trong buồng nhiệt, làm khô bằng UV, IR, plasma, v.v..

Bước làm tăng độ rắn này được tiến hành ngay sau bước dập phôi tạo hình trước nêu trên để thu được dạng cuối của vật phẩm dùng để nấu nướng, có bề mặt bên trong được thiết kế để tiếp nhận thực phẩm và bề mặt bên ngoài được dự định bố trí ở vị trí đối diện với

nguồn nhiệt. Bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế, có thể dập phôi tạo hình trước từ bề mặt được bố trí lớp phủ sol-gel hoặc bề mặt đối diện với nó.

Dập là phương pháp định hình để biến dạng phôi phẳng thành dạng lõm với thay đổi phức tạp về hình học. Phương pháp này thường cần đến một máy nén thủy lực hoặc cơ học được trang bị các dụng cụ chủ yếu bao gồm dụng cụ đột dập 10 và khuôn dập 11, như được minh họa trên Fig.1. Nói chung, dụng cụ giữ tấm 12 được chèn vào để ngăn không cho phôi bị cuộn gập quanh dụng cụ đột dập 10. Vật liệu cấu thành phôi tạo hình trước 2 (thường là kim loại) chịu sự biến dạng vĩnh viễn khi dụng cụ đột dập 10 ép phôi vào khuôn dập 11. “Phần dập” 1 là thân rỗng có thành gần như hình trụ và để, thu được bằng cách dập.

Không có sự thay đổi bất kỳ giữa độ dày của gờ thành phần dập được gọi là vùng dập mà không cần kéo duỗi.

Tuy nhiên, trong một số trường hợp, việc dập bao gồm cả việc kéo, điều này cho phép có thể, đối với một đường kính dập đã cho, bắt đầu từ gờ của đường kính nhỏ hơn.

Sau khi vật phẩm được định hình, bước hóa rắn lớp phủ sol-gel cuối xảy ra, hoàn thành việc làm tăng độ rắn của mạng. Sau đó, vật phẩm này trải qua bước xử lý bằng nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 350°C.

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm dùng để làm nóng có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế.

Ví dụ về vật phẩm dùng để làm nóng có thể được sử dụng theo sáng chế bao gồm vật phẩm dùng để nấu nướng (như chảo rán, nồi hầm, chảo nấu, chảo crêpe, lò nướng Hà Lan, chảo có cán, đĩa nướng, v.v.), hoặc nắp đáy làm nóng và bát trộn làm nóng đựng thực phẩm và các dụng cụ chế biến đồ uống. Tuy nhiên, sáng chế có thể đề cập đến loại bề mặt hoặc vật phẩm khác bất kỳ, bao gồm các vật phẩm bộ đồ ăn như kiềng, mặt đế bàn là nhẵn, bàn là tạo nếp, bàn là làm phẳng, bộ tản nhiệt, giá để khăn, bếp sưởi đốt gỗ hoặc giàn nướng hoặc vỉ nướng, hoặc phần bên trên của bếp hâm.

Các ưu điểm và đặc điểm khác của sáng chế sẽ trở nên dễ thấy qua phần mô tả dưới đây, trong đó phần mô tả này chỉ dùng để làm ví dụ và do đó không làm giới hạn phạm vi của sáng chế, và trong các ví dụ này, có các hình vẽ tương ứng tương ứng đi kèm, trong đó:

Fig.1 là hình vẽ mặt cắt ngang của dụng cụ nén thủy lực tiêu chuẩn trong các giai đoạn khác nhau của bước dập phôi tạo hình trước;

Fig.2 là hình vẽ minh họa thử nghiệm Erichsen được sử dụng trong các ví dụ;

Fig.3 hình vẽ minh họa thử nghiệm Swift được sử dụng trong các ví dụ; và

Fig.4 hình vẽ minh họa thử nghiệm độ cứng bút chì được sử dụng trong các ví dụ.

Các phần tử giống nhau được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.3 có cùng số chỉ dẫn.

Sáng chế được minh họa một cách chi tiết thông qua các ví dụ sau.

Trừ khi có quy định cụ thể, trong các ví dụ này, tất cả các tỷ lệ phần trăm và các phần tỷ lệ đều được tính theo khối lượng.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Các sản phẩm

Phần đỡ: phần đỡ nhôm phẳng

Chế phẩm:

Chế phẩm sol-gel đen SG1 (để in lưới) sử dụng MTES và TEOS.

