



SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

(11) 1031264 B1

(47) Date de délivrance : 13/12/2024

(12) BREVET D'INVENTION BELGE

(47) Date de publication : 13/12/2024

(21) Numéro de demande : BE2024/5063

(22) Date de dépôt : 01/02/2024

(62) Divisé de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C08G 65/40, C08L 71/00

(30) Données de priorité :

03/02/2023 BE 2023/5084

16/06/2023 EP 23179904.0

(73) Titulaire(s) :

SICHEM
SRL
6183, TRAZEGNIES
Belgique

(72) Inventeur(s) :

OUHIB Farid
6183 TRAZEGNIES
Belgique

LECLERCQ Christophe
6183 TRAZEGNIES
Belgique

(54) DISPERSION AQUEUSE A BASE DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES

(57) Une composition aqueuse comprenant un polymère thermoplastique, un agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate et un dispersant minéral, son procédé de production, son procédé d'application sur un substrat et les substrats recouverts par cette composition.

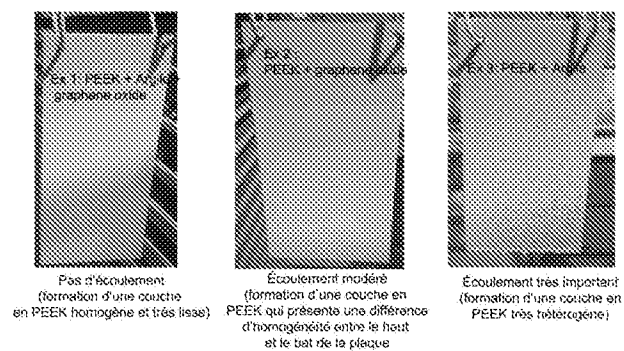


Figure 1

DISPERSION AQUEUSE A BASE DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES

Domaine technique

La présente invention concerne une formulation (composition) aqueuse à base de polymère thermoplastique, tels que les poly-aryle éther cétones, tel que le
5 poly-éther cétone (PEK), le poly-éther éther cétone (PEEK) ou le poly-éther cétone cétone (PEKK), stabilisé par un agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate et d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet.

L'art antérieur

10 La classe des poly-aryle éther cétone est connue et offre des propriétés intéressantes, telles que la résistance à la température, la résistance aux agents chimiques ou la conduction thermique.

Parmi ceux-ci, le poly-(éther éther cétone ; PEEK) est connu pour ses bonnes performances aux hautes températures, une très bonne résistance
15 mécanique et une très bonne résistance chimique. Cependant, la température de fusion d'une telle molécule est élevée, ce qui augmente les coûts et la complexité des procédés d'application. En outre, le fait de devoir travailler à des hautes températures risque d'affecter d'autres composants de la formulation.

Ainsi, une diversité de molécules de base polyaryle éther cétone a
20 été développée, telles que d'autres molécules moins cristallines soit substituées, soit ayant une altération dans la répétition des aryles éthers, ce qui permet soit un mode d'application plus simple, soit une modification de leurs propriétés.

Il y a eu diverses tentatives de formulation de ces molécules.

WO 2015/065710 décrit le mélange d'un matériau particulière, par
25 exemple la kaolinite, et d'un polymère déformable. Ceux-ci peuvent être mis en solution alcaline. Il y a aussi la description d'agents de charge.

EP3728401 décrit un polymère comprenant le poly-éther éther cétone ayant des méthylations sur le groupement aryle. Des agents de charge

ou de renforcement peuvent être présents. Ce polymère peut être appliqué par moulage sur le métal.

5 EP3710517 décrit l'utilisation d'un arylecétone sulfoné comme agent dispersant pour une solution aqueuse comprenant un poly-aryle éther cétone.

WO 2005/23893 décrit une dispersion aqueuse comprenant un matériau polymérique et un tensioactif organique selon une structure chimique précise.

10 Ainsi, dans une certaine mesure, des compositions aqueuses de poly aryle éther cétone ont été réalisées.

Cependant, les inventeurs ont remarqué que ces compositions soit n'étaient pas stables au cours du temps, ou au cours d'un traitement thermique, soit étaient difficiles à appliquer de manière homogène sur une surface, telle qu'une surface verticale.

15 **Bref résumé de l'invention**

L'objet de l'invention vise à résoudre les inconvénients précités en fournissant une composition aqueuse qui comprend :

- un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un poly-aryle éther cétone,
- 20 - un agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate, et
- un dispersant minéral présentant une structure en feuillet ou l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore, éventuellement fonctionnalisé.

25 Ainsi, il est prévu suivant l'invention que le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK, soit mis en solution en présence de l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate et d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet.

La composition selon l'invention permet de facilement recouvrir des surfaces métalliques, soit directement, soit au-dessus d'une couche interne

en céramique (ex. nitrure de bore et oxyde d'aluminium), leur conférant par exemple une résistance aux agents chimiques, une résistance mécanique, et/ou une résistance aux chocs.

5 En particulier, cette approche permet d'au moins limiter, lorsque cela est nécessaire, voire de s'affranchir de la présence de composés toxiques, tels que le chrome (VI) ou des additifs utilisés pour la formulation du téflon.

De même, avantageusement, la formulation aqueuse développée n'a pas recours à des produits toxiques, corrosifs ou dangereux.

10 Les revendications dépendantes se réfèrent à d'autres réalisations avantageuses.

De préférence, l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate est le talc ou de l'argile ou un aluminosilicate, de préférence un phyllosilicate, plus préférentiellement une smectite.

15 Avantageusement, le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant comprenant le poly-aryle éther cétone, tel que le poly - éther cétone (PEK), le poly -éther éther cétone (PEEK) ou le poly-éther cétone cétone (PEKK), le polysulfone, le polyéthersulfone, les polyétherimides, le polyamide, le polyimide, l'aramide, l'oxyde de polyphénylène (PPO), les composés comprenant des groupements phénoxy, l'oxyde de polyphénylène
20 modifié (PPO modifié), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le poly(aryl)sulfure, le polystyrène (PS), le polycarbonate, le polyaryléther, polyaryléthercétone, le polyarylsulphide, le polybenzimidazole, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le perfluoroalkoxy, l'éthylène-propylène fluoré (FEP), le polychlorotrifluoroéthylène (E-CTFE), l'éthylène alcool vinylique
25 (EVOH) et leurs mélanges.

Plus préférentiellement, l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate est un silicate de potassium et/ou de sodium.

Dans le cadre de la présente invention, l'agent épaississant peut aussi agir comme stabilisant.

Le rapport entre la surface maximale de l'épaississant et l'épaisseur de l'épaississant inorganique dérivé d'un silicate est avantageusement supérieur à 100.

5 La composition aqueuse selon l'invention est de préférence une dispersion.

Selon un mode particulièrement préféré, la composition comprend au moins 30% en poids en eau par rapport au poids total de la composition.

De manière avantageuse, la composition comprend en outre au moins 10% en masse, de préférence au moins 30% en masse d'un second polymère, de préférence choisi parmi un fluoropolymère, le nylon et les polymères naturels.

De manière préférentielle, la composition comprend au moins 5% en masse d'un additif présentant un coefficient de friction inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,2, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et de préférence
15 choisi dans le groupe comprenant le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le nitrure de bore, le carbure de tungstène, le carbure de silicium, des oxydes inorganiques (oxyde de titane, de silicium, de zirconium), et leurs mélanges.

D'autres formes de réalisation de la composition sont reprises dans
20 le jeu de revendications.

La présente invention se rapporte également à un procédé pour la formulation d'une composition selon l'invention, comprenant les étapes d'ajout à une solution aqueuse sous agitation mécanique des éléments suivants :

- 25
- un épaississant et/ou stabilisant inorganique étant un silicate ou un dérivé d'un silicate, puis
 - un dispersant minéral ou l'oxyde de graphène et/ou le nitrure de bore,
 - de particules d'un polymère thermoplastique insoluble dans
30 l'eau ou d'un polyaryle éther cétone,

ladite agitation mécanique étant pratiquée de préférence à au moins 2000 rpm et/ou pendant au moins 1 heure.

L'épaississant agit comme un stabilisant. Cette caractéristique est déjà présente dans l'épaississant divulgué dans le cadre de la présente invention.

L'invention se rapporte préférentiellement à un procédé
5 d'application de la composition selon l'invention, comprenant l'étape de pulvérisation, éventuellement à température ambiante, de ladite composition sur un substrat, puis de la cuisson du substrat recouvert, de manière à y fixer un revêtement, de préférence pendant au moins 5 minutes et/ou à une température supérieure à la température de fusion du polymère
10 thermoplastique, de préférence comprise entre 170 et 450°C, de préférence entre 400 et 430°C, telle que environ 420°C.

Plus avantageusement, le substrat est un métal ou une céramique.

Selon un mode avantageux, le substrat est choisi parmi un métal et une céramique, recouvert par un revêtement comprenant un polyaryle éther
15 cétone.

D'autres modes de réalisation du procédé sont repris dans le jeu de revendications.

La présente invention se rapporte aussi à un substrat choisi parmi un métal et une céramique, recouvert par un revêtement comprenant un
20 polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un polyaryle éther cétone et qui est susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

De manière encore plus préférée, l'invention cible un substrat recouvert selon comme décrit ci-avant, dans lequel le revêtement comprend au moins 30% massique en polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un
25 polyaryle éther cétone et/ou au moins 0,01 %, de préférence au moins 1% d'un dérivé de silicate et/ou au moins 0,01 %, de préférence au moins 0,1% d'un dispersant minéral ou l'oxyde de graphène et/ou le nitrure de bore.

De préférence, le substrat comprend soit au moins 60% en masse du polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou du polyaryle éther cétone,
30 soit au moins 30% en masse du polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou du polyaryle éther cétone et au moins 30% en masse d'un autre polymère, de préférence choisi parmi les fluoropolymères, les fibres naturelles et le nylon.

La présente invention couvre aussi tout produit qui comprend la composition selon l'invention.

D'autres modes de réalisations du produit sont disponibles dans le jeu de revendications.

5 L'invention peut également concerner un ustensile de cuisine qui comprend un revêtement qui comprend un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un polyaryle éther cétone, un dérivé de silicate (de préférence un aluminosilicate et/ou un silicate sodique ou potassique) et dispersant minéral ou l'oxyde de graphène et/ou le nitrure de bore, ledit polymère thermoplastique
10 insoluble dans l'eau ou ledit polyaryle éther cétone étant présent dans le revêtement à raison d'au moins 30% en masse.

Avantageusement, le revêtement comprend en outre un fluoropolymère, de préférence à raison d'au moins 30% en masse ou une substance inorganique à faible coefficient de friction choisie dans le groupe
15 comprenant le nitrure de bore, le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le carbure de silicium, le carbure de tungstène, de préférence dans une quantité d'au moins 30 % en masse.

Plus avantageusement, l'ustensile de cuisine selon l'invention ne comprend pas d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et/ ou des substances per-
20 et polyfluoroalkylées (PFAS).

D'autres modes de réalisation de l'ustensile sont disponibles dans le jeu de revendications.

Brève description des dessins

La figure 1 montre l'application de différentes compositions aqueuses comprenant le PEEK sur des surfaces.
25

Description détaillée de l'invention

La composition selon l'invention fait appel à des polymères thermoplastiques insolubles dans l'eau.

La personne du métier sait que la famille de polymères poly-aryle
30 éther cétone fait partie des thermoplastiques insolubles dans l'eau.

Dans le cadre de la présente invention, le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau est avantageusement choisi dans le groupe comprenant comprenant le poly-aryle éther cétone, tel que le poly - éther cétone (PEK), le poly -éther éther cétone (PEEK) ou le poly-éther cétone 5 cétone (PEKK), le polysulfone, le polyéthersulfone, les polyétherimides, le polyamide, le polyimide, l'aramide, l'oxyde de polyphénylène (PPO), les composés comprenant des groupements phénoxy, l'oxyde de polyphénylène modifié (PPO modifié), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le poly(aryl)sulfure, le polystyrène (PS), le polycarbonate, le polyaryléther, polyaryléthercétone, le 10 polyarylsulphide, le polybenzimidazole, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le perfluoroalkoxy, l'éthylène-propylène fluoré (FEP), le polychlorotrifluoroéthylène (E-CTFE), l'éthylène alcool vinylique (EVOH) et leurs mélanges.

Avantageusement, le polymère thermoplastique est du PEEK ou un 15 polyamide ou polyimide.

De manière encore plus avantageuse, le polymère thermoplastique peut être combiné à l'EVOH, une combinaison préférée sera un polyamide (ou polyimide) avec l'EVOH.

Ainsi, les inventeurs ont découvert que ces polymères 20 thermoplastiques pouvaient être formulés de manière stable en présence d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet, par exemple l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore, éventuellement fonctionnalisé.

Ainsi, un premier aspect de la présente invention porte sur une composition aqueuse comprenant :

- 25 - un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un poly-aryle éther cétone,
- un agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate, et
- un dispersant minéral présentant une structure en feuillet ou l'oxyde 30 de graphène ou le nitrure de bore, éventuellement fonctionnalisé.

Les inventeurs ont remarqué, à leur grande surprise, que le dispersant minéral (par exemple l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore) permet de stabiliser une composition aqueuse de polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un poly-aryle éther cétone, tel que le PAEK ou le polyamide ou le polyimide. Les inventeurs considèrent que, dans la formulation qu'ils ont développée, l'oxyde de graphène (ou le nitrure de bore) agit avantageusement comme un agent dispersant.

Selon un mode de réalisation préféré, l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate peut présenter une structure en feuillet et pourra être choisi pour des applications spécifiques.

Par ailleurs, le dispersant minéral qui présente une structure en feuillet peut par exemple être de l'oxyde de graphène, du nitrure de bore ou tout autre équivalent fonctionnel connu de l'homme de métier.

De plus et de façon avantageuse, l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore peut être fourni en multicouches, ce qui permet de disposer de plusieurs feuillets, de préférence au moins 2 feuillets parallèles les uns aux autres, plus préférentiellement au moins 5 feuillets, plus préférentiellement encore au moins 10 feuillets. Ceci s'étend également à tout autre dispersant minéral qui présente une structure en feuillet.

Avantageusement, le dispersant minéral qui présente une structure en feuillet est de l'oxyde de graphène (mono- ou multi- couches) ou du nitrure de bore (mono- ou multi- couches).

Avantageusement, une combinaison entre l'oxyde de graphène et le nitrure de bore est également possible.

Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, il est possible de fonctionnaliser le dispersant minéral en ajoutant des groupements fonctionnels.

Lorsque le dispersant (par exemple nitrure de bore) est fonctionnalisé, celui-ci peut se présenter sous forme de feuillet ou pas

nécessairement. De manière préférée, le nitrure de bore fonctionnalisé se présentera en feuillet.

L'épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate offre un léger effet de stabilisation à la composition de PAEK, lorsqu'il est présent sans
5 l'oxyde de graphène (ou le nitrure de bore).

Par contre, de manière surprenante, la formulation du polymère thermoplastique (PAEK, polyamide ou polyimide) en présence à la fois du dispersant minéral (de préférence l'oxyde de graphène ou nitrure de bore) et de l'épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate, offre une très
10 bonne stabilité, et permet l'application simple de la composition, même sur des surfaces verticales.

Ceci peut s'appliquer en outre à d'autres épaississants et/ou stabilisant minéraux en feuillets (autre les phyllosilicates).

De préférence, l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate est le talc ou un aluminosilicate, de préférence un
15 phyllosilicate, de préférence choisi dans le groupe d'une smectite, (ex. hectorite, ou laponite). Dans le contexte de la présente intention, la bentonite est avantageusement considérée comme une smectite.

Alternativement, ou de manière additionnelle, l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique (ex. aluminosilicate, phyllosilicate, smectite) est un
20 silicate de potassium et/ou de sodium, c'est-à-dire qu'au moins 10%, de préférence au moins 20%, voire au moins 40% (en mole) des cations alcalins ou alcalino-terreux d'une molécule de l'épaississant et/ou stabilisant inorganique étant un silicate est le potassium ou le sodium.

25 Les inventeurs ont remarqué que ces cations procurent une meilleure stabilisation de la composition.

Avantageusement, l'épaississant et/ou stabilisant inorganique a une structure en feuillet, par exemple de forme rectangulaire ou sous forme de disque plat (ex. laponite).

De préférence, l'épaississant et/ou stabilisant inorganique est un minéral dont l'épaisseur du feuillet est inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 5 nm, voire une épaisseur comprise entre environ 0,2 nm et 1 nm.

Les inventeurs ont remarqué que ce type de structure présente une
5 synergie avec le dispersant minéral, de préférence l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore.

Pour les structures en feuillets de l'épaississant et/ou stabilisant organique, de préférence, les dimensions de la surface la plus grande varient entre 25 et 300 nm, de préférence le feuillet a une surface (la plus grande)
10 rectangulaire, par exemple avec une longueur comprise entre 200 et 400 (ou 300) nm, par exemple environ 250 nm, et une largeur comprise entre 30 et 75 nm, de préférence environ 50 nm. Par exemple, le feuillet a une surface (la plus grande) substantiellement carrée, par exemple de côté d'une taille comprise entre 200 et 400 nm, par exemple environ 300 nm. Alternativement, le feuillet a
15 une surface sous forme de disque, dont le diamètre est avantageusement compris entre 10 et 50 nm, par exemple environ 25 nm.

Dans le cadre de la présente invention, l'agent épaississant et/ou stabilisant peut concerner le même composé qui présente à la fois une fois épaississante et stabilisante.

En d'autres termes, le rapport entre la surface la plus grande et
20 l'épaisseur de l'épaississant et/ou stabilisant est, de préférence, supérieur à 100, de préférence supérieur à 1000.

Les inventeurs ont remarqué qu'une incorporation de l'épaississant et/ou stabilisant (silicate, aluminosilicate) à une teneur comprise entre 0,1 et 5%
25 (en poids), de préférence entre 0,5 et 2, tel qu'environ 0,8% ou environ 1% en poids (poids du silicate : poids total de la composition aqueuse) fonctionne bien.

En d'autres termes, un ratio pondéral avantageux entre le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel qu'un PAEK (PEK, PEEK, PEKK) ou un polyamide ou polyimide et l'épaississant et/ou stabilisant (silicate, aluminosilicate) est compris entre 10 et 100, de préférence entre 20 et 75, tel
30 qu'entre 40 et 50 (poids du PAEK : poids de l'épaississant et/ou stabilisant).

Dans le contexte de la présente invention, on entend de préférence par oxyde de graphène (CAS,1034343-98-0) une structure en couches (lire, feuillet mono- ou multi- couche(s)) bidimensionnelle composée d'atomes de carbone disposés en forme d'hexagone et substituée par des
5 résidus -OH, carbonyle, époxy et carboxyle. Avantageusement, l'oxyde de graphène de la présente invention est constitué d'une superposition de feuillets, de préférence parallèles les uns aux autres, de moins de 20, de préférence de moins de 15, plus préférentiellement de moins de 10 couches. L'oxyde de graphène peut comprendre 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7 couche(s) (feuillets), ainsi que des
10 mélanges de ces structures. Ceci s'applique aussi avantageusement au nitrure de bore ou tout autre dispersant minéral qui présente une structure en feuillet.

L'oxyde de graphène peut être obtenu par le traitement du graphite au moyen d'un oxydant fort, suivi par la séparation en feuillets dans une solution alcaline.

15 La personne du métier connaît des méthodes de production de nitrure de bore en feuillet. Dans le cadre de la présente invention, le nitrure de bore sera de préférence toujours sous forme de feuillet (mono- ou multi-couches).

Les inventeurs ont remarqué qu'une incorporation d'oxyde de
20 graphène en une teneur pondérale comprise entre 0,1% et 2% en poids, de préférence entre 0,2 et 1%, par exemple environ 0,4%, fonctionne bien (poids de l'oxyde de graphène : poids de la composition aqueuse). Ceci s'applique au dispersant minéral tel que défini dans le cadre de la présente invention.

En d'autres termes, un ratio pondéral avantageux entre le
25 polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (PEK, PEEK, PEKK) et le dispersant minéral (de préférence l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore) est compris entre 20 et 500, de préférence entre 50 et 200, tel qu'entre 100 et 150 (poids du PAEK : poids de l'oxyde de graphène).

Alternativement, l'incorporation de nitrure de bore comme
30 dispersant minéral se fait dans une quantité allant jusqu'à 5 % en masse.

Lorsque le nitrure de bore est utilisé comme additif, celui-ci peut être présent dans une quantité d'au moins 5 % en masse.

En d'autres termes, un ratio pondéral avantageux entre le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (PEK, PEEK, PEKK) et l'oxyde de graphène et compris entre 2 et 500, de préférence entre 5 et 200, tel qu'entre 10 et 150 (poids du PAEK : poids de l'oxyde de graphène).

Avantageusement, la composition aqueuse est une dispersion (stabilisée par le dispersant minéral (l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore) et le silicate).

Dans le contexte de la présente invention, de préférence, le PAEK est un polymère constitué (essentiellement) des motifs de formules (-Ar-X-) ainsi que des motifs de formule (-Ar'-Y-), dans lesquelles :

- Ar et Ar' désignent chacun un radical aromatique divalent ;

- Ar et Ar' sont choisis, de préférence, parmi le 1,3- phénylène, 1,4-phénylène, le 4,4'-biphénylène, le 1,4-naphthylène, le 1,5-naphthylène et le 2,6-naphthylène, éventuellement substitués ;

- X désigne un groupe électroattracteur, qui peut être choisi, de préférence, parmi le groupe carbonyle (davantage préféré) et le groupe sulfonyle ;

- Y désigne un groupe choisi parmi un atome d'oxygène (davantage préféré), un atome de soufre, un groupe alkylène, tel que notamment -CH₂- et l'isopropylidène.

Parmi les motifs X, au moins 50 mol.%, de préférence au moins 70 mol.% et plus particulièrement, au moins 80 mol.% des motifs X représentent un groupe carbonyle. Avantageusement, tous les motifs X désignent un groupement carbonyle.

Parmi les motifs Y, de préférence, au moins 50 mol.%, de préférence au moins 70 mol.% et plus particulièrement au moins 80 mol.% des motifs Y représentent un

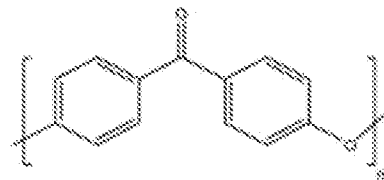
atome d'oxygène. Avantageusement, tous les motifs Y désignent un atome d'oxygène.

- De préférence, le PAEK est un poly-éther-éther- cétone (PEEK), comportant une succession de motifs répétés de type $-(Ar-O-Ar_2-O-Ar_3-CO)_n-$, chaque Ar, Ar₂ et Ar₃ représentant de manière indépendante un radical aromatique divalent, de préférence un phénylène.

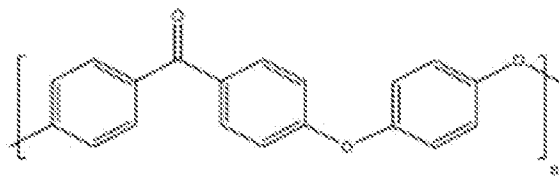
Les liaisons de part et d'autre de chaque motif Ar, Ar₂ et Ar₃ (ex. les groupements formant la chaîne -O- ou -CO-) peuvent être de type para, ou méta, ou ortho (de préférence de type para).

