

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/167231 A4

(43) Date de la publication internationale
16 octobre 2014 (16.10.2014)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

B05D 3/06 (2006.01) **B01J 35/02** (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01) **B05D 3/02** (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) **D06M 15/643** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/050822

(22) Date de dépôt international :

7 avril 2014 (07.04.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1353122 8 avril 2013 (08.04.2013) FR

(71) Déposants : **ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON** [FR/FR]; 15 Parvis Rene Descartes, BP 7000, F-69342 Lyon Cedex 07 (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 Rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **GREGORI, Damia**; 44, rue Francis de Presensé, F-69100 Villeurbanne (FR). **GUILLARD, Chantal**; 347 rue Neuve, F-01120 Thil (FR). **CHAPUT, Frédéric**; 33 Rue Colin, F-69100 Villeurbanne (FR). **PAROLA, Stéphane**; 4 square Paul Claudel, F-69330 Jonage (FR).

(74) Mandataires : **SARLIN, Laure** et al.; Cabinet Beau de Lomenie, 51 Avenue Jean Jaurès, BP 7073, F-69301 Lyon Cedex 07 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avec revendications modifiées (art. 19.1))

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale :

11 décembre 2014

Date de publication des revendications modifiées :

5 février 2015

(54) Title : METHOD FOR DEPOSITING A PHOTOCATALYTIC COATING AND RELATED COATINGS, TEXTILE MATERIALS AND USE IN PHOTOCATALYSIS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉPÔT D'UN REVÊTEMENT PHOTOCATALYTIQUE, REVÊTEMENTS, MATÉRIAUX TEXTILES ET UTILISATION EN PHOTOCATALYSE ASSOCIES

(57) Abstract : The present invention relates to a method for depositing a photocatalytic coating onto a substrate, including the following steps: a) providing an aqueous and/or alcoholic solution of nanoparticles of a semiconductor material; b) providing a sol in an aqueous and/or alcoholic solution of a hydrolysed organosilane; c) mixing the suspension and the sol and proceeding with the deposit of the resulting mixture onto the substrate to be coated; d) performing a drying operation; e) and optionally illuminating the coating obtained after drying at at least one wavelength leading to the activation of the semiconductor material, such as to remove at least 3% of the organic groups initially present in the coating and bonded to the silicon atoms by Si-C bond. The invention also relates to coatings having photocatalytic properties, to materials — in particular textiles — covered with such a coating and to the use of such coatings and materials for photocatalysis.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de dépôt d'un revêtement photocatalytique sur un support comprenant Ses étapes suivantes : a) Disposer d'une suspension aqueuse et/ou alcoolique de nanoparticules d'un matériau semi-conducteur, b) Disposer d'un sol en solution aqueuse et/ou alcoolique d'un organosilane hydrolyse, c) Mélanger Sa suspension et te sol et procéder au dépôt du mélange obtenu sur le support à recouvrir, d) Réaliser une opération de séchage, e) et éventuellement réaliser une illumination du revêtement obtenu après séchage à au moins une longueur d'onde entraînant l'activation du matériau semi-conducteur, de manière à éliminer au moins 3% des groupes organiques initialement présents dans le revêtement et liés aux atomes de silicium par liaison Si-C; ainsi que des revêtements à propriétés photocatalytique, des matériaux, notamment textiles, recouverts d'un tel revêtement et l'utilisation de tels revêtements et matériaux pour la photocatalyse.



WO 2014/167231 A4

REVENDEICATIONS MODIFIÉES

reçues par le Bureau international le 26 November 2014 (26-11-2014)

1 - Procédé de dépôt d'un revêtement photocatalytique sur un support comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) Disposer d'une suspension aqueuse et/ou alcoolique de nanoparticules d'un matériau semi-conducteur,
- b) Disposer d'un sol en solution aqueuse et/ou alcoolique d'un organosilane hydrolysé,
- c) Mélanger la suspension et le sol et procéder au dépôt du mélange obtenu sur le support à recouvrir, puis
- 10 d) Réaliser une opération de séchage.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend une étape additionnelle e) après l'opération de séchage, consistant à réaliser une illumination du revêtement obtenu après séchage, à au moins une longueur d'onde entraînant l'activation du matériau semi-conducteur, de manière à

15 éliminer au moins 3% des groupes organiques initialement présents dans le revêtement et liés aux atomes de silicium par liaison Si-C.

3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'illumination est réalisée, jusqu'à ne plus éliminