

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 septembre 2020 (10.09.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/178050 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

*C09D 1/04* (2006.01) *B05D 5/08* (2006.01)  
*A47J 36/02* (2006.01) *B05D 3/02* (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/054658

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :

21 février 2020 (21.02.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1902124 01 mars 2019 (01.03.2019) FR

(71) Déposant : **SEB S.A.** [FR/FR] ; 112 Chemin du Moulin  
Carron, Campus SEB, 69130 ECULLY (FR).

(72) Inventeurs : **TURGIS, Raphaël** ; 120B impasse des châ-  
taigniers, 74150 MARIGNY SAINT MARCEL (FR). **DU-  
BANCHET, Aurélien** ; 80 impasse des Merisiers, 73100  
GRESY SUR AIX (FR). **RAMBAHINIARISON, Eléo-  
nore** ; 160 avenue des Ris, 73290 LA MOTTE SERVOLEX  
(FR).

(74) Mandataire : **BERRUET, Laure** ; CS 90229, 112 Chemin  
du Moulin Carron, Campus SEB, 69134 ECULLY CEDEX  
(FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),  
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,  
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: HOUSEHOLD ARTICLE HAVING AN ANTI-ADHESIVE SOL-GEL COATING MADE FROM A HYDROPHOBIC IONIC LIQUID

(54) Titre : ARTICLE DOMESTIQUE AVEC REVETEMENT ANTIADHESIF SOL-GEL REALISE A PARTIR D'UN LIQUIDE IONIQUE HYDROPHOBE

(57) Abstract: The present invention relates to a sol-gel coating composition comprising a hydrophobic ionic liquid or a mixture of hydrophobic ionic liquids, for improving the durability of the anti-adhesiveness of the sol-gel coating of a household article.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de revêtement sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes, destinée à améliorer la durabilité de l'antiadhésivité du revêtement sol-gel d'un article domestique.



WO 2020/178050 A1

## ARTICLE DOMESTIQUE AVEC REVETEMENT ANTIADHESIF SOL-GEL REALISE A PARTIR D'UN LIQUIDE IONIQUE HYDROPHOBE

### DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention se rapporte au domaine technique général des revêtements de type sol-gel ayant des propriétés antiadhésives durables à l'usage.

La présente invention se rapporte à un article domestique revêtu d'un revêtement antiadhésif de type sol-gel, celui-ci étant réalisé notamment à partir d'un liquide  
10 ionique hydrophobe, ainsi que le procédé de fabrication de cet article.

### TECHNIQUE ANTERIEURE

Les revêtements sol-gel antiadhésifs connus, formés en multicouches ou monocouche, sont connus pour présenter des déficiences au niveau de la durabilité de l'antiadhésivité du revêtement antiadhésif.

15 Il est également connu d'ajouter un agent lubrifiant de type huile de silicone dans les revêtements de type sol-gel afin d'améliorer leurs propriétés antiadhésives. Cependant, ces huiles siliconées présentent une résistance thermique limitée, et il est toujours observé la baisse des propriétés antiadhésives du revêtement à l'usage.

20 Il est également connu d'ajouter des silanes fluorés ou des polymères dans les revêtements de type sol-gel pour améliorer leurs performances antiadhésives. Cependant la perte de performance se produit tout de même avec l'usage de l'article muni de ce revêtement.

Il est donc devenu nécessaire de proposer des revêtements sol-gel permettant  
25 de palier les inconvénients cités ci-dessus.

### EXPOSE DE L'INVENTION

La demanderesse a mis au point un revêtement antiadhésif sol-gel aux propriétés antiadhésives durables avec l'usage.

La présente invention a donc pour objet une composition de revêtement sol-gel  
30 comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes, destinée à améliorer la durabilité de l'antiadhésivité du revêtement sol-gel d'un article domestique.

L'invention a également pour objet un revêtement sol-gel comprenant au moins une couche de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention.

La présente invention a également pour objet un article comprenant un support revêtu par le revêtement sol-gel selon l'invention.

- 5 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un article mettant en œuvre la composition de revêtement sol-gel selon l'invention.

La présente invention a pour objet l'utilisation d'un liquide ionique hydrophobe ou d'un mélange de liquides ioniques hydrophobes pour augmenter la durabilité de l'antiadhésivité d'un revêtement sol-gel antiadhésif.

- 10 La présente invention a enfin pour objet l'utilisation d'un liquide ionique hydrophobe ou d'un mélange de liquides ioniques hydrophobes pour préparer un revêtement sol-gel antiadhésif.

La présente invention offre l'un des avantages suivants :

- 15 - les revêtements antiadhésifs sol-gel selon l'invention présentent une meilleure durabilité de leur antiadhésivité que les mêmes revêtements réalisés sans liquide ionique, notamment après agressions thermiques ou abrasives qui sont des contraintes courantes de la vie d'un article culinaire ;
- les revêtements antiadhésifs sol-gel selon l'invention sont thermostables jusqu'à au moins 400°C ;
- 20 - les liquides ioniques hydrophobes peuvent être incorporés en très grande quantité dans la composition de revêtement sol-gel selon l'invention, jusqu'à 30% en masse de la masse totale de la composition, sans dégrader la stabilité de la formulation de sol-gel ;
- un autre avantage des liquides ioniques hydrophobes est qu'ils peuvent être
- 25 incorporés à n'importe quelle étape de la réalisation de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention, sans nécessité de traitement spécifique préalable comme par exemple un broyage.

- Tout d'abord, la présente invention a donc pour objet une composition de revêtement sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de
- 30 liquides ioniques hydrophobes, destinée à améliorer la durabilité de l'antiadhésivité du revêtement d'un article domestique, en particulier un article culinaire.

La composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprend un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes.

Les liquides ioniques mis en œuvre selon l'invention sont hydrophobes, c'est-à-dire qu'ils forment deux phases liquides en présence d'eau. Ils ne sont pas hydrophiles, c'est-à-dire qu'ils sont non solubles dans l'eau. Le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention présente de préférence une température de fusion inférieure ou égale à 100°C.

Le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprend un mélange de cations et d'anions conduisant à un mélange hydrophobe. Les mélanges de cations et d'anions conduisant à un mélange hydrophile sont exclus de l'invention.

Le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs anions choisis parmi les bis(perfluoroalkylsulfonyl)imides, bis(perfluoroalkylsulfonyl)amides, alkylbenzenesulfonates, perfluoroalkylbenzenesulfonates, alkylsulfates, arylsulfates, perfluoroalkylsulfates, alkylsulfonates, arylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, perfluoroarylsulfonates, alkylcarboxylates, arylcarboxylates, perfluoroalkylcarboxylates, hexafluorophosphates, alkylphosphates, perfluoroalkylphosphates, alkylphosphinates, perfluoroalkylphosphinates, alkylphosphonates, perfluoroalkylphosphonates et leurs mélanges.

De préférence, le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprend un ou plusieurs anions choisis parmi les bis(trifluoroalkylsulfonyl)imides, les bis(perfluoroalkylsulfonyl)amides, alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylphosphinates, alkylphosphonates, alkylcarboxylates et leurs mélanges.

De préférence, le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprend le bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (NTf2).

Le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs cations choisis parmi ammonium, imidazolium, pyridinium, piperidinium, pyrrolidinium, phosphonium, sulfonium et leurs mélanges.

Plus particulièrement, les cations de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention sont ceux de formules générales Chem 1 à 7 ci-dessous, dans lesquelles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  peuvent être identiques ou différents, et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , un groupe alcényle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , un groupe alcynyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_7$ , un groupe alkylcycloalkyle en  $C_3$  à  $C_{50}$ , ou un groupe (het)aryle étant entendu que lorsque  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  représentent un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , un groupe alcényle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , un groupe alcynyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_7$ , un groupe alkylcycloalkyle en  $C_3$  à  $C_{50}$ , ou un groupe (het)aryle, il peut être envisagé que ces groupes soient substitués par un ou plusieurs des groupes suivants :

- $-S(O)_2NR_{10}(R_{11})$  sulfonamide ou  $-NR_{10}(R_{11})$  amine avec  $R_{10}$  et  $R_{11}$  désignant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
- $-C(O)R_{12}$  cétone ou  $-C(O)ZR_{12}$  avec  $Z$  désignant un atome d'oxygène, un acide carboxylique, un ester ou NH amide/urée et  $R_{12}$  désignant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
- $-C(S)R_{12}$  thiocétone ou  $-C(S)ZR_{12}$  avec  $Z$  désignant un atome d'oxygène ou un NH thioester/thioamide et  $R_{12}$  désignant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
- $-R_{11}-O-R_{12}$  éther,  $-R_{11}-S-R_{12}$  thioéther, avec  $R_{10}$  et  $R_{11}$  désignant indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
- $-OS(O)_2O$  sulfates,  $-S(O)OH$  sulfinates,  $-SR_{12}$  thiol,  $-OS(O)_2OR_{12}$  sulfates,  $-R_{12}S(O)_3$  sulfonates,  $-S(O)OR_{12}$  sulfinates,  $-S(O)_2R_{12}$  sulfone,  $-R_{12}S(O)_2R_{12}$  sulfones,  $-S(O)_2-R_{12}$  sulfoxyde,  $-R_{12}S(O)_2-R_{12}$  sulfoxyde avec  $R_{12}$  désignant un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
- $-OP(O)(OR_{12})_2$ ,  $-R_{12}OP(O)(OR_{12})_2$ , phosphate  $-P(O)(OR_{12})_2$ ,  $-R_{12}P(O)(OR_{12})_2$  phosphonates,  $-R_{12}P(O)OR_{12}$  phosphinates,  $-R_{12}P(O)(R_{12})_2$  oxyde de phosphine,  $-P(R_{12})_3$  phosphine,  $-P(O)(NR_{12})_2$  phosphoramides avec  $R_{12}$  désignant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;

- $-OR_{12}$  avec  $R_{12}$  désignant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{20}$ .

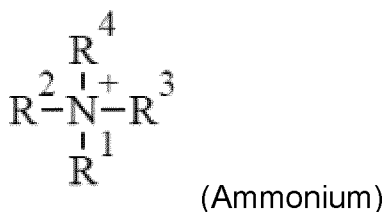
Selon une variante, les groupes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  peuvent être terminés en bout de chaîne, lorsque la chaîne est aliphatique, par un groupe  $-X(OR_{13})_n(OH)_{4-n}$ , avec

5 X étant un atome de silice, d'aluminium, de zirconium ou de titane,  $R_{13}$  étant un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  et n étant un nombre entier compris de 1 à 4.

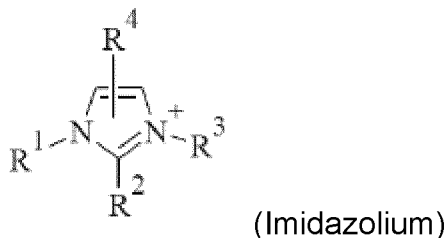
Avantageusement,  $R^1$  et/ou  $R^2$  et/ou  $R^3$  et/ou  $R^4$  sont terminés en bout de chaîne par un alcoxysilane, un aluminate, un zirconate ou un titanate permettant de

10 réaliser des réactions d'hydrolyse/condensation de type sol-gel et ainsi greffer le

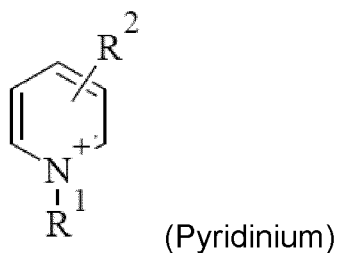
[Chem 1]



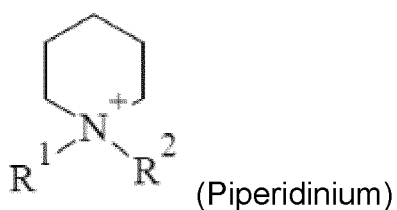
[Chem 2]



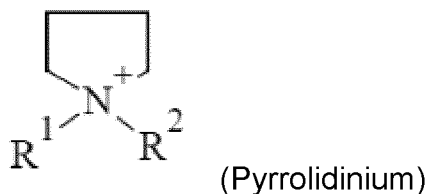
15 [Chem 3]



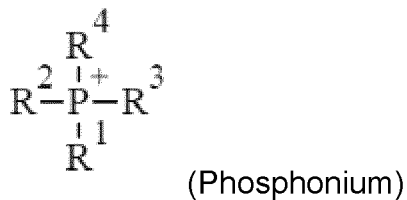
[Chem 4]



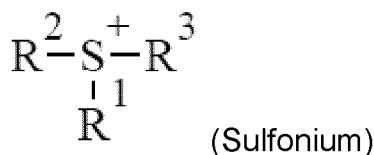
[Chem 5]



[Chem 6]

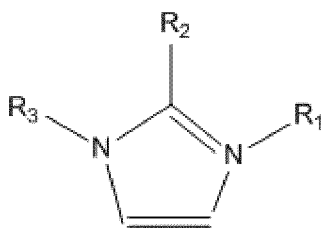


5 [Chem 7]



De préférence, le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs cations imidazolium. En particulier, les cations imidazolium préférés de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention sont ceux de formule générale Chem 8 ci-dessous, dans laquelle  $R_1$  est  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_{13}$ ,  $C_8H_{17}$ ,  $C_{10}H_{21}$  ou  $C_4H_9$ ,  $R_2$  est un atome d'hydrogène ou  $CH_3$ , et  $R_3$  est  $CH_3$  ou  $C_4H_9$ .

[Chem 8]



15

Avantageusement, le cation imidazolium préféré de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention est choisi parmi 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIM), 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM), 1-hexyl-3-méthylimidazolium (HMIM), 1-octyl-3-méthylimidazolium (OMIM), 1-décyl-3-méthylimidazolium (DMIM), 1,3-dibutylimidazolium (BBIM), 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium

20

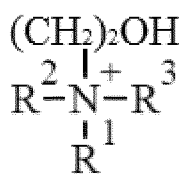
(BMMIM),

1- Butyl-2,3-diméthylimidazolium (BDMIM) et leurs mélanges.

Il est à noter que certaines combinaisons d'anions et de cations peuvent conduire à des liquides ioniques hydrophiles en fonction de la longueur de leur chaîne alkyle, quand ils en possèdent une, comme le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium méthyl sulfate, qui est exclus de la composition selon l'invention.

De préférence, le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs cations ammonium. En particulier, les cations ammonium préférés de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention sont ceux de formule générale Chem 9 ci-dessous dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents, et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, un groupe alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, un groupe alcynyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub>, un groupe alkylcycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>50</sub>, ou un groupe (het)aryle.

[Chem 9]



Avantageusement, le cation ammonium préféré de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention est 2-hydroxyéthyl-triméthylammonium (choline).

De préférence, le liquide ionique hydrophobe de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs cations phosphonium. En particulier, le cation phosphonium préféré de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention est le tetrabutylphosphonium (P(Bu)<sub>4</sub>).

Le liquide ionique mis en œuvre selon l'invention peut être un liquide ionique dicationique et par exemple de formule R<sup>1</sup>-M<sup>1</sup>-(A)<sub>m</sub>-M<sup>2</sup>-R<sup>2</sup> où M<sup>1</sup> et M<sup>2</sup> sont identiques ou différents, et représentent un cation tel que défini ci-dessus, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et tels que défini ci-dessus, A est un groupe espaceur et à la même définition que R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup>, m est un nombre entier compris de 1 à 30.

Le liquide ionique mis en œuvre selon l'invention peut être un liquide ionique polyanionique comme par exemple les alkyldisulfonates, les alkyldiphosphonates, les alkyldicarboxylates ou les poly(styrene sulfonates).

Les expressions "alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>", "alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>", "alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>",  
5 "alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>15</sub>" et "alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>", telles qu'utilisées dans la description de la présente invention, désignent tout groupe hydrocarboné saturé comportant respectivement de 1 à 50, de 1 à 40, de 1 à 20, de 1 à 15 et de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, substitué ou non, en particulier les groupes méthyle, éthyle,  
10 *n*-propyle, *iso*-propyle, *n*-butyle, *iso*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, pentyle et hexyle. Les groupes alkyles peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène.

Le terme "halogène", tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne les atomes de fluor, chlore, brome et iode. De manière avantageuse, il  
15 s'agira du fluor, du brome et du chlore et encore plus avantageusement du fluor ou du chlore.

Les expressions "alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>", "alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>", "alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>", "alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>15</sub>" et "alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>", telles qu'utilisées dans la description, désignent tout groupe hydrocarboné comportant respectivement de  
20 1 à 50, de 1 à 40, de 1 à 20, de 1 à 15 et de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, substitué ou non, et comportant au moins une double liaison, tel qu'un groupe vinyle (éthényle). Les groupes alcényle peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène.

Les expressions "alcynyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>", "alcynyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>", "alcynyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>", "alcynyle en C<sub>1</sub> à C<sub>15</sub>" et "alcynyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>", telles qu'utilisées dans la description de la présente invention, désignent tout groupe hydrocarboné comportant respectivement de 1 à 50, de 1 à 40, de 1 à 20, de 1 à 15 et de 1 à  
25 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, substitué ou non, et comportant au moins une triple liaison, tel qu'un groupe éthyne ou propyne.  
30 Les groupes alcynyles peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène.

L'expression "cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub>", telle qu'utilisée dans la description de la présente invention, désigne une chaîne hydrocarbonée saturée cyclique,

comportant de 3 à 7 atomes de carbone formant le cycle. A titre d'exemple, on peut citer les groupes cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle. De préférence, le groupe cycloalkyle sera un groupe cyclohexyle.

5 L'expression "alkylcycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub>", telle qu'utilisée dans la description de la présente invention, désigne une chaîne hydrocarbonée saturée cyclique, comportant de 3 à 7 atomes de carbone formant le cycle, les atomes non impliqués dans le cycle formant un groupe alkyle, tel que défini ci-dessus, lié à ce cycle. A titre d'exemple, on peut citer le groupe méthylcyclohexyle.

10 Le terme "(het)aryle", tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne un aryle, un aralkyle, un arylcarbonyle ou hétéroaryle.

Le terme "aryle", tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne un ou plusieurs cycles aromatiques ayant de 5 à 10 atomes de carbone, substitué ou non, pouvant être accolés. En particulier, les groupes aryles peuvent être des groupes monocycliques ou bicycliques, comme par exemple le groupe  
15 phényle ou naphthyle. Avantageusement, le groupe aryle est un phényle. Le terme Ph, tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne un groupe phényle.

L'expression "arylalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>" ou "aralkyle", telle qu'utilisée dans la description de la présente invention, désigne tout groupe aryle tel que défini ci-dessus, lié au reste de la molécule par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle en C<sub>1</sub>  
20 à C<sub>6</sub> telle que définie ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer le groupe benzyle. Le terme Bn, tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne un groupe benzyle.

Le terme "arylcarbonyle", tel qu'utilisé dans la description de la présente  
25 invention, désigne tout groupe aryle tel que défini ci-dessus, lié au reste de la molécule par l'intermédiaire d'un groupe carbonyle (CO). Un exemple de groupe arylcarbonyle est le groupe benzoyle. Le terme Bz, tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne un groupe benzoyle.

Le terme "hétéroaryle", tel qu'utilisé dans la description de la présente invention,  
30 désigne un cycle aromatique comprenant de 5 à 10 atomes formant le cycle, substitué ou non. Les atomes formant le cycle comprennent des atomes de carbone et un ou plusieurs hétéroatomes, tels que par exemple des atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène. L'hétéroaryle selon la présente invention peut être

constitué par un ou deux cycles accolés. De préférence, le groupe hétéroaryle sera un groupe indolye, benzothiophényle, benzofuranyle ou benzoimidazolyle. Le terme "alcoxysilane", tel qu'utilisé dans la description de la présente invention, désigne tout groupe  $-\text{SiOR}_{\text{G1}}\text{OR}_{\text{G2}}\text{OR}_{\text{G3}}$ , avec  $\text{R}_{\text{G1}}$ ,  $\text{R}_{\text{G2}}$  et  $\text{R}_{\text{G3}}$  représentant  
 5 indépendamment les uns des autres, un groupe alkyle ou (het)aryle. A titre d'exemple, on peut citer les groupes triméthoxysilane (TMS), triéthoxysilane (TES),

*tert*-butyldiméthylsilane (TBS ou TBDMS) et *tert*-butyldiphénylsilane (TBDPS).

Avantageusement, la composition de revêtement sol-gel selon l'invention  
 10 comprend de 0,1 à 30% de liquide ionique, plus préférentiellement de 0,5 à 20%, encore plus préférentiellement de 1 à 10%. Les pourcentages sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention.

La composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprend au moins un  
 15 précurseur sol-gel choisi parmi les précurseurs sol-gel de type alcoxyolate métallique ou métalloïdique et les précurseurs sol-gel de type polyalcoxyolate métallique ou métalloïdique.

Avantageusement, le précurseur sol-gel est choisi parmi les composés répondant à la formule Chem 10 ou à la formule Chem 11 ou à la formule Chem  
 20 12, dans lesquelles :

- $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^{3'}$  désignent un groupement alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,
- $\text{R}^{2'}$  désigne un groupement alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , ou phényle,
- $n$  est un nombre entier correspondant à la valence maximale des éléments  $\text{M}^1$ ,  $\text{M}^2$  ou  $\text{M}^3$ ,
- 25 -  $\text{M}^1$ ,  $\text{M}^2$  ou  $\text{M}^3$  désignent un élément choisi parmi Si, B, Zr, Ti, Al, V.

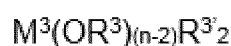
[Chem 10]



[Chem 11]



30 [Chem 12]



A titre de précurseur sol-gel de type alcoxyolate métallique ou métalloïdique ou de précurseur sol-gel de type polyalcoxyolate métallique ou métalloïdique utilisable dans la composition de revêtement sol-gel selon l'invention, on peut citer entre autres les aluminates, les titanates, les zirconates, les vanadates, les borates, les polyalcoxysilanes et leurs mélanges.

De préférence, le précurseur sol-gel comprend un polyalcoxysilane.

Le précurseur sol-gel est avantageusement choisi parmi le méthyltriméthoxysilane (MTMS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le méthyltriéthoxysilane (MTES) et le diméthyldiméthoxysilane ou leurs mélanges.

De préférence, le précurseur sol-gel comprend le tétraéthoxysilane (TEOS) et/ou le méthyltriéthoxysilane (MTES).

Avantageusement, la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre en outre un oxyde colloïdal, de préférence un oxyde métallique ou métalloïdique. De préférence, l'oxyde métallique ou métalloïdique est choisi parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de zirconium et leurs mélanges.

Avantageusement, la composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprend au moins un précurseur sol-gel tel que décrit ci-dessus et au moins 2% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'au moins un oxyde colloïdal tel que décrit ci-dessus, dispersé dans ladite composition.

La composition de revêtement sol-gel selon l'invention est destinée à rendre antiadhésif ou antiadhérent le revêtement d'un article domestique, avec des propriétés et performances améliorées. Ainsi la composition de revêtement sol-gel selon l'invention permet de réaliser un revêtement sol-gel antiadhésif dont les propriétés d'antiadhésivité présentent une durabilité améliorée avec l'usage de l'article.

Avantageusement, la composition de revêtement sol-gel selon l'invention est obtenue par hydrolyse du précurseur sol-gel en ajoutant de l'eau et un catalyseur, de préférence un catalyseur acide, puis par réaction de condensation conduisant à l'obtention d'une composition de revêtement sol-gel.

Avantageusement, la composition de revêtement sol-gel selon l'invention se présente à l'état liquide ou semi-liquide.

La composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre un catalyseur acide comme par exemple l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique ou leurs mélanges.

La composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut en outre comprendre  
5 au moins une charge pigmentaire, notamment choisie parmi le mica enrobé ou non, le dioxyde de titane, les oxydes mixtes de cuivre-chrome-manganèse, les alumino-silicates, les oxydes de fer, le noir de carbone, le rouge de pérylène, les paillettes métalliques et notamment les paillettes d'aluminium, les pigments, les colorants organiques thermochromes ou leurs mélanges. Cette charge  
10 pigmentaire a pour principal effet d'apporter de la couleur, et en outre d'améliorer la diffusion de la chaleur, d'améliorer la dureté et la durabilité du revêtement et d'avoir des propriétés lubrifiantes.

L'invention a également pour objet un revêtement sol-gel mettant en œuvre la composition de revêtement sol-gel selon l'invention décrite ci-dessus.

15 Ce revêtement peut être réalisé à partir de la mise en œuvre de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention.

Le revêtement sol-gel antiadhésif de l'article selon l'invention peut également être réalisé à partir de la mise en œuvre d'une composition de revêtement sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques  
20 hydrophobes, destinée à rendre antiadhésif le revêtement sol-gel d'un article domestique.

Tout ce qui a été dit ci-avant concernant les liquides ioniques pour la composition de revêtement sol-gel selon l'invention s'applique pareillement pour le revêtement.

25 Le revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre au moins une couche de la composition de revêtement sol-gel telle que décrite ci-avant.

Par revêtement sol-gel, il est entendu au sens de la présente invention, un revêtement synthétisé par voie sol-gel. Le revêtement ainsi obtenu peut être soit organo-minéral, soit entièrement minéral.

30 Par voie sol-gel, il est entendu au sens de la présente invention, le principe de synthèse comprenant la transformation d'une solution à base de précurseurs en phase liquide en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) à basse température.

Avantageusement, la solution à base de précurseurs en phase liquide comprend des précurseurs sol-gel de type alcoxyolate métallique ou métalloïdique et/ou des précurseurs sol-gel de type polyalcoxyolate métallique ou métalloïdique. De préférence, il s'agit de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention.

- 5 Tout ce qui a été dit ci-avant concernant les précurseurs sol-gel pour la composition de revêtement sol-gel selon l'invention s'applique pareillement pour le revêtement.

Le revêtement sol-gel antiadhésif selon l'invention peut être un revêtement organo-minéral ou un revêtement entièrement minéral.

- 10 Par revêtement organo-minéral, on entend au sens de la présente invention, un revêtement dont le réseau est essentiellement inorganique, mais qui comporte des groupements organiques, notamment en raison des précurseurs utilisés et de la température de cuisson du revêtement ou en raison de l'incorporation de charges organiques.

- 15 Par revêtement entièrement minéral, on entend au sens de la présente invention, un revêtement à base d'un matériau entièrement inorganique, exempt de tout groupement organique. Un tel revêtement peut être obtenu par voie sol-gel avec une température de cuisson d'au moins 400°C, ou à partir de précurseurs de type alcoxyolate métallique ou métalloïdique et/ou de précurseurs de type  
20 polyalcoxyolate métallique ou métalloïdique dépourvus de groupements organiques avec une température de cuisson qui peut être inférieure à 400°C.

- Avantageusement, le revêtement sol-gel antiadhésif de l'article selon l'invention comprend un matériau sol-gel comprenant une matrice d'au moins un alcoxyolate métallique ou métalloïdique ou d'au moins un polyalcoxyolate métallique ou  
25 métalloïdique et au moins 2% en poids par rapport au poids total du revêtement d'au moins un oxyde colloïdal, de préférence un oxyde métallique ou métalloïdique, dispersé dans ladite matrice.

- Le revêtement sol-gel antiadhésif selon l'invention peut être disposé sur un support soit en une couche unique soit en plusieurs couches superposées les  
30 unes sur les autres.

Il est envisagé que le matériau sol-gel cité ci-dessus soit présent soit dans la couche d'accroche, soit dans la couche de décor soit dans la couche de finition, soit dans les 3 couches, soit dans 2 couches sur les 3.

Il est préférable que ces différentes couches (donc leurs matériaux sol-gel respectifs) soient compatibles entre elles. Mais il n'est pas indispensable que les matériaux sol-gel soient identiques dans toutes les couches.

5 Le revêtement sol-gel antiadhésif de l'article selon l'invention peut se présenter sous forme d'un film continu ou discontinu, en particulier s'il comprend un décor. De préférence également le décor est appliqué par sérigraphie ou tampographie. En particulier, le décor peut être appliqué selon le procédé décrit dans le brevet français FR2576253.

10 De préférence, le revêtement sol-gel selon l'invention peut comprendre au moins une couche continue de la composition de revêtement sol-gel telle que décrite ci-avant. Il peut être également envisagé que le revêtement sol-gel selon l'invention comprenne au moins une couche discontinue de la composition de revêtement sol-gel telle que décrite ci-avant.

15 Avantageusement, le revêtement sol-gel selon l'invention se présente à l'état solide.

La présente invention a également pour objet un article comprenant un support revêtu par le revêtement sol-gel selon l'invention.

20 La présente invention a également pour objet un article comprenant un support revêtu par le revêtement sol-gel selon l'invention après mise en œuvre de la composition de revêtement sol-gel selon l'invention. Après traitement thermique, le revêtement sol-gel selon l'invention adhère au support de l'article pour former un article comprenant un support revêtu par un revêtement sol-gel.

Avantageusement, l'article selon l'invention est un article domestique, en particulier un article culinaire.

25 Par article domestique, on entend au sens de la présente invention un objet destiné à assurer les besoins domestiques de la vie courante, en particulier un article destiné à recevoir un traitement thermique ou destiné à produire de la chaleur. En particulier, il peut s'agir d'un article culinaire ou d'un article électroménager.

30 Par destiné à recevoir un traitement thermique, on entend au sens de la présente invention un objet qui sera chauffé par un système extérieur de chauffage, en particulier un article culinaire tel que des poêles, des casseroles, des sauteuses, des woks, des faitouts, des marmites, des braisières, des daubières, des grilles

de barbecues, des moules à pâtisserie, des caquelons et qui est apte à transmettre l'énergie calorifique apportée par ce système extérieur de chauffage à un matériau ou aliment au contact dudit objet.

La présente invention a donc également pour objet un article culinaire  
5 comprenant un support revêtu par le revêtement sol-gel antiadhésif selon l'invention.

En particulier, l'article culinaire selon l'invention comprend un support qui présente une face intérieure destinée à recevoir des aliments et une face  
10 extérieure destinée à être disposée vers une source de chaleur, et un revêtement sol-gel selon l'invention disposé sur au moins l'une des deux faces du support.

Le revêtement sol-gel antiadhésif selon l'invention peut être utilisé pour revêtir la face intérieure du support d'un article culinaire, mais également à titre de :

- revêtement de plaques, grilles ou cuves de barbecue ;
- 15 - revêtement d'équipement de cuisson électrique (crêpières, gaufriers, grills de table, raclettes, fondues, cuiseurs à riz, confituriers, cuves de machines à pain, cuves de "blender" et pales de mélanges de ces équipements) ;
- revêtement de parois de fours ménagers (fours électriques, à gaz, à micro-ondes, vapeur) ;
- 20 - revêtement d'ustensiles de cuisine (spatules, louches, fourchettes, cuillères) ;
- revêtement de manches ou de boutons d'articles culinaires.

Par destiné à produire de la chaleur, on entend au sens de la présente invention un objet chauffant possédant son propre système de chauffage, en particulier un  
25 article électroménager, tel que des fers à repasser, des lisseurs à cheveux, des centrales vapeur ou des appareils électriques destinés à cuisiner comme un saucier.

Généralement, une partie du support de l'article est revêtue par le revêtement sol-gel selon l'invention, mais il peut être envisagé que la totalité du support de  
30 l'article soit revêtue.

D'une manière avantageuse, le support peut être en matériau métallique, en verre, en céramique, en terre cuite ou en plastique.

De préférence, le support peut être métallique et peut être en aluminium ou alliage d'aluminium, anodisé ou non, éventuellement poli, brossé, sablé ou microbillé, ou en acier éventuellement poli, brossé, sablé ou microbillé, ou en acier inoxydable éventuellement poli, brossé, sablé ou microbillé, ou en fonte d'acier, d'aluminium ou de fer, ou en cuivre éventuellement martelé ou poli.

De préférence, le support peut être métallique et peut comprendre une alternance de couches en métal et/ou en alliage métallique, ou est une calotte d'aluminium de fonderie, d'aluminium ou d'alliages d'aluminium doublée d'un fond extérieur en acier inoxydable.

10 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un article selon l'invention comprenant les étapes successives suivantes :

(i) disposer d'un support ;

(ii) appliquer sur le support au moins une composition de revêtement sol-gel selon l'invention comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de  
15 liquides ioniques hydrophobes ;

(iii) appliquer un traitement thermique à une température de 50 à 500°C ;

(iv) obtenir un article dont le support est revêtu d'un revêtement sol-gel.

La mise en œuvre de ce procédé permet d'obtenir un article dont le support est revêtu d'un revêtement sol-gel antiadhésif selon l'invention.

20 Le support mis en œuvre à l'étape (i) et (ii) est celui décrit ci-avant.

De manière avantageuse, le procédé selon l'invention pourra comprendre en outre, préalablement à l'étape (i) une étape de traitement de surface de la face du support destinée à être revêtue. Ce traitement de surface peut consister en un traitement chimique (décapage chimique notamment) ou mécanique (sablage, brossage, émerisage, grenaillage par exemple) ou encore physique (notamment  
25 par voie plasma), afin de créer une rugosité qui sera favorable à l'adhérence de la couche de revêtement sol-gel. Le traitement de surface peut en outre être avantageusement précédé d'une opération de dégraissage destinée à nettoyer la surface.