- 10 Alternativement, le PAEK est un poly-éther-cétone- cétone (PEKK), comportant une succession de motifs répétés de type $-(Ar-O-Ar_2-CO-Ar_3-CO)_n-$, chaque Ar, Ar₂ et Ar₃ représentant de manière indépendante un radical aromatique divalent, de préférence un phénylène.

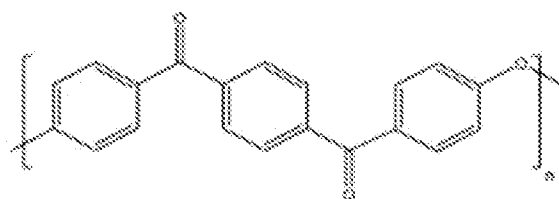
- 15 De préférence ce PAEK est substantiellement constitué des monomères selon les formules (i), (ii), (iii), (iiii) et (v) ci-dessous.



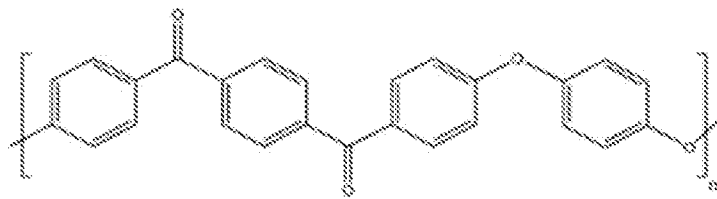
(i)



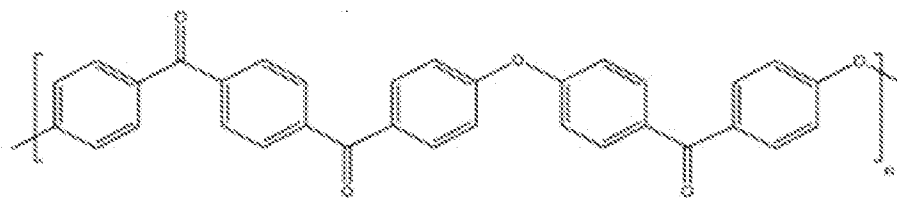
(ii)



(iii)



(iiii)



(v)

Avantageusement, le PAEK de la composition aqueuse est constitué substantiellement du monomère de la formule (I), du monomère de la formule (ii), du monomère de la formule (iii), du monomère de la formule (iiii) ou du monomère de la formule (v), de préférence le PAEK de la composition aqueuse est constitué essentiellement du monomère de la formule (ii), le Poly-éther éther cétone (PEEK). Selon une alternative préférée, le PAEK de la composition aqueuse est constitué essentiellement du monomère de la formule (iii), le Poly éther cétone cétone (PEKK) ; le PEEK (N° CAS 29658-26-2) étant davantage préféré que le PEKK.

De préférence, dans le contexte de la présente invention, outre le PAEK, le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau est choisi dans le groupe comprenant le poly-aryle éther cétone, tel que le poly -éther cétone (PEK), le poly -éther éther cétone (PEEK) ou le poly-éther cétone cétone (PEKK), le polysulfone, le polyéthersulfone, les polyétherimides, le polyamide, le polyimide, l'aramide, l'oxyde de polyphénylène (PPO), les composés comprenant des groupements phénoxy, l'oxyde de polyphénylène modifié (PPO modifié), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le poly(aryl)sulfure, le polystyrène (PS), le polycarbonate, le polyaryléther, polyaryléthercétone, le polyarylsulphide, le

polybenzimidazole, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le perfluoroalkoxy, l'éthylène-propylène fluoré (FEP), le polychlorotrifluoroéthylène (E-CTFE), l'éthylène alcool vinylique (EVOH) et leurs mélanges.

- 5 De préférence, le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (ex. PEK, PEEK ou PEKK) est inséré sous forme de particules, de préférence des particules substantiellement sphériques.

Avantageusement, ces particules ont une taille connue, et pas trop grande.

- 10 Dans le contexte de la présente invention, de préférence, d50 signifie que 50% des particules ont une taille inférieure à la valeur renseignée ci-dessous.

- 15 Dans le contexte de la présente invention, de préférence, d90 signifie que 90% des particules ont une taille inférieure à la valeur renseignée ci-dessous.

Dans le contexte de la présente invention, de préférence, d99 signifie que 99% des particules ont une taille inférieure à la valeur renseignée ci-dessous.

- 20 La valeur d50 préférée pour le polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (PEEK) de la présente invention est de 50 μm , de préférence 40 μm , de préférence 30 μm , de préférence 20 μm , voire même 10 μm ou 5 μm .

- 25 Alternativement, ou en outre, la valeur d90 préférée est de 60 μm , de préférence 50 μm , de préférence 40 μm , de préférence 25 μm , voire même 15 μm ou 10 μm .

Alternativement, ou en outre, la valeur d99 préférée est de 80 μm , de préférence 70 μm , de préférence 60 μm , de préférence 50 μm , voire même 20 μm .

Dans le contexte de la présente invention, lorsque la particule de polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK, n'est pas sphérique, de préférence, le diamètre est le diamètre équivalent, tel que le diamètre équivalent en volume d_v ($V=\pi/6.d_v^3$).

5 De préférence, la composition (dispersion) aqueuse comprend au moins 30% en poids en eau.

De préférence, la composition (dispersion) aqueuse comprend au moins 30% en poids en polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (PEK, PEEK, PEKK), par exemple entre 40 et 50% en poids, tel qu'environ 45%
10 en poids.

Selon une alternative, la composition aqueuse comprend en outre un fluoropolymère ou des fibres en nylon, au détriment (en partie) du PAEK (PEK, PEEK, PEKK). Une telle composition comprend entre 10 et 30% en poids en PAEK (tel que le PEEK) et entre 10 et 30% en poids en fluoropolymère ou en microbille
15 de nylon.

Selon une autre alternative préférée, la composition aqueuse comprend en outre un additif, choisi dans le groupe comprenant le sulfure de tungstène (WS_2), le sulfure de molybdène (MoS_2), nitrure de bore, le carbure de tungstène, le carbure de silicium, des oxydes inorganiques (oxyde de titane, de
20 silicium, de zirconium), et les mélanges de ceux-ci.

L'incorporation du fluoropolymère, du nitrure de bore (également listé comme dispersant), du sulfure de tungstène ou du sulfure de Molybdène procurent de bonnes propriétés anti adhésives à un revêtement qui serait produit à partir de cette composition aqueuse, par exemple le revêtement d'un
25 ustensile de cuisine, tel qu'un ustensile de cuisine destiné à la cuisson : l'incorporation du PAEK (PEEK) procure la résistance chimique, thermique et mécanique, et le fluoropolymère ou les additifs listés ci-dessus procurent le caractère anti-adhésif.

D'autre part, les carbures ou les oxydes métalliques sont
30 avantageusement incorporés pour l'augmentation de la résistance mécanique,

par exemple la résistance à l'abrasion ou à la rayure, par exemple lorsque le polymère thermoplastique n'est pas un PAEK.

Les additifs sont avantageusement incorporés à une teneur pondérale d'au moins 5 %, de préférence entre 5 et 20%, plus préférentiellement
5 entre 10 et 15%.

De préférence le fluoropolymère ou l'additif est incorporé, au cours du procédé décrit ci-dessous, sous forme de poudre ou d'une émulsion.

Dans le cadre de la présente invention, le fluoropolymère référencé dans la présente demande peut être remplacé à souhait par une
10 substance inorganique à faible coefficient de friction choisie dans le groupe comprenant le nitrure de bore, le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le carbure de silicium, le carbure de tungstène, de préférence dans une quantité d'au moins 30 % en masse. Ceci est applicable à chaque paragraphe qui prévoit l'ajout de fluoropolymère.

De préférence ce fluoropolymère (ou la composition comprenant ce fluoropolymère) est exempt de composés toxiques ou potentiellement toxiques, tel que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et/ ou des substances per-
et polyfluoroalkylées (PFAS). Avantageusement, ce fluoropolymère est compatible avec un usage culinaire (alimentaire). Un fluoropolymère
20 avantageux est le polytetrafluoroethylene (PTFE), de préférence exempt de PFOA et/ ou de substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS).

Ainsi, les additifs ci-dessus (n'étant pas un fluoropolymère) sont avantageux parce qu'ils permettent un affranchissement total des fluoropolymères lorsque cela s'avère nécessaire.

25 L'incorporation de microbilles de nylon permet une réduction des coûts, mais ceci réduit quelque peu la résistance mécanique et la stabilité thermique.

Un aspect lié de la présente invention porte sur un procédé pour la formulation de cette composition, comprenant les étapes de :

30 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique

- 2- Ajout du silicate ou d'un dérivé de silicate (de l'argile) en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm), avantageusement de manière à obtenir l'argile en feuillet (si le silicate incorporé est l'argile)
- 5 3- Ajout du dispersant minéral (l'oxyde de graphène et/ou du nitrure de bore par exemple)
- 4- Ajout de la poudre de polymère thermoplastique insoluble dans l'eau tel que le PAEK (PEEK)
- 10 5- Eventuellement ajouter le second polymère ou l'additif (choisi parmi le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le carbure de tungstène, le carbure de silicium, des oxydes inorganiques, et les mélanges de ceux-ci)
- 15 6- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre de polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (PEK, PEEK, PEKK), avantageusement jusqu'à obtention d'un liquide fluide. De préférence, la diminution de la viscosité de la composition est suivie au cours du temps.

Un aspect lié de la présente invention porte sur un procédé d'application de cette composition, qui comprend l'étape de pulvérisation de cette composition décrite ci-dessus sur un substrat, puis de la cuisson du substrat recouvert.

Un substrat préféré de ce procédé est un métal ou une céramique. Avantageusement, le métal est compris parmi le nickel, le fer, l'aluminium, le cobalt et leurs alliages.

25 Ainsi, de préférence, le substrat est un métal, et ce procédé comprend avantageusement l'étape préliminaire d'addition d'une couche primaire constituée essentiellement (i) d'un oxyde d'aluminium (ci-après parfois dénommée « première particule »), (ii) du nitrure de bore (ou de l'oxyde de béryllium ou du nitrure d'aluminium ; ci-après, parfois dénommée « seconde

30 particule ») et (iii) du (tri)phosphate d'aluminium (avant la pulvérisation de la

composition décrite ci-dessus sur cette couche primaire), cette couche primaire étant avantageusement cuite sur le substrat, par exemple avant l'application de la composition comprenant le PAEK (PEEK).

5 Une température avantageuse pour la cuisson de la couche primaire est d'environ 370°C.

Une température avantageuse pour la cuisson de la composition comprenant le PAEK (de préférence le PEEK) est d'environ 420°C (ex. entre 350°C et 450°C). Une durée avantageuse est comprise entre 5 et 30 minutes, par exemple environ 10 minutes.

10 En particulier, des particules d' Al_2O_3 (ex. d'un diamètre compris entre 1 et 10 μm , de préférence 3 à 5 μm), des particules de BN (ex. avec un diamètre compris entre 1 et 20 μm) et du phosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ sont mis en suspension dans l'eau sous agitation, puis appliqués par pulvérisation (spraying) sur la couche métallique avant cuisson (par exemple impliquant une
15 étape à 95°C et/ou à 370°C). Les inventeurs ont obtenu de bons résultats avec des ratios massiques Al_2O_3 :BN compris entre 1:20 et 1:5, de préférence entre 1:10 et 1:6.

Le BN préféré est de structure hexagonale.

Un autre aspect lié de la présente invention porte sur un substrat
20 choisi parmi, un métal et une céramique, recouvert par un revêtement comprenant ce polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (ex. PEEK) ; ce revêtement comprenant en outre un oxyde de graphène (ou du nitrure de bore) et un silicate et peut comprendre en outre un des additifs listés ci-dessus, s'ils sont incorporés.

25 De préférence, le revêtement de ce substrat a une épaisseur comprise entre 5 et 200 μm , avantageusement, entre 20 et 150 μm , tel qu'entre 50 et 120 μm , ou entre 70 et 100 μm .

Avantageusement, ce revêtement comprend au moins 30% en masse de polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, tel que le PAEK (ex.

PEEK) et/ou au moins 0,5% d'un dérivé de silicate (typiquement environ 1%) et/ou au moins 0,3% d'un oxyde de graphène ou du nitrure de bore.

Alternativement, de préférence, le revêtement de ce substrat comprend au moins 10% en masse de PAEK (ex. PEEK) et au moins 10% en masse de microbilles de nylon.

De préférence, le revêtement de ce substrat ne comprend pas de chrome (VI) et/ou pas de fluoropolymères, tels que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et/ ou des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS).

Un autre aspect lié de la présente invention porte sur un ustensile de cuisine comprenant un revêtement comprenant un PAEK (ex. le PEEK), un dérivé de silicate et un oxyde de graphène et, de préférence un fluoropolymère anti-adhésif, avantageusement le polytetrafluoroethylene (PTFE) ou au moins 5% en masse d'un additif présentant un coefficient de friction inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,2, plus préférentiellement inférieur à 0,1, de préférence choisi dans le groupe comprenant le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le nitrure de bore, le carbure de tungstène, le carbure de silicium, des oxydes inorganiques (oxyde de titane, de silicium, de zirconium), et leurs mélanges.

De préférence, l'additif n'est pas un polymère fluoré. Ce revêtement d'ustensile de cuisine, de préférence, ne comprend pas d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et/ ou des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS).

Un autre aspect lié de la présente invention porte sur une surface métallique recouverte

d'une couche primaire (céramique) constituée essentiellement

- de particules d'oxyde d'aluminium,
- de secondes particules choisies parmi le nitrure de bore, l'oxyde de béryllium ou le nitrure d'aluminium et
- d'un liant (de préférence un phosphate d'aluminium),

et d'une couche de surface comprend un poly-aryle éther cétone, un dérivé de silicate (de préférence un aluminosilicate et/ou un silicate sodique ou potassique) et un oxyde de graphène, ce poly-aryle éther cétone étant présent dans la couche de surface à raison d'au moins 30% massique.

- 5 De préférence, dans cette couche primaire, le ratio massique entre l'oxyde d'aluminium et les secondes particules choisies parmi le nitrure de bore, l'oxyde de béryllium ou le nitrure d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:BN}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:BeO}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:AlN}$) est compris entre 1:20 et 1:5, de préférence entre 1:10 et 1:6.

10 Ceci permet une bonne conductivité thermique tout en conservant une résistance mécanique suffisante.

La seconde particule préférée est le nitrure de bore, de préférence le nitrure de bore hexagonal.

Ceci permet une conductivité thermique maximale.

- 15 Le liant préféré de cette couche primaire est le triphosphate d'aluminium. De préférence la couche primaire comprenant entre 20 et 50% en poids du liant (triphosphate d'aluminium), de préférence entre 30 et 40% en poids du liant.

Ceci assure une bonne cohésion des particules et une bonne résistance mécanique, tout comme une bonne conductivité thermique.

- 20 Dans le contexte de la présente invention, de préférence, le poly-aryle éther cétone de la couche de surface est comme décrit ci-dessus pour la composition aqueuse ; le poly-aryle éther cétone préféré est le poly-éther éther cétone (PEEK), ou le poly-éther cétone cétone (PEKK).

- 25 Dans le cadre de la présente invention, l'expression « insoluble dans l'eau » signifie que le polymère thermoplastique présente une solubilité dans l'eau inférieure à 100 mg/L d'eau à température ambiante (20 °C).

De manière préférée, le polymère thermoplastique de l'invention est semi-cristallin avec un taux de cristallinité compris entre 10 et 90 %, de préférence entre 20 et 80 %, mesuré par DSC.

Le coefficient de friction repris dans le cadre de la présente invention est mesuré selon la méthode du plan horizontale avec un appareillage conforme à la norme ISO 8295 (plastique, feuille et film). Globalement, l'appareil de mesure (Thwing-Albert FP-2260 Friction/Peel Tester) comprend essentiellement

5 une table d'essai horizontale, un traîneau et un mécanisme de traction susceptible de produire un mouvement relatif entre le traîneau et la table d'essai quel que soit celui des deux qui constitue la partie mobile.

Les revêtements à soumettre à l'essai sont mis en contact plan et sous pression de contact uniforme. La force de pression de contact doit être

10 produite par un traîneau dont la base de contact de forme carrée a une aire de 40 cm² (longueur de l'arête: 63 mm). La masse totale du traîneau doit être de 200 g (exerce une force de pression égal à 1.96 N). La force nécessaire pour déplacer les surfaces l'une par rapport à l'autre est enregistrée. Cette force enregistrée durant le glissement permet de calculer le coefficient de friction.

15 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront tirés de la description non limitative qui suit, et en faisant référence aux dessins et aux exemples.

Exemples :

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune

20 façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

Exemple 1 :

Composition de la dispersion à base de PEEK :

- 25
- Poudre de PEEK : 45 %
 - Argile du groupe Smectite : 1 %
 - Oxyde de graphène 1,5 % (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau)
 - Eau déminéralisé : 52,5

Préparation de la dispersion :

- 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique
- 2- Ajout de l'argile en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm)
- 5 3- Ajout de l'oxyde de graphène (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau)
- 4- Ajout de la poudre PEEK
- 5- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre PEEK (obtention d'un liquide fluide)

10 **Exemple 2 :**

Composition de la dispersion à base de PEEK :

- Poudre de PEEK : 45 %
- Oxyde de graphène 1,5 % (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau)
- 15 - Eau déminéralisé : 53,5

Préparation de la dispersion :

- 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique
- 2- Ajout de l'oxyde de graphène sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm)
- 20 3- Ajout de la poudre PEEK
- 4- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre PEEK (obtention d'un liquide fluide)

Exemple 3 :

Composition de la dispersion à base de PEEK :

- 25 - Poudre de PEEK : 45 %
- Argile du groupe Smectite : 1 %

- Eau déminéralisé : 54 %

Préparation de la dispersion :

- 5
- 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique
 - 2- Ajout de l'argile en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm)
 - 3- Ajout de la poudre PEEK
 - 4- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre PEEK (obtention d'un liquide fluide)

Test de stabilité de la dispersion :

- 10 Les 3 trois dispersions (exemple 1, 2 et 3) sont stockées dans des tubes à essai et laissées au repos pour une période d'un mois.

Dispersion de l'exemple 1 est très stable ; la poudre de PEEK reste dispersée d'une façon homogène.

Dispersion de l'exemple 2 : début de sédimentation de la poudre PEEK.

- 15 Dispersion de l'exemple 3 : Forte sédimentation de la poudre de PEEK.

Méthode d'application du PEEK en dispersion :

Les 3 différentes dispersions en PEEK sont appliquées par pulvérisation à l'aide d'un pistolet pneumatique (buse : 1 à 1,5 mm).

Préparation des substrats :

- 20 La surface des substrat métalliques est préparée par sablage (obtention d'un rugosité de surface Ra de 2 à 4 microns).

Conditions d'application :

Pistolet : buse à 1 mm

Pression d'air : 2 à 4 bar

- 25 Les substrats métalliques sont placés en vertical pour mesurer l'effet de l'écoulement de la dispersion sur l'application

Épaisseur appliqué humide : 100 à 200 microns

Épaisseur appliqué sèche : 50 à 100 microns.

Conditions de cuisson :

Cuisson à 420°C pendant 10 minutes

- 5 La Figure 1 montre que la composition de l'Exemple 1 est de loin la meilleure. La composition de l'Exemple 2, qui semblait assez bonne suite au test de sédimentation, ne permet pas une application homogène.

Exemple 4 : PEEK + fluoropolymer

Composition de la dispersion à base de PEEK :

- 10
- Poudre de PEEK : 22,5 %
 - Poudre de fluoropolymer (PFA) : 22,5 %
 - Argile du groupe Smectite : 1 %
 - Oxyde de graphène 1,5 % (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau)
- 15
- Eau déminéralisé : 52,5

Préparation de la dispersion :

- 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique
- 2- Ajout de l'argile en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm)
- 20
- 3- Ajout de l'oxyde de graphène
- 4- Ajout de la poudre PEEK
- 5- Ajout de la poudre de fluoropolymère
- 6- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre PEEK (obtention d'un liquide fluide).
- 25 Application et cuisson similaire à la dispersion à base de PEEK (Ex 1).

Mesure angle de contact

Ex 1 (PEEK seule) : angle de contact compris entre 30 à 40° (surface hydrophile et faible anti-adhérence)

- 5 Ex 4 (PEEK + PFA) : angle de contact compris entre 90 à 100° (surface hydrophobe et bonne anti-adhérence).

Exemple 5: PEEK + additifs anti-adhérent inorganiques

Composition de la dispersion à base de PEEK :

- | | |
|----|--|
| 10 | <ul style="list-style-type: none">- Poudre de PEEK : 25 à 35 %- Poudre additif 1 (WS2 particules avec un D50 entre 0,5 à 8 micron) : 1 à 5 %- Poudre additif 2 (BN particules avec un D50 entre 0,5 à 8 micron) : 1 à 5% |
| 15 | <ul style="list-style-type: none">- Poudre additif 3 (SiC particules avec un D50 entre 0,5 à 8 micron) : 1 à 5%- Argile du groupe Smectite : 0,5 à 1 %- Oxyde de graphène 0,1 à 1 % (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau) |
| 20 | <ul style="list-style-type: none">- Eau déminéralisé : 60 à 70 % |

Préparation de la dispersion :

- | | |
|----|--|
| 1- | Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique |
| 2- | Ajout de l'argile en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm) |
| 25 | 3- Ajout de l'oxyde de graphène |
| | 4- Ajout de la poudre PEEK |
| | 5- Ajout de la poudre des additifs 1, 2 et 3 |

- 6- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre PEEK + additifs (obtention d'un liquide fluide).

Application et cuisson similaire à la dispersion à base de PEEK (Ex 1).

5 Mesure angle de contact et anti-adhérence

Ex 5 (PEEK + additifs 1, 2 et 3) : angle de contact compris entre 90 à 100° (surface hydrophobe et bonne anti-adhérence).

10 **Exemple 6:** Polyamide 11 (poudre avec D50 compris entre 10 à 50 microns)

Composition de la dispersion à base de polyamide 11 :

- Poudre de polyamide 11: 35 à 45 %
- Argile du groupe Smectite : 0,5 à 1 %
- Oxyde de graphène 0,1 à 1 % (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau)
- Eau déminéralisé : 55 à 67 %

Préparation de la dispersion :

- 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique
- 2- Ajout de l'argile en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm)
- 3- Ajout de l'oxyde de graphène
- 4- Ajout de la poudre polyamide 11
- 5- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre de polyamide 11 (obtention d'un liquide fluide).

25 Application similaire à la dispersion à base de PEEK (Ex 1).

Conditions de cuisson :

Cuisson à 250°C pendant 10 minutes

Exemple 7: Polyimide (poudre avec D50 compris entre 10 à 50 microns, $T_g = 245^\circ\text{C}$ et $T_m = 388^\circ\text{C}$)

Composition de la dispersion à base de polyimide :

- 5
- Poudre de polyimide 11: 35 à 45 %
 - Argile du groupe Smectite : 0,5 à 1 %
 - Oxyde de graphène 0,1 à 1 % (sous forme de pâte à 25 wt% dans l'eau)
 - Eau déminéralisé : 55 à 67 %

10 Préparation de la dispersion :

- 1- Mettre l'eau déminéralisé sous agitation mécanique
- 2- Ajout de l'argile en petits portions et sous une forte agitation mécanique (2000 – 5000 rpm)
- 3- Ajout de l'oxyde de graphène

15 4- Ajout de la poudre polyimide

- 5- Laisser sous agitation 1 à 2 h pour bien disperser la poudre de polyimide (obtention d'un liquide fluide).

Application similaire à la dispersion à base de PEEK (Ex 1).

Conditions de cuisson :

20 Cuisson à 440°C pendant 10 minutes

REVENDEICATIONS

1. Une composition aqueuse comprenant :

- un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un poly-aryle éther cétone,

5 - un agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate, et

- un dispersant minéral présentant une structure en feuillet ou l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore, éventuellement fonctionnalisé.

2. La composition aqueuse selon la revendication 1 dans

laquelle l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate est
10 le talc ou de l'argile ou un aluminosilicate, de préférence un phyllosilicate, plus préférentiellement une smectite.

3. La composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle

le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant le poly-aryle éther cétone, tel que le poly -éther cétone (PEK), le poly -éther éther cétone
15 (PEEK) ou le poly-éther cétone cétone (PEKK), le polysulfone, le polyéthersulfone, les polyétherimides, le polyamide, le polyimide, l'aramide, l'oxyde de polyphénylène (PPO), les composés comprenant des groupements phénoxy, l'oxyde de polyphénylène modifié (PPO modifié), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le poly(aryl)sulfure, le polystyrène (PS), le polycarbonate, le polyaryléther,
20 polyaryléthercétone, le polyarylsulphide, le polybenzimidazole, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le perfluoroalkoxy, l'éthylène-propylène fluoré (FEP), le polychlorotrifluoroéthylène (E-CTFE), l'éthylène alcool vinylique (EVOH) et leurs mélanges.

4. La composition selon l'une quelconque des revendications

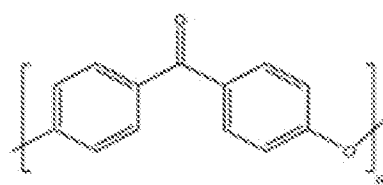
25 précédentes, dans laquelle l'agent épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate est un silicate de potassium et/ou de sodium.

5. La composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport entre la surface maximale

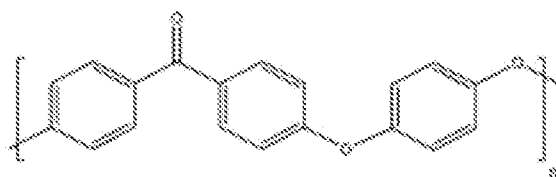
et l'épaisseur de l'épaississant et/ou stabilisant inorganique dérivé d'un silicate
30 est supérieur à 100.

6. La composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes étant une dispersion.

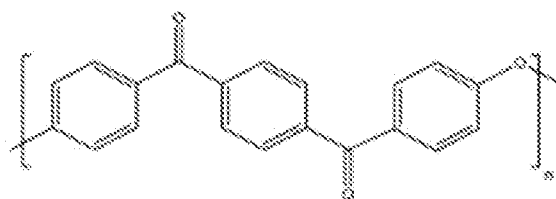
7. La composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins 10%, de préférence au moins 30% en masse du polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, par rapport au poids total de la composition, de préférence du poly-aryle éther cétone, de préférence poly-aryle éther cétone étant substantiellement constitué de monomères selon les formules (i), (ii), (iii), (iiii) et (v) ci-dessous



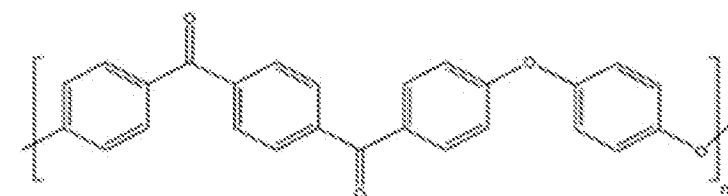
(i)



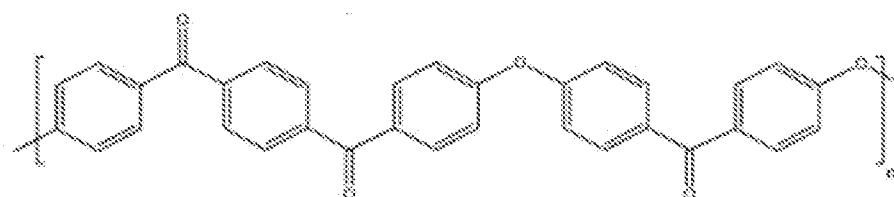
(ii)



(iii)



(iiii)



(v).

et/ou dans laquelle le poly-aryle éther cétone est constitué essentiellement des
5 monomères de la formule (ii).

8. La composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins 30% en poids en eau par rapport au poids total de la composition.

9. La composition aqueuse selon l'une quelconque des
10 revendications précédentes comprenant en outre au moins 10% en masse, de préférence au moins 30% en masse d'un second polymère, de préférence choisi parmi un fluoropolymère, le nylon et les polymères naturels ou au moins 5% en masse d'un additif présentant un coefficient de friction inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,2, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et de préférence
15 choisi dans le groupe comprenant le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le nitrure de bore, le carbure de tungstène, le carbure de silicium, des oxydes inorganiques (oxyde de titane, de silicium, de zirconium), et leurs mélanges.

10. Procédé pour la formulation d'une composition selon l'une
20 quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes d'ajout à une solution aqueuse sous agitation mécanique des éléments suivants :

- un épaississant et/ou stabilisant inorganique étant un silicate ou un dérivé d'un silicate, puis
- un dispersant minéral ou l'oxyde de graphène et/ou le nitrure de bore,
- de particules d'un polymère thermoplastique insoluble dans
25 l'eau ou d'un polyaryle éther cétone,

ladite agitation mécanique étant pratiquée de préférence à au moins 2000 rpm et/ou pendant au moins 1 heure.

11. Procédé d'application de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comprenant l'étape de pulvérisation, éventuellement à température ambiante, de ladite composition sur un substrat, puis de la cuisson du substrat recouvert, de manière à y fixer un revêtement, de
5 préférence pendant au moins 5 minutes et/ou à une température supérieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, de préférence comprise entre 170 et 450°C, de préférence entre 400 et 430°C, telle que environ 420°C.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le substrat est un métal ou une céramique.

10 13. Un substrat choisi parmi un métal et une céramique, recouvert par un revêtement comprenant un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un polyaryle éther cétone et susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendication 10 à 12.

14. Le substrat recouvert selon la revendication 11 ou 12 ou 13,
15 dans lequel le revêtement comprend au moins 30% massique en polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un polyaryle éther cétone et/ou au moins 0,01%, de préférence au moins 1% d'un dérivé de silicate et/ou au moins 0,01%, de préférence au moins 0,1% d'un dispersant minéral ou l'oxyde de graphène et/ou le nitrure de bore .

20 15. Le substrat selon la revendication 14 comprenant soit au moins 60% en masse du polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou du polyaryle éther cétone, soit au moins 30% en masse du polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou du polyaryle éther cétone et au moins 30% en masse d'un autre polymère, de préférence choisi parmi les
25 fluoropolymères, les fibres naturelles et le nylon.

16. Produit comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9. Ustensile de cuisine comprenant un revêtement comprenant un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou un polyaryle éther cétone, un dérivé de silicate (de préférence un aluminosilicate et/ou un
30 silicate sodique ou potassique) et dispersant minéral ou l'oxyde de graphène et/ou le nitrure de bore, ledit polymère thermoplastique insoluble dans l'eau ou ledit polyaryle éther cétone étant présent dans le revêtement à raison d'au moins 30% en masse.

17. L'ustensile de cuisine selon la revendication 16, dans lequel le revêtement comprend en outre un fluoropolymère ou une substance inorganique à faible coefficient de friction choisie dans le groupe comprenant le nitrure de bore, le sulfure de tungstène, le sulfure de molybdène, le carbure de silicium, le carbure de tungstène, de préférence dans une quantité d'au
5 moins 30 % en masse.

18. L'ustensile de cuisine selon la revendication 16 ou 17 ne comprenant pas d'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et/ ou des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS).

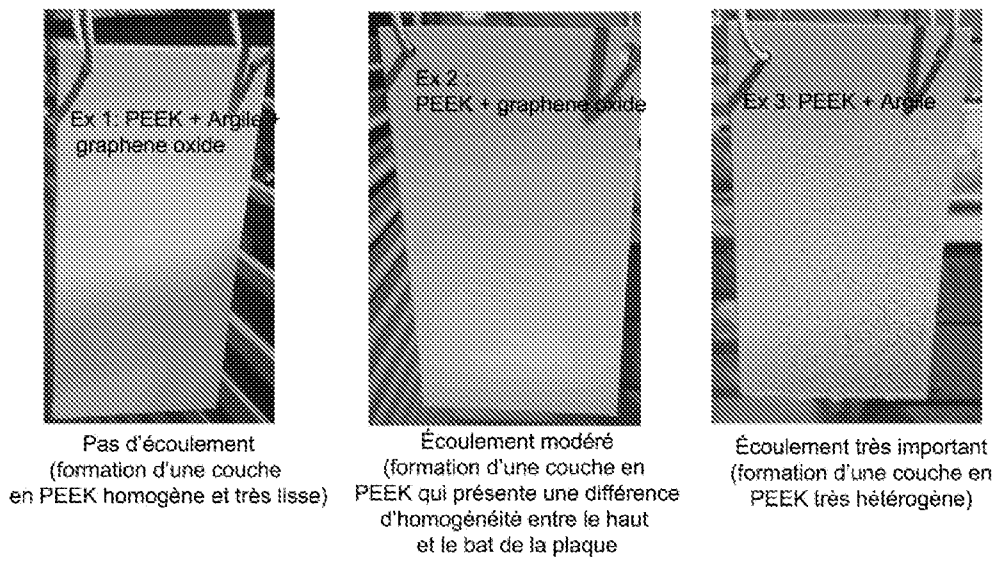


Figure 1

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE PAT-20454-BE01
Demande nationale belge n° 202405063	Date du dépôt 01-02-2024
	Date de priorité revendiquée 03-02-2023
Déposant (Nom) SICHEM	
Date de la requête d'une recherche de type international 02-03-2024	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN85821
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 202405063

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G65/40 C08L71/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C09J C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2020/011813 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 16 janvier 2020 (2020-01-16) * alinéas [0001], [0027] - [0029] * -----	1 - 18
X	US 2007/112109 A1 (BECKWITH IAN J [GB] ET AL) 17 mai 2007 (2007-05-17) * alinéas [0001], [0093] * -----	1 - 18
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 27 mai 2024		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bezard, Stéphane

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202405063

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020011813	A1	16-01-2020	AUCUN

US 2007112109	A1	17-05-2007	CA 2534857 A1 17-03-2005
			CN 1845974 A 11-10-2006
			EP 1660600 A2 31-05-2006
			HK 1086853 A1 29-09-2006
			JP 5271495 B2 21-08-2013
			JP 2007504319 A 01-03-2007
			KR 20060125693 A 06-12-2006
			US 2007112109 A1 17-05-2007
			WO 2005023893 A2 17-03-2005



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN85821	Date du dépôt(jour/mois/année) 01.02.2024	Date de priorité (jour/mois/année) 03.02.2023	Demande n° BE202405063
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C08G65/40 C08L71/00			
Déposant SICHEM			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Juillet 2022)	Examineur Bezard, Stéphane
--	-------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202405063

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée sur la base d'un listage des séquences
 - a. ☐ faisant partie de la demande telle que déposée.
 - b. ☐ remis postérieurement à la date du dépôt aux fins de la recherche,
☐ accompagné d'une déclaration selon laquelle le listage des séquences ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée.
3. ☐ En ce qui concerne la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée dans la mesure où une opinion valable pouvait être formulée en l'absence d'un listage des séquences conforme à la norme ST.26 de l'OMPI.
4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-18
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-18
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-18
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Re Item V

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 WO 2020/011813 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 16 janvier 2020 (2020-01-16)
- D2 US 2007/112109 A1 (BECKWITH IAN J [GB] ET AL) 17 mai 2007 (2007-05-17)

1. Nouveauté:

1.1. Le document D1 décrit un article revêtu d'un polymère (paragraphe [0001]). Selon les paragraphes [0027]-[0029] de D1, la composition peut comprendre un copolymère poly(éther éther cétone)- poly(éther diphenyl éther cétone) (PEEK-PEDEK) et des charges telles que l'oxyde de graphène, du talc ou de la silice.

La différence entre la revendication 1 de la présente demande et D1 est que la revendication 1 nécessite une composition aqueuse comprenant un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau, un agent épaississant inorganique dérivé d'un silicate et un dispersant minéral présentant une structure en feuillet tel que l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore. D1 ne divulgue pas l'usage simultané d'un agent épaississant inorganique dérivé d'un silicate et d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet tel que l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore. Par conséquent, l'objet des revendications 1-18 semble nouveau.

1.2. Le document D2 décrit un article revêtu d'un polymère, préparé à partir d'une composition aqueuse comprenant un poly-aryle éther cétone. Selon le paragraphe [0093] de D2, la composition peut comprendre de la silice.

La différence entre la revendication 1 de la présente demande et D2 est la revendication 1 nécessite la présence d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet tel que l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore. D2 ne divulgue pas l'usage simultané d'un agent épaississant inorganique dérivé d'un silicate et d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet. Par conséquent, l'objet des revendications 1-18 semble nouveau.

2. Activité inventive:

2.1. L'objet des revendications 1-18 ne semble pas inventif pour les raisons suivantes.

2.2. Le document D2 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, car il décrit un article revêtu d'un polymère, préparé à partir d'une composition aqueuse comprenant un poly-aryle éther cétone. Selon le

paragraphe [0093] de D2, la composition peut comprendre de la silice.

La différence entre la revendication 1 de la présente demande et D2 est la revendication 1 nécessite la présence d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet tel que l'oxyde de graphène ou le nitrure de bore. D2 ne divulgue pas l'usage simultané d'un agent épaississant inorganique dérivé d'un silicate et d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet.

L'effet technique apporté par cette différence est une très bonne stabilité de la dispersion (voir la présente demande: exemple inventif 1 qui comprend l'agent épaississant inorganique dérivé d'un silicate et un oxyde de graphène / exemple comparatif 3 qui ne comprend pas l'oxyde de graphène).

Par conséquent, le problème technique objectif que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme comment modifier la composition décrite par le document D2 afin d'augmenter la stabilité de la dispersion. La solution à ce problème proposée dans la revendication 1 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive, et ce pour les raisons suivantes:

D2 ne suggère pas l'ajout d'un dispersant minéral présentant une structure en feuillet tel que l'oxyde de graphène.

Même si D1 décrit un article revêtu d'un polymère (paragraphe [0001]) et selon les paragraphes [0027]-[0029] de D1, la composition peut comprendre un copolymère poly(éther éther cétone)- poly(éther diphényl éther cétone) (PEEK-PEDEK) et des charges telles que l'oxyde de graphène, du talc ou de la silice, D1 ne suggère pas l'utilisation simultanée d'oxyde de graphène et d'agent épaississant inorganique dérivé d'un silicate, encore moins pour améliorer la stabilité d'une dispersion aqueuse.

En revanche, l'effet technique a été montré seulement pour quelques types de polymères thermoplastique, pas pour n'importe quel polymère thermoplastique insoluble dans l'eau. Ainsi, l'effet technique n'a pas été démontré de manière crédible sur toute l'étendue du domaine revendiqué. Par conséquent, l'objet des revendications 1-18 ne semble pas inventif.

Re Item VIII

Les revendications 1 et 3 ne sont pas claires pour la raison suivante:

La revendication 1 requiert un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau. Or les exemples 1-7 de la demande sont une illustration de seulement trois polymères, à savoir la PEEK, un polyamide et un polyimide. Cela ne justifie pas la revendication de toute une gamme de polymères, c'est à dire un polymère thermoplastique insoluble dans l'eau. Par conséquent, la revendication 1 n'est pas supportée par la description.

Le même raisonnement s'applique à la revendication 3.