Thành phần của SG1 được thể hiện trong bảng 1 dưới đây:

| Các thành phần                                       | Phần khối lượng |
|------------------------------------------------------|-----------------|
| MTES                                                 | 38,5            |
| TEOS                                                 | 13,3            |
| Propan-2-ol                                          | 1,9             |
| Terpineol                                            | 8,5             |
| Silic oxit dạng keo 40%                              | 22,2            |
| Axit clohydric                                       | 0,4             |
| Chất thấm ướt                                        | 0,9             |
| Dầu silicon dễ phản ứng                              | 0,9             |
| Chất tạo màu màu đen (sắt oxit)                      | 7,7             |
| Chất độn vô cơ: nhôm                                 | 0,9             |
| Thép không gỉ dạng hạt                               | 2,1             |
| Chất phụ gia lưu biến xenluloza (Dow Ethocel STD 20) | 2,7             |
| Tổng                                                 | 100             |

Chế phẩm sol-gel màu đồng SG2 sử dụng MTES và TEOS và phenyl silan (để in lưới)

Thành phần của SG2 được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây:

| Các thành phần                                          | Phần khối lượng |
|---------------------------------------------------------|-----------------|
| MTES                                                    | 35,5            |
| TEOS                                                    | 10,3            |
| Phenylsilan                                             | 5               |
| Propan-2-ol                                             | 1,9             |
| Terpineol                                               | 8,5             |
| Silic oxit dạng keo 40%                                 | 22,2            |
| Axit clohydric                                          | 0,4             |
| Chất thấm ướt                                           | 0,9             |
| Dầu silicon dễ phản ứng                                 | 0,9             |
| Vảy mica-titan được phủ đồng                            | 4,5             |
| Chất độn vô cơ: nhôm oxit                               | 0,4             |
| Thép không gỉ dạng hạt                                  | 4,4             |
| Chất phụ gia lưu biến xenluloza<br>(Dow Ethocel STD 20) | 2,6             |
| Tổng                                                    | 100             |

Chế phẩm sol-gel màu đồng SG3 sử dụng MTES và TEOS và các chất độn hình cầu (để tăng cường vật lý) (để in lưới)

Thành phần của SG3 được thể hiện trong bảng 3 dưới đây:

| Các thành phần                  | Phần khối lượng |
|---------------------------------|-----------------|
| MTES                            | 38,5            |
| TEOS                            | 13,3            |
| Propan-2-ol                     | 1,9             |
| Terpineol                       | 8,5             |
| Silic oxit dạng keo 40%         | 22,2            |
| Axit clohydric                  | 0,4             |
| Chất thấm ướt                   | 0,9             |
| Dầu silicon dễ phản ứng         | 0,9             |
| Chất tạo màu màu đen (sắt oxit) | 7,7             |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| Chất độn hữu cơ:<br>polysilsesquioxan                   | 0,5 |
| Chất độn vô cơ: nhôm oxit                               | 0,4 |
| Thép không gỉ dạng hạt                                  | 2,1 |
| Chất phụ gia lưu biến xenluloza<br>(Dow Ethocel STD 20) | 2,7 |
| Tổng                                                    | 100 |

Chế phẩm sol-gel phủ cuối không màu SF1 sử dụng MTES và TEOS (để in lưới)

Thành phần của SF1 được thể hiện trong bảng 4 dưới đây:

| Các thành phần                                          | Phần khối lượng |
|---------------------------------------------------------|-----------------|
| MTES                                                    | 45,5            |
| TEOS                                                    | 17,1            |
| Propan-2-ol                                             | 1,9             |
| Terpineol                                               | 8,5             |
| Silic oxit dạng keo 40%                                 | 22,2            |
| Axit clohydric                                          | 0,4             |
| Chất thấm ướt                                           | 0,9             |
| Dầu silicon dễ phản ứng                                 | 0,9             |
| Chất phụ gia lưu biến xenluloza<br>(Dow Ethocel STD 20) | 2,6             |
| Tổng                                                    | 100             |

Chế phẩm sol-gel SG4 sử dụng chỉ MTES (để phủ bột)

Thành phần của SG4 được thể hiện trong bảng 5 dưới đây:

| Các thành phần                     | Dung dịch | Phần khối lượng |
|------------------------------------|-----------|-----------------|
| Silic oxit dạng keo 30% trong nước | A         | 27              |
| Nước cất                           | A         | 7               |
| Rượu Isopropylic                   | A         | 5               |
| Butyl glycol                       | A         | 3               |
| Chất tạo màu màu đen FA1220        | A         | 12              |
| Nhôm oxit                          | A         | 8,3             |

|                                |   |      |
|--------------------------------|---|------|
| Chất hoạt động bề mặt chứa flo | A | 2    |
| PTFE dạng bột                  | A | 3    |
| MTES                           | B | 32,2 |
| Axit formic                    | B | 0,5  |
| Tổng                           |   | 100  |

Chế phẩm sol-gel phủ cuối không màu SF2 sử dụng chỉ MTES (để phủ bột)

Thành phần của SF2 được thể hiện trong bảng 6 dưới đây:

| Các thành phần                     | Dung dịch | Phần khối lượng |
|------------------------------------|-----------|-----------------|
| Silic oxit dạng keo 30% trong nước | A         | 27,5            |
| Nước cất                           | A         | 10              |
| Rượu isopropylic                   | A         | 5               |
| Butyl glycol                       | A         | 9               |
| MTES                               | B         | 35,1            |
| TEOS                               | B         | 13              |
| Axit formic                        | B         | 0,4             |
| Tổng                               |           | 100             |

### Các thử nghiệm

#### Thử nghiệm ERICHSEN:

Thử nghiệm này bao gồm việc đập các nhôm phôi 2 được kẹp giữa dụng cụ giữ tấm 12 và khuôn đập 11 lên trên dụng cụ đột dập 10 có chóp hình cầu, như được minh họa trên Fig. 2.

Trong bản mô tả này, thử nghiệm Erichsen bao gồm việc tiến hành các thử nghiệm ở các độ sâu khác nhau (H) của dụng cụ đột dập 10. Vào lúc kết thúc mỗi thử nghiệm, đặc tính của lớp phủ sol-gel được đánh giá.

Độ sâu thâm nhập tối đa thay đổi liên quan đến độ dày (a) của phôi nhôm khi không có chỗ thắt của kim loại.

Đối với các thử nghiệm, lớp phủ sol-gel ở các độ sâu Erichsen sau sẽ được đánh giá: 3, 5, 7 và 9 mm, thường sử dụng cùng một phôi nhôm (hợp kim Nuance 3003, dày 2,4 mm) trước đó làm sạch bằng cát và được tẩy giàu mỡ.

### Thử nghiệm SWIFT:

Thử nghiệm này bao gồm việc dập ống hình trụ trong một lần. Thông thường, dụng cụ đột dập 10 có đường kính 33 mm và áp suất được tác động bởi dụng cụ giữ tấm 12 được điều chỉnh để ngăn ngừa sự cong vênh khi phôi 2 được giữ ở vị trí như được thể hiện trên Fig.3.

Đường kính của khuôn dập 11 thay đổi liên quan đến độ dày tấm (a) và tỉ lệ kéo giãn mong muốn, như được thể hiện trong Bảng 7 dưới đây.

| % Kéo giãn | Đường kính khuôn dập<br>(tính theo mm) |
|------------|----------------------------------------|
| 0          | $33 + 2a$                              |
| 5          | $33 + 2 \times 0,95a$                  |
| 10         | $33 + 2 \times 0,90a$                  |
| 15         | $33 + 2 \times 0,85a$                  |

Thử nghiệm Swift bao gồm việc đánh giá đặc tính của lớp phủ sol-gel sau khi tấm nhôm được dập bằng cách sử dụng thiết bị được minh họa trên Fig.3 trong các điều kiện sau: kéo dãn 0%, 5% và 10%. Tấm nhôm được sử dụng là giống như tấm nhôm được sử dụng trong thử nghiệm Erichsen.

### Độ cứng bút chì theo tiêu chuẩn ISO 15184 (Wolf Wilburn):

Mục đích dự định của thử nghiệm độ cứng được chuẩn hóa phá hủy này là để xác định độ bền trầy xước bề mặt của lớp phủ sol-gel. Thử nghiệm này là thích hợp để cung cấp phép đo nhanh cho phép có thể kiểm tra các điều kiện thực hiện (các thông số thời gian-nhiệt độ).

Trong bản mô tả này, thử nghiệm này được làm thích ứng và được sử dụng để xác định độ cứng bề mặt của lớp phủ sol-gel ngay sau bước làm tăng độ rắn d') và trước bước dập d'').

Việc xác định độ cứng có liên quan đến tình trạng vật lý của lớp phủ sau khi làm tăng độ rắn (quan sát vĩ mô và vi mô). Việc xác định độ cứng sau khi làm tăng độ rắn cho phép có thể loại trừ nhiều trong số các kỹ thuật làm tăng độ rắn có thể được sử dụng trong bản mô tả này (làm khô trong buồng nhiệt bằng UV, IR, plasma hoặc thậm chí làm khô kéo dài ở nhiệt độ môi trường).

Nguyên tắc của thử nghiệm này là để áp dụng, bằng cách sử dụng bút chì có độ cứng đã cho (xem bảng dưới đây) được bố trí bên trong một thiết bị di động (như được minh họa trên Fig. 4), áp suất cố định là 7,5N ở góc cố định 45 độ so với bề mặt cần được thử nghiệm.

Bề mặt của lớp phủ cần được thử nghiệm phải trơn. Thử nghiệm thứ nhất được tiến hành với bút chì có độ cứng trung bình, ví dụ, 2H, và sau đó lớp phủ được kiểm tra (về độ xuyên và mức độ tổn hại). Nếu lớp phủ thử nghiệm là nguyên vẹn sau lần thử nghiệm ban đầu, thử nghiệm này phải được tiến hành lại bằng cách sử dụng bút chì có trị số độ cứng lớn hơn theo trình tự được thể hiện dưới đây.

Thử nghiệm này phải được lặp với các đầu chì khác nhau, đến khi hai bút chì có các trị số độ cứng sát nhau ở các ngưỡng được xác định là: bút này làm tổn hại lớp phủ và bút kia không làm tổn hại lớp phủ.

Các kết quả thu được được ghi lại trong bảng dưới đây, làm tạo ra vết xước trên bề mặt thử nghiệm. Độ cứng bút chì được đánh giá theo thang đánh giá sau:

9H     đầu chì rất cứng (hoặc khô)

8H

7H

6H

5H     đầu chì cứng

4H

3H

2H

H

F

HB     đầu chì tương đối cứng

B

2B

3B

4B

5B

6B

7B

8B

## 9B đầu chỉ rất mềm (hoặc nhòn)

## Ví dụ 1:

Điều chế và phủ bằng cách in lưới một lớp chế phẩm sol-gel SG1, SG2 hoặc SG3, trên đó có thể tùy ý được phủ bằng lớp phủ cuối không màu SF1.

Chế phẩm sol-gel SG1, SG2, SG3 và SF1 được điều chế như sau:

cho silan phản ứng với nước, axit, và silic oxit dạng keo, để thu được chất kết dính tạo lớp phủ sol-gel in lưới được theo sáng chế (phản ứng diễn ra khá nhanh, trong thời gian vài phút đến một giờ tùy thuộc vào lượng chế phẩm được tạo ra)

sau khi làm ổn định và làm nguội chất kết dính sol-gel thu được, chất màu và các chất độn được bổ sung một cách tuần tự vào trong điều kiện phân tán;

sau đó, các chất phụ gia và các chất hoạt động bề mặt khác nhau được đưa vào;

sau vài giờ để yên, bột nhão này là sẵn sàng cho việc in lưới;

bột nhão này có thể được lưu giữ trong tủ lạnh hoặc ở nhiệt độ môi trường để giữ được độ ổn định lưu biến tối đa trong thời gian từ vài ngày đến vài tuần.

Lớp phủ được phủ bằng cách in lưới với ít nhất một lớp có độ dày nằm trong khoảng từ 2 đến 40 micro. Nhiều lớp có thể được phủ liên tiếp lên một trong số các bề mặt của tấm nhôm, với việc làm khô tùy ý giữa mỗi lớp.

Tùy ý, lớp chế phẩm phủ cuối sol-gel mờ SF1 có thể được phủ lên một hoặc nhiều lớp chế phẩm phủ sol-gel có màu SG1, SG2 hoặc SG3 được mô tả trên đây.

Tùy ý, đồ trang trí chức năng hoặc không có chức năng cũng có thể được đưa vào giữa lớp sol-gel có màu SG1, SG2 hoặc SG3 và lớp phủ cuối SF1.

Để đưa đồ trang trí vào giữa các lớp này, đồ trang trí dưới dạng ít nhất một lớp gián đoạn bao gồm ít nhất một hoá chất đục quang học trên lớp phủ sol-gel có màu đầu tiên.

Trong số các hoá chất đục quang học có thể được sử dụng làm lớp trang trí theo sáng chế, đáng chú ý là chất màu bền nhiệt, chất màu bền màu dưới tác dụng của nhiệt, vậy và các hỗn hợp của chúng. Bột nhão trang trí có thể được chế hóa cùng với chất kết dính alkoxysilan (được gọi là bột nhão sol-gel trang trí), hoặc chất kết dính như nhựa silicon, polyeste, silicon-polyeste, acrylic, hoặc thậm chí không cùng với chất kết dính nào.

Một hoặc nhiều lớp trang trí có thể, ví dụ, được phủ bằng cách in tampon, phủ bột, in lưới, in lăn hoặc in phun.

## Ví dụ 2:

Điều chế và in lưới một lớp chế phẩm sol-gel SG4, trên đó có thể tùy ý được phủ lớp phủ cuối không màu SF2.

Chế phẩm sol-gel SG4 và SF2 được điều chế như sau:

Dung dịch A được điều chế bằng cách lần lượt đưa chất độn dạng keo (nhôm oxit hoặc silic oxit), nước, rượu (để cải thiện độ tương hợp giữa các phần dung dịch A và B) và một hoặc nhiều chất màu hoặc các chất độn vào thiết bị trộn hành tinh để phân tán chất tạo màu và thu được bột nhão đồng nhất;

Dung dịch B được điều chế một cách riêng rẽ bằng cách trộn một hoặc nhiều silan với axit hữu cơ (axit axetic, axit formic, v.v.) hoặc bazơ (natri hydroxit, kali hydroxit, v.v.) để làm giảm khả năng phản ứng của silan. Hàm lượng trong axit hoặc bazơ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng hỗn hợp. Các mức cao hơn là có lợi để kéo dài thời gian bảo quản trong bình của hỗn hợp này.

Các dung dịch A và B có thể được lưu giữ một cách riêng rẽ ở dạng này trong thời gian hơn 6 tháng;

Sau đó, các dung dịch A và B được kết hợp trong máy trộn để tạo ra hỗn hợp được trộn nhuyễn và phản ứng thủy phân. Mặc dù chính quá trình trộn này có thể được hoàn thành nhanh, nhưng hỗn hợp này cần phải được để yên trong thời gian ít nhất 12 giờ trước khi phủ lên phần đỡ. Thời gian bảo quản trong bình của hỗn hợp này ít nhất là 48 giờ.

Lớp phủ này được phủ để có được ít nhất một lớp có độ dày nằm trong khoảng từ 2 đến 40 micro bằng cách phủ bột lên một trong số các bề mặt của tấm nhôm. Nhiều lớp có thể được phủ liên tiếp, với việc làm khô tùy ý giữa mỗi lớp.

Tùy ý, lớp chế phẩm phủ cuối sol-gel mờ SF2 có thể được phủ lên một hoặc nhiều lớp chế phẩm phủ sol-gel có màu SG4 được mô tả trên đây. Tùy ý, đồ trang trí chức năng hoặc không có chức năng cũng có thể được đưa vào giữa lớp sol-gel có màu SG4 và lớp phủ cuối SF2, theo cùng cách như đã được mô tả trong Ví dụ 1.

### Ví dụ 3:

Thử nghiệm lớp phủ sol-gel trong các ví dụ 1 và 2.

Các đặc tính của các lớp phủ khác nhau thu được qua các thử nghiệm của mỗi lớp phủ sol-gel từ các ví dụ 1 (in lưới) và 2 (phủ bột) được tóm tắt trong bảng 8 dưới đây.

Theo các thử nghiệm này, độ cứng bút chì để tiến hành đập nằm trong khoảng từ 4B đến 4H, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2B đến 2H.

Các kết quả này cho thấy rằng bằng cách kiểm soát các điều kiện làm tăng độ rắn của lớp phủ sol-gel (trước khi đập), các kết quả đáng khích lệ có thể đạt được về khả năng đập. Hơn nữa, thậm chí có thể cải thiện khả năng định hình của hệ thống theo sáng chế bằng cách bổ sung các chất độn dẻo để dùng làm chất đệm chịu ứng suất. Do đó, có thể thu được lớp phủ sol-gel có thể đập, với tất cả các ưu điểm trong lĩnh vực công nghiệp và trang trí nêu trên.

| Chế phẩm | Các điều kiện làm khô                  | Độ cứng bút chì | Erichsen 3mm | Erichsen 5 mm | Erichsen 7 mm | Erichsen 9 mm | Swift Kéo duỗi 0% | Swift Kéo duỗi 5% | Swift Kéo duỗi 10% | Swift Kéo duỗi 15% |
|----------|----------------------------------------|-----------------|--------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| SG1      | Không (vải giấy ở nhiệt độ môi trường) | 8B              | Xước nhiều   | Xước nhiều    | Xước nhiều    | Xước nhiều    | Xước nhiều        | Xước nhiều        | Xước nhiều         | Xước nhiều         |
| SG1      | 160°C<br>3 phút                        | 6H              | Xước nhiều   | Xước nhiều    | Xước nhiều    | Xước nhiều    | Xước nhiều        | Xước nhiều        | Xước nhiều         | Xước nhiều         |
| SG1      | 120°C<br>10 phút                       | 5H              | Xước nhiều   | Xước nhiều    | Xước nhiều    | Xước nhiều    | Xước nhiều        | Xước nhiều        | Xước nhiều         | Xước nhiều         |
| SG1      | 120°C<br>2 phút                        | 4H              | OK           | OK            | Xước ít       | Xước nhiều    | Xước ít           | Xước ít           | Xước nhiều         | Xước nhiều         |
| SG2      | 120°C<br>2 phút                        | 2H              | OK           | OK            | OK            | Xước ít       | OK                | Xước ít           | Xước ít            | Xước nhiều         |
| SG3      | 30 phút ở nhiệt độ môi trường          | 3B              | OK           | OK            | OK            | OK            | OK                | OK                | Xước ít            | Xước ít            |
| SG3      | 120°C                                  | 2B              | OK           | OK            | OK            | OK            | OK                | OK                | Xước ít            | Xước ít            |

|         |                 |    |    |    |    |         |         |            |         |         |            |
|---------|-----------------|----|----|----|----|---------|---------|------------|---------|---------|------------|
|         | 2 phút          |    |    |    |    |         |         |            |         |         |            |
| SG3+SF1 | 120°C<br>2 phút | HB | OK | OK | OK | Xước ít | OK      | Xước ít    | Xước ít | Xước ít | Xước nhiều |
| SG4     | 120°C<br>2 phút | H  | OK | OK | OK | OK      | OK      | Lớp phủ OK | Xước ít | Xước ít | Xước ít    |
| SG4+SF2 | 120°C<br>2 phút | 4B | OK | OK | OK | OK      | Xước ít | Xước ít    | Xước ít | Xước ít | Xước nhiều |

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật phẩm dùng để làm nóng bao gồm các bước sau:

- a) tạo ra phần đỡ dưới dạng phôi tạo hình trước có ít nhất hai bề mặt đối diện;
- b) điều chế chế phẩm sol-gel chứa ít nhất một tiền chất sol-gel kim loại-alkoxit;
- c) thủy phân tiền chất sol-gel nêu trên với sự có mặt của nước và chất xúc tác axit hoặc bazơ, tiếp đó là phản ứng ngưng tụ;
- d) phủ lên ít nhất một bề mặt của phần đỡ của phôi tạo hình trước ít nhất một lớp chế phẩm sol-gel nêu trên có độ dày nằm trong khoảng từ 5 đến 120  $\mu\text{m}$ , để tạo ra lớp phủ sol-gel; sau đó
- e) xử lý bằng nhiệt để hóa rắn lớp phủ sol-gel nêu trên để tạo ra phôi tạo hình trước đã được phủ;

trong đó, phương pháp này còn bao gồm, giữa bước d) phủ chế phẩm sol-gel lên ít nhất một trong số các bề mặt của phôi tạo hình trước và bước e) xử lý bằng nhiệt để hóa rắn, là hai bước lần lượt sau:

- d') làm tăng độ rắn sơ bộ cho phôi tạo hình trước đã được phủ để tạo ra lớp phủ sol-gel có độ cứng bút chì nằm trong khoảng từ 4B đến 4H; tiếp đó là
- d'') dập phôi tạo hình trước nêu trên để tạo ra dạng cuối của vật phẩm dùng để nấu nướng, có bề mặt bên trong được dự định để tiếp nhận thực phẩm và bề mặt bên ngoài được dự định để tiếp xúc với nguồn nhiệt.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước làm tăng độ rắn sơ bộ bao gồm việc làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 150°C.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tiền chất sol-gel của chế phẩm sol-gel có công thức chung (1) sau:



trong đó:

- R là nhóm alkyl hoặc phenyl,

- R' là nhóm alkyl,
- M là kim loại hoặc phi kim loại được chọn từ Si, Zr, Ti, Al, V, Ce, hoặc La, và
- n nằm trong khoảng từ 0 đến 3.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó tiền chất sol-gel có công thức chung (1) là alkoxysilan.

5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó chế phẩm sol-gel còn chứa ít nhất một alkoxit kim loại có nhóm chức không dễ thủy phân.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó nhóm chức không dễ thủy phân là nhóm alkyl hoặc phenyl.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó nhóm alkyl thuộc nhóm chức không dễ thủy phân hoặc nhóm alkyl R có công thức (1) có liên kết đôi etylen, nhóm chức amin hoặc nhóm chức epoxit.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó nhóm alkyl là một trong số các nhóm được chọn từ aminopropyl, metacryloxypropyl, hoặc glycidoxypopyl.

9. Phương pháp theo điểm 6, trong đó nhóm alkyl là nhóm metyl.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chế phẩm sol-gel còn chứa ít nhất một thành phần hữu cơ hoặc vô cơ.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó thành phần nêu trên là thành phần polyme hữu cơ, được chọn từ PTFE dạng bột, silicon dạng hạt, nhựa silicon, polysilsesquioxan mạch thẳng hoặc mạng không gian, polyetylen sulfua dạng bột (PES), poly ete ete keton dạng bột (PEEK), polyphenylen sulfua dạng bột (PPS), hoặc perflo(propyl vinyl ete) (PFA), etylen propylen đã được flo hóa dạng bột (FEP), polyuretan dạng bột và hỗn hợp của chúng.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó thành phần nêu trên là thành phần nạp vô cơ có tác dụng làm trơn.

13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó thành phần vô cơ nêu trên là bo nitrua, molipđen sulfua, hoặc graphit.

14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phần đỡ làm bằng kim loại được chọn từ nhôm, thép, thép không gỉ, đồng, titan, hoặc được tạo ra từ nhiều lớp kim loại nêu trên.
15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phôi tạo hình trước là phần đỡ phẳng.
16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó bước phủ chế phẩm sol-gel lên một trong số các bề mặt của phôi tạo hình trước được tiến hành bằng cách in lưới, lăn, in phun, phủ bột hoặc phủ màng che.
17. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước xử lý bằng nhiệt e) là bước xử lý nấu ăn được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 350°C.
18. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước a') là bước xử lý bề mặt dự định sẽ được phủ, ở trước bước d) phủ chế phẩm sol-gel lên ít nhất một trong số các bề mặt của phôi tạo hình trước.

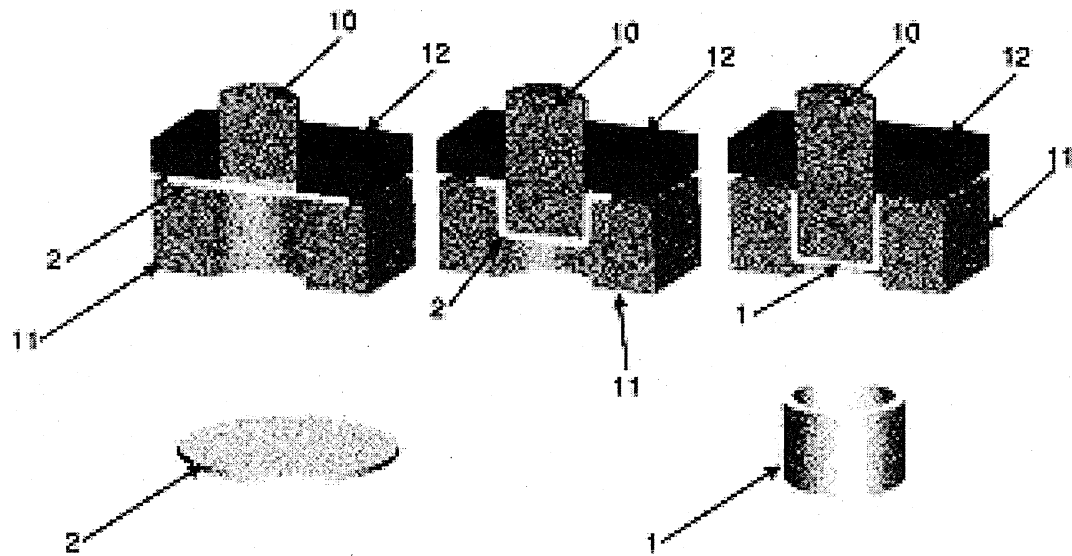


Fig. 1

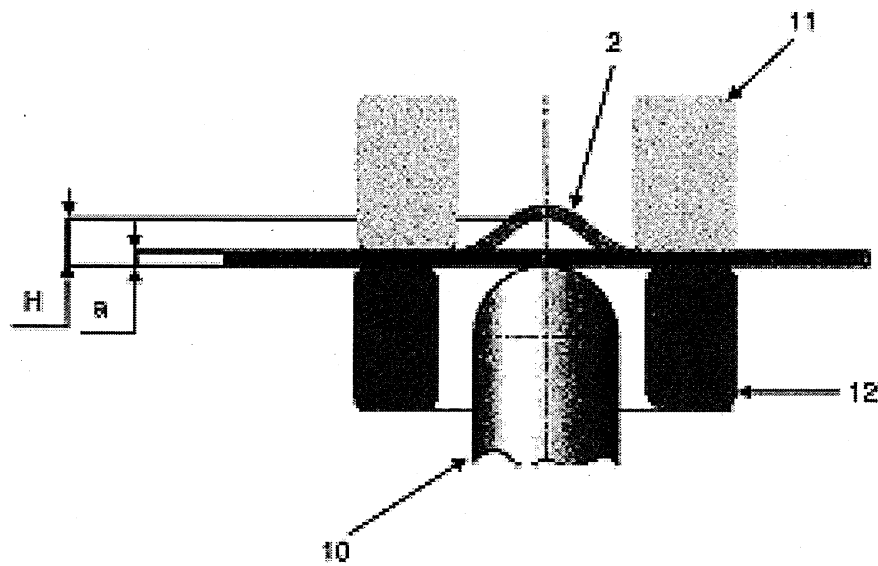
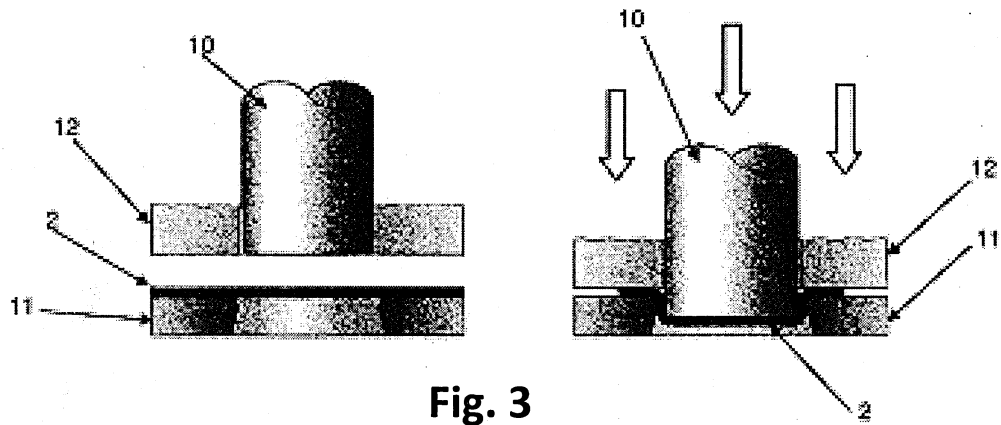
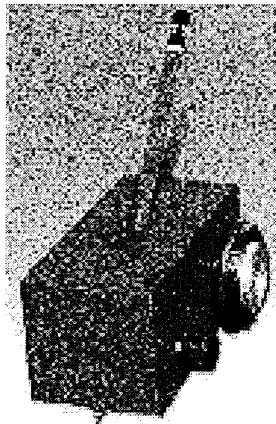


Fig. 2

**Fig. 3****Fig. 4**