30 Avantageusement, le support est éventuellement nettoyé et chauffé avant application de la composition selon l'étape (ii). La température de chauffage peut être comprise entre 40 et 80°C, ce préchauffage évite les coulures lors de l'application.

L'étape (ii) du procédé selon l'invention peut être répétée plusieurs fois afin de déposer plusieurs couches de composition selon l'invention, identiques ou différentes.

Il est également envisagé avant l'étape (ii) de déposer sur le support une composition de revêtement sol-gel ne comprenant pas de liquides ioniques, puis éventuellement une couche de décor, puis de procéder à l'étape (ii).

Selon une première variante, l'étape (ii) du procédé selon l'invention peut avoir lieu selon les sous-étapes suivantes :

- préparer une composition aqueuse (A) comprenant au moins un oxyde colloïdal, de préférence un oxyde métallique ou métalloïdique ;
  - préparer une solution (B), de préférence acide, comprenant un catalyseur, de préférence un catalyseur acide, et au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les précurseurs sol-gel de type alcoxylate métallique ou métalloïdique et les précurseurs sol-gel de type polyalcoxylate métallique ou métalloïdique ;
  - mélanger la solution (B) avec la composition aqueuse (A) pour obtenir une composition de revêtement sol-gel ;
  - appliquer sur le support la composition de revêtement sol-gel obtenue ;
- caractérisée en ce qu'un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes est ajouté à la composition aqueuse (A) et/ou à la solution (B) lors de leur préparation respective.

De manière optionnelle, dans cette première variante, la composition aqueuse (A) et/ou la solution (B) peut comprendre en outre au moins une huile de silicone et/ou un solvant comprenant au moins un alcool. La présence éventuelle d'un solvant comprenant au moins un alcool permet d'améliorer la compatibilité de la composition aqueuse (A) avec la solution (B).

Dans cette première variante de l'étape (ii) du procédé selon l'invention, après la préparation de la composition aqueuse (A) et celle de la solution (B), ces deux compositions sont mélangées ensemble, pour former une composition de revêtement sol-gel (A+B). Les quantités respectives de chacune des compositions (A) et (B) sont préférablement ajustées afin que la quantité de silice colloïdale dans la composition de revêtement sol-gel représente 2 à 30%, pourcentage en masse par rapport à la masse de l'extrait sec total.

Selon une deuxième variante, l'étape (ii) du procédé selon l'invention peut avoir lieu selon les sous-étapes suivantes :

- préparer sous agitation une composition de revêtement sol-gel comprenant de l'eau, au moins un oxyde colloïdal, de préférence un oxyde métallique ou métalloïdique, un catalyseur, de préférence un catalyseur acide, un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes, et au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les précurseurs sol-gel de type alcoxylate métallique ou métalloïdique et les précurseurs de type polyalcoxylate métallique ou métalloïdique, le précurseur sol-gel étant introduit dans la composition de revêtement sol-gel après l'introduction du catalyseur ;
- appliquer sur le support la composition de revêtement sol-gel obtenue.

De manière optionnelle, dans cette deuxième variante, la composition de revêtement sol-gel peut comprendre en outre au moins une huile de silicone et/ou un solvant comprenant au moins un alcool. La présence éventuelle d'un solvant comprenant au moins un alcool permet d'améliorer la compatibilité du précurseur sol-gel avec la composition de revêtement sol-gel.

Dans cette deuxième variante de l'étape (ii) du procédé selon l'invention, les quantités respectives de chaque composé de la composition de revêtement sol-gel sont préférablement ajustées afin que la quantité de silice colloïdale dans la composition de revêtement sol-gel représente 2 à 30%, pourcentage en masse par rapport à la masse de l'extrait sec total.

Dans l'une quelconque de ces deux variantes de l'étape (ii) du procédé selon l'invention, lorsqu'il est utilisé un solvant, un solvant alcoolique oxygéné ou un éther-alcool est préféré.

Dans l'une quelconque de ces deux variantes de l'étape (ii) du procédé selon l'invention, le catalyseur acide est choisi de préférence parmi les acides organiques tels que par exemple l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide chlorhydrique ou encore l'acide tartrique ou leurs mélanges. Les catalyseurs acides préférés selon l'invention sont l'acide acétique et l'acide formique.

Dans l'une quelconque de ces deux variantes de l'étape (ii) du procédé selon l'invention, la composition de revêtement sol-gel selon l'invention peut être appliquée sur le support par pulvérisation, nébulisation sous forme de

gouttelettes, ou par tout autre mode d'application, tel qu'au trempé, au tampon, au pinceau, au rouleau, par jet d'encre, par rideau, par enduction centrifuge ou par sérigraphie. Cependant, la pulvérisation, par exemple au moyen d'un pistolet, présente l'avantage de former une couche homogène et continue, qui, après  
5 cuisson, forme un revêtement continu, d'épaisseur régulière et étanche.

L'application sur le support, à l'étape (ii) du procédé selon l'invention, peut avoir lieu par sérigraphie, au rouleau, par jet d'encre, par pulvérisation ou par rideau. Après l'étape (ii), il est obtenu un article dont le support est revêtu par la composition de revêtement sol-gel selon l'invention.

10 L'étape (iii) du procédé selon l'invention est une étape de traitement thermique qui peut avoir lieu à une température comprise de 50 à 500°C, en particulier à une température comprise de 210 à 300°C, plus particulièrement à une température comprise de 220 à 280°C, de préférence à 250°C.

Il peut être envisagé une étape de séchage entre les étapes (ii) et (iii), qui n'est  
15 pas une étape de traitement thermique et qui est différente des conditions de l'étape (iii). Tout moyen de séchage peut être envisagé, séchage en étuve, séchage par rayonnement ultra-violet ou infra rouge, séchage plasma, un séchage à l'air libre ou une combinaison de ces moyens de séchage.

Cette étape facultative de séchage peut permettre aux solvants de s'évaporer et  
20 d'éviter les contraintes liées à la densification/cuisson du revêtement.

Après l'étape (iii), il est obtenu un article dont le support est revêtu par le revêtement sol-gel selon l'invention.

L'épaisseur du revêtement après mise en œuvre du procédé selon l'invention peut être comprise entre 10 et 80 µm, en particulier comprise entre 12 et 55 µm,  
25 de préférence comprise entre 15 et 45 µm.

L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un liquide ionique hydrophobe ou d'un mélange de liquides ioniques hydrophobes pour augmenter la durabilité de l'antiadhésivité d'un revêtement sol-gel antiadhésif.

L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un liquide ionique hydrophobe  
30 ou d'un mélange de liquides ioniques hydrophobes pour préparer un revêtement sol-gel antiadhésif.

## DESCRIPTION DES FIGURES

[Fig 1] illustre le passage sous un filet d'eau froide d'un récipient pendant le test au lait carbonisé.

## EXEMPLES

### PRODUITS

- 5 - **Précurseur sol-gel** : méthyltriéthoxysilane (MTES) ;
- **Oxyde colloïdal** :
- silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 30% de silice ;
  - silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 40% de silice ;
- **Solvants** :
- 10 • isopropanol ;
- butylglycol ;
- **Acide** :
- acide formique ;
  - acide acétique ;
- 15 - **Eau** : eau distillée ;
- **Liquide ionique hydrophobe** :
- 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (nommé BMIM NTf2) dont le cation est le 1-butyl-3-methylimidazolium et l'anion est le bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ;
- 20 • tetrabutylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (nommé [P(Bu)<sub>4</sub>] NTf2) dont le cation est tetrabutylphosphonium et l'anion est bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ;
- 2-hydroxyethyl-trimethylammonium dodecylbenzenesulfonate (nommé choline dodecylbenzenesulfonate) dont le cation est 2-hydroxyethyl-trimethylammonium et l'anion est le dodecylbenzenesulfonate ;
- 25 • 2-hydroxyethyl-trimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (nommé choline NTf2) dont le cation est 2-hydroxyethyl-trimethylammonium et l'anion est bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ;
- **Charge** : alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
- 30 - **Huile de silicone** : huile silicone méthylée non réactive ;
- **Pigment** :
- dioxyde de titane ;

- paillettes nacrées ;
- **Support** : aluminium sablé.

Exemple 1 : support revêtu d'un revêtement selon l'invention comprenant une couche unique sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe

- 5 Une composition de revêtement sol-gel selon l'invention a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 1 suivant.

[Tableau 1]

| Composés                     | Quantités en g |
|------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b> |                |
| Silice colloïdale à 30%      | 27,5           |
| Eau distillée                | 5              |
| Isopropanol                  | 3              |
| Huile de silicone            | 1              |
| TiO <sub>2</sub>             | 12             |
| Alumine                      | 14             |
| BMIM NTf <sub>2</sub>        | 2              |
| <b>Solution acide B</b>      |                |
| MTES                         | 35,1           |
| Acide formique               | 0,4            |
| <b>TOTAL</b>                 | 100            |

- Pour réaliser cette composition, la silice colloïdale, l'eau, l'isopropanol, l'huile de silicone, le dioxyde de titane, l'alumine et le liquide ionique ont été mélangés dans un malaxeur à mouvement planétaire pour obtenir la composition aqueuse A. Celle-ci était liquide et homogène. De manière séparée, le précurseur sol-gel et l'acide ont été mélangés pour obtenir la solution acide B.
- 10

- Les solutions A et B ont ensuite été mélangées dans un mixeur à haute vitesse pendant 3 heures, pour permettre les réactions d'hydrolyse et condensation du précurseur sol-gel. Ces réactions commencent dès la mise en contact des solutions A et B. Puis, la composition de revêtement sol-gel ainsi obtenue a été laissée à maturer pendant 12 heures.
- 15

- La composition de revêtement sol-gel a été filtrée sur une grille en inox dont le passant est de 40 µm, avant d'être déposée sur un support en aluminium sablé par pulvérisation pneumatique. La composition de revêtement a été déposée en une seule couche d'épaisseur comprise entre 5 et 40 µm puis séchée à 60°C pendant 1 minute.
- 20

Enfin, le support revêtu de la composition de revêtement sol-gel a été traité thermiquement à 250°C pendant 30 minutes.

Un support muni d'un revêtement selon l'invention a été obtenu.

Exemple 2 : support revêtu d'un revêtement selon l'invention comprenant une couche sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe et une couche de finition sans liquide ionique

- 5 Dans cet exemple, il a été réalisé un revêtement comprenant une première couche sol-gel déposée sur un support en aluminium, dont la composition est identique à celle du tableau 1 de l'exemple 1 à l'exception du liquide ionique qui est la choline NTf<sub>2</sub>, et comprenant une deuxième couche de finition déposée sur la première couche.
- 10 La composition de la couche de finition a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 2 suivant.

[Tableau 2]

| Composés                     | Quantités en g |
|------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b> |                |
| Silice colloïdale à 40%      | 31             |
| Eau distillée                | 8,5            |
| Acide acétique               | 1,6            |
| Isopropanol                  | 4              |
| Huile de silicone            | 1              |
| <b>Solution acide B</b>      |                |
| MTES                         | 40,5           |
| Butylglycol                  | 12,9           |
| Paillettes nacrées           | 0,5            |
| <b>TOTAL</b>                 | 100            |

- Le procédé de réalisation est identique à celui de l'exemple 1, la couche de finition étant déposée sur la première couche juste avant le traitement thermique à 250°C pendant 30 minutes.
- 15

Un support muni d'un revêtement selon l'invention a été obtenu.

Exemple 3 : support revêtu d'un revêtement selon l'invention comprenant une couche sol-gel sans liquide ionique et une couche de finition comprenant un liquide ionique hydrophobe

- 20 Dans cet exemple, il a été réalisé un revêtement comprenant une première couche sol-gel sans liquide ionique déposée sur un support en aluminium et comprenant une deuxième couche comprenant un liquide ionique déposée sur la première couche.

- La composition de la première couche sol-gel sans liquide ionique du revêtement a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 3 suivant.
- 25

[Tableau 3]

| Composés                     | Quantités en g |
|------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b> |                |
| Silice colloïdale à 30%      | 27,5           |
| Eau distillée                | 7              |
| Isopropanol                  | 3              |
| Huile de silicone            | 1              |
| TiO <sub>2</sub>             | 12             |
| Alumine                      | 14             |
| <b>Solution acide B</b>      |                |
| MTES                         | 35,1           |
| Acide formique               | 0,4            |
| <b>TOTAL</b>                 | 100            |

La composition de la deuxième couche, dite couche de finition, avec liquide ionique du revêtement a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 4 suivant.

5 [Tableau 4]

| Composés                               | Quantités en g |
|----------------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b>           |                |
| Silice colloïdale à 40%                | 27,9           |
| Eau distillée                          | 7,2            |
| Acide acétique                         | 1,3            |
| Isopropanol                            | 2,8            |
| Huile de silicone                      | 0,8            |
| [P(Bu) <sub>4</sub> ] NTf <sub>2</sub> | 10             |
| <b>Solution acide B</b>                |                |
| MTES                                   | 36,8           |
| Butylglycol                            | 13             |
| Paillettes nacrées                     | 0,2            |
| <b>TOTAL</b>                           | 100            |

Le procédé de réalisation est identique à celui de l'exemple 1, la couche de finition étant déposée sur la première couche juste avant le traitement thermique à 250°C pendant 30 minutes.

Un support muni d'un revêtement selon l'invention a été obtenu.

- 10 Exemple 4 : support revêtu d'un revêtement selon l'invention comprenant une couche sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe et une couche de finition comprenant un liquide ionique hydrophobe

- Dans cet exemple, il a été réalisé un revêtement comprenant une première couche sol-gel comprenant un liquide ionique déposée sur un support en aluminium et comprenant une deuxième couche de finition déposée sur la
- 15 première couche comprenant également un liquide ionique.

La composition de la première couche sol-gel avec liquide ionique du revêtement a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 5 suivant.

[Tableau 5]

| Composés                        | Quantités en g |
|---------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b>    |                |
| Silice colloïdale à 30%         | 27,5           |
| Eau distillée                   | 5              |
| Isopropanol                     | 3              |
| Huile de silicone               | 1              |
| TiO <sub>2</sub>                | 12             |
| Alumine                         | 14             |
| Choline dodecylbenzenesulfonate | 2              |
| <b>Solution acide B</b>         |                |
| MTES                            | 35,1           |
| Acide formique                  | 0,4            |
| <b>TOTAL</b>                    | 100            |

La composition de la couche de finition avec liquide ionique du revêtement a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 6 suivant.

[Tableau 6]

| Composés                        | Quantités en g |
|---------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b>    |                |
| Silice colloïdale à 40%         | 27,8           |
| Eau distillée                   | 7,3            |
| Acide acétique                  | 1,3            |
| Isopropanol                     | 2,8            |
| Huile de silicone               | 0,8            |
| Choline dodecylbenzenesulfonate | 10             |
| <b>Solution acide B</b>         |                |
| MTES                            | 36,8           |
| Butylglycol                     | 13             |
| Paillettes nacrées              | 0,2            |
| <b>TOTAL</b>                    | 100            |

Le procédé de réalisation est identique à celui de l'exemple 1, la couche de finition étant déposée sur la première couche juste avant le traitement thermique à 250°C pendant 30 minutes.

- 10 Un support muni d'un revêtement selon l'invention a été obtenu.

Exemple comparatif 1 : support revêtu d'une couche unique de revêtement sol-gel sans liquide ionique hydrophobe

Un exemple comparatif a été réalisé selon le même procédé de réalisation que celui de l'exemple 1. Une composition de revêtement sol-gel sans liquide ionique a été réalisée selon les proportions décrites dans le tableau 7 suivant.

[Tableau 7]

| Composés                     | Quantités en g |
|------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b> |                |
| Silice colloïdale à 30%      | 27,5           |
| Eau distillée                | 7              |
| Isopropanol                  | 3              |
| Huile de silicone            | 1              |
| TiO <sub>2</sub>             | 12             |
| Alumine                      | 14             |
| <b>Solution acide B</b>      |                |
| MTES                         | 35,1           |
| Acide formique               | 0,4            |
| <b>TOTAL</b>                 | 100            |

Un support muni d'un revêtement servant d'exemple comparatif a été obtenu.

Exemple comparatif 2 : support revêtu d'une couche de revêtement sol-gel sans liquide ionique et une couche de finition sans liquide ionique

- 5 Dans cet exemple comparatif, il a été réalisé un revêtement comprenant une première couche sol-gel déposée sur un support en aluminium, dont la composition est identique à celle du tableau 7 de l'exemple comparatif 1, et comprenant une deuxième couche sol-gel, dite couche de finition, déposée sur la première couche. La composition de la couche de finition a été réalisée selon
- 10 les proportions décrites dans le tableau 8 suivant.

[Tableau 8]

| Composés                     | Quantités en g |
|------------------------------|----------------|
| <b>Composition aqueuse A</b> |                |
| Silice colloïdale à 40%      | 31             |
| Eau distillée                | 8,5            |
| Acide acétique               | 1,6            |
| Isopropanol                  | 4              |
| Huile de silicone            | 1              |
| <b>Solution acide B</b>      |                |
| MTES                         | 40,5           |
| Butylglycol                  | 12,9           |
| Paillettes nacrées           | 0,5            |
| <b>TOTAL</b>                 | 100            |

Un support muni d'un revêtement servant d'exemple comparatif a été obtenu.

### TESTS

- Les propriétés des différents revêtements selon l'invention obtenus aux
- 15 exemples 1 à 4 et des revêtements obtenus aux exemples comparatifs 5 et 6 ont

été testés pour leur antiadhésivité à la suite à d'une abrasion ou d'un traitement thermique.

Les évaluations ont été réalisées pour des épaisseurs de revêtement de  $40\text{ }\mu\text{m} \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ .

5 Evaluation de la durabilité de l'antiadhésivité après traitement abrasif ou thermique

Dans ce test, il est combiné un test d'antiadhésivité du type « test au lait carbonisé » avec un test de résistance à l'abrasion ou un traitement thermique.

10 Le test au lait carbonisé est réalisé en cuisant du lait à la puissance de 2kW dans un récipient dont le revêtement est à évaluer, jusqu'à obtenir la carbonisation du lait avec émission de fumée. Celui-ci devient brun. Puis le récipient est passé sous le filet d'eau froide d'un robinet de cuisine dont la pression est de 3,5 à 4,5 bars, pendant 15 secondes (voir Fig 1).

15 Par ce test au lait carbonisé, la perte d'antiadhésivité du revêtement est évaluée en fonction du nettoyage plus ou moins facile du lait carbonisé. La cotation est la suivante :

- 100 points : signifie que la pellicule de lait carbonisé est éliminée complètement par simple application d'un jet d'eau du robinet de cuisine ; le lait carbonisé se détache et glisse du récipient sous la pression du jet d'eau sans aide extérieure ;

20 - 50 points : signifie qu'il faut s'aider d'une éponge pour décoller complètement la pellicule carbonisée ;

- 25 points : signifie qu'il faut laisser tremper pendant 15 minutes et éventuellement forcer le départ en passant une éponge humide pour éliminer  
25 complètement la pellicule ;

- 0 point : signifie qu'à l'issue du processus précédent, tout ou partie de la pellicule de lait carbonisée reste adhérente.

Préalablement au test au lait carbonisé, il a été réalisé selon les cas un traitement thermique ou un test d'abrasion sur le revêtement à évaluer :

30 - traitement thermique : le récipient dont le revêtement est à évaluer est chauffé dans un four à 350°C pendant 20 heures, puis il est sorti du four et laissé à refroidir avant de passer au test au lait carbonisé ;

- test d'abrasion : un tampon abrasif de type SCOTCH BRITE® vert de taille 70

mm x 35 mm est appliqué et déplacé sur la surface du revêtement à évaluer avec une force de 2 kg appliquée sur le bras articulé. Après 100 passages successifs du tampon abrasif, le test au lait carbonisé est réalisé.

Les résultats des tests sont présentés dans le tableau 9 ci-dessous.

5 [Tableau 9]

| <b>Revêtement</b>    | <b>Test au lait seul</b> | <b>Avec traitement thermique</b> | <b>Avec abrasion</b> |
|----------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------|
| Exemple 1            | 100 points               | 0 point                          | 25 points            |
| Exemple 2            | 100 points               | 0 point                          | 25 points            |
| Exemple 3            | 100 points               | 0 point                          | 50 points            |
| Exemple 4            | 100 points               | 50 points                        | 50 points            |
| Exemple comparatif 1 | 100 points               | 0 point                          | 0 point              |
| Exemple comparatif 2 | 100 points               | 0 point                          | 0 point              |

L'adjonction de liquide ionique hydrophobe au revêtement sol-gel augmente les propriétés de durabilité de son antiadhésivité après abrasion, l'adjonction ayant lieu indifféremment dans la ou les couches du revêtement (exemples 1 à 4).

10 L'adjonction de liquide ionique hydrophobe dans les deux couches d'un revêtement sol-gel augmente ses propriétés de durabilité de son antiadhésivité après un traitement thermique à 350°C (exemple 4).

Sans liquide ionique hydrophobe dans le revêtement, après contrainte thermique ou abrasive le lait carbonisé adhère au revêtement et aucun point ne peut être attribué selon la cotation du test (exemples comparatifs 1 et 2).

## REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement sol-gel comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes, destinée à améliorer la durabilité de l'antiadhésivité du revêtement sol-gel d'un article domestique.
2. Composition selon la revendication 1, destinée à améliorer la durabilité de l'antiadhésivité du revêtement d'un article culinaire.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liquide ionique hydrophobe comprend un ou plusieurs anions choisis parmi les bis(perfluoroalkylsulfonyl)imides, bis(perfluoroalkylsulfonyl)amides, alkylbenzenesulfonates, perfluoroalkylbenzenesulfonates, alkylsulfates, arylsulfates, perfluoroalkylsulfates, alkylsulfonates, arylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, perfluoroarylsulfonates, alkylcarboxylates, arylcarboxylates, perfluoroalkylcarboxylates, hexafluorophosphates, alkylphosphates, perfluoroalkylphosphates, alkylphosphinates, perfluoroalkylphosphinates, alkylphosphonates, perfluoroalkylphosphonates et leurs mélanges.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liquide ionique hydrophobe comprend un ou plusieurs cations choisis parmi ammonium, imidazolium, pyridinium, piperidinium, pyrrolidinium, phosphonium, sulfonium et leurs mélanges.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les précurseurs sol-gel de type alcoxylate métallique ou métalloïdique et les précurseurs sol-gel de type polyalcoxylate métallique ou métalloïdique.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le précurseur sol-gel comprend un polyalcoxysilane.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que le précurseur sol-gel comprend le tétraéthoxysilane (TEOS) et/ou le méthyltriéthoxysilane (MTES).
- 5 8. Revêtement sol-gel comprenant au moins une couche de la composition de revêtement sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
9. Revêtement selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche de composition de revêtement sol-gel est continue.
- 10 10. Article comprenant un support revêtu par le revêtement sol-gel selon l'une quelconque des revendications 8 et 9.
11. Article selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un article  
15 domestique, en particulier un article culinaire.
12. Procédé de fabrication d'un article selon l'une quelconque des revendications 10 et 11 comprenant les étapes successives suivantes :
- (i) disposer d'un support ;
- 20 (ii) appliquer sur le support au moins une composition de revêtement sol-gel selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant un liquide ionique hydrophobe ou un mélange de liquides ioniques hydrophobes ;
- (iii) appliquer un traitement thermique à une température comprise de 50 à 500°C ;
- 25 (iv) obtenir un article dont le support est revêtu d'un revêtement sol-gel.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape (ii) a lieu selon les sous-étapes suivantes :
- préparer une composition aqueuse (A) comprenant au moins un oxyde colloïdal ;
  - 30 • préparer une solution (B) comprenant un catalyseur et au moins un précurseur sol-gel choisi parmi les précurseurs sol-gel de type alcoxylate métallique ou métalloïdique et les précurseurs sol-gel de type polyalcoxylate métallique ou métalloïdique ;

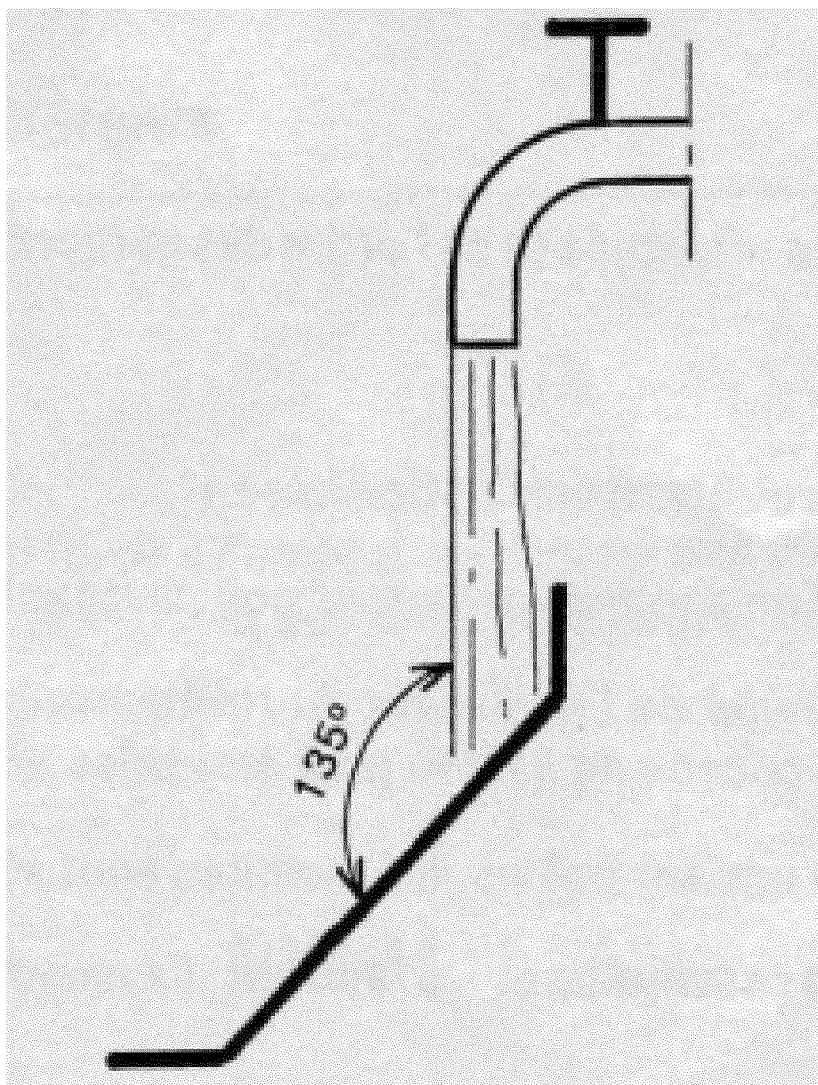
- mélanger la solution (B) avec la composition aqueuse (A) pour obtenir une composition de revêtement sol-gel ;
  - appliquer sur le support la composition de revêtement sol-gel obtenue ;
- 5 caractérisé en ce que le liquide ionique hydrophobe ou le mélange de liquides ioniques hydrophobes est ajouté à la composition aqueuse (A) et/ou à la solution (B) lors de leur préparation respective.

14. Utilisation d'un liquide ionique hydrophobe ou d'un mélange de liquides ioniques hydrophobes pour augmenter la durabilité de l'antiadhésivité d'un  
10 revêtement sol-gel antiadhésif.

15. Utilisation d'un liquide ionique hydrophobe ou d'un mélange de liquides ioniques hydrophobes pour préparer un revêtement sol-gel antiadhésif.

1/1

[Fig 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054658

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>C09D 1/04</i> (2006.01)i; <i>A47J 36/02</i> (2006.01)i; <i>B05D 5/08</i> (2006.01)i; <i>B05D 3/02</i> (2006.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C09D; C23D; A47J; B05D<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No.                                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | EP 2803302 A1 (EKSEN MAKINA SANAYI VE TICARET AS [TR]) 19 November 2014 (2014-11-19)<br>page 6, paragraph 41 - paragraph 45<br>claims 1-18                                                                                                                                                             | 1-15                                                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | DYTRYCH P ET AL. "Photo-electrochemical properties of ZnO and TiO <sub>2</sub> layers in ionic liquid environment"<br><i>CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> ,<br>Vol. 230, 08 November 2013 (2013-11-08), pages 152-157<br>DOI: 10.1016/J.CATTOD.2013.10.048<br>ISSN: 0920-5861, XP028842427 | 1-5,8-11                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | abstract<br>page 153; figure 1                                                                                                                                                                                                                                                                         | 6,7,12-15                                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2018189624 A1 (INM TECH PRIVATE LIMITED [IN]) 18 October 2018 (2018-10-18)<br>page 16, line 22 - page 17, line 3                                                                                                                                                                                    | 1-3,8-10                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | FR 2915205 A1 (SEB SA [FR]) 24 October 2008 (2008-10-24)<br>claims 1,15,33,34                                                                                                                                                                                                                          | 1-15                                                                     |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>27 April 2020</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>07 May 2020</b> |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br><br><b>European Patent Office</b><br><b>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk</b><br><b>Netherlands</b><br>Telephone No. (+31-70)340-2040<br>Facsimile No. (+31-70)340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Authorized officer<br><br><b>Mill, Sibel</b><br><br>Telephone No.        |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/054658**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| EP                                        | 2803302    | A1 | 19 November 2014                     | EP 2803302 A1           | 19 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | US 2016122938 A1        | 05 May 2016                          |
|                                           |            |    |                                      | WO 2014184160 A1        | 20 November 2014                     |
| WO                                        | 2018189624 | A1 | 18 October 2018                      | NONE                    |                                      |
| FR                                        | 2915205    | A1 | 24 October 2008                      | CN 101663368 A          | 03 March 2010                        |
|                                           |            |    |                                      | CN 104877561 A          | 02 September 2015                    |
|                                           |            |    |                                      | EP 2139964 A2           | 06 January 2010                      |
|                                           |            |    |                                      | FR 2915205 A1           | 24 October 2008                      |
|                                           |            |    |                                      | JP 2010525095 A         | 22 July 2010                         |
|                                           |            |    |                                      | KR 20100016632 A        | 12 February 2010                     |
|                                           |            |    |                                      | US 2010181322 A1        | 22 July 2010                         |
|                                           |            |    |                                      | WO 2008142327 A2        | 27 November 2008                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/054658

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C09D1/04 A47J36/02 B05D5/08 B05D3/02<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C09D C23D A47J B05D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                   | no. des revendications visées                                                                                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | EP 2 803 302 A1 (EKSEN MAKINA SANAYI VE TICARET AS [TR])<br>19 novembre 2014 (2014-11-19)<br>page 6, alinéa 41 - alinéa 45<br>revendications 1-18<br>-----                                                                                                                                                                       | 1-15                                                                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | DYTRYCH P ET AL: "Photo-electrochemical properties of ZnO and TiO <sub>2</sub> layers in ionic liquid environment",<br>CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 230, 8 novembre 2013 (2013-11-08), pages 152-157, XP028842427, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2013.10.048<br>abrégé<br>page 153; figure 1<br>----- | 1-5,8-11                                                                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 6,7, 12-15                                                                                                                |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| * Catégories spéciales de documents cités:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international 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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center;">27 avril 2020</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center;">07/05/2020</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center;">Mill, Sibel</div>                                          |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                 |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                  | no. des revendications visées |
| X                                               | WO 2018/189624 A1 (INM TECH PRIVATE LIMITED [IN]) 18 octobre 2018 (2018-10-18)<br>page 16, ligne 22 - page 17, ligne 3<br>----- | 1-3,8-10                      |
| A                                               | FR 2 915 205 A1 (SEB SA [FR])<br>24 octobre 2008 (2008-10-24)<br>revendications 1,15,33,34<br>-----                             | 1-15                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/054658

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP 2803302                                      | A1 | 19-11-2014             | EP 2803302 A1                           | 19-11-2014             |
|                                                 |    |                        | US 2016122938 A1                        | 05-05-2016             |
|                                                 |    |                        | WO 2014184160 A1                        | 20-11-2014             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2018189624                                   | A1 | 18-10-2018             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2915205                                      | A1 | 24-10-2008             | CN 101663368 A                          | 03-03-2010             |
|                                                 |    |                        | CN 104877561 A                          | 02-09-2015             |
|                                                 |    |                        | EP 2139964 A2                           | 06-01-2010             |
|                                                 |    |                        | FR 2915205 A1                           | 24-10-2008             |
|                                                 |    |                        | JP 2010525095 A                         | 22-07-2010             |
|                                                 |    |                        | KR 20100016632 A                        | 12-02-2010             |
|                                                 |    |                        | US 2010181322 A1                        | 22-07-2010             |
|                                                 |    |                        | WO 2008142327 A2                        | 27-11-2008             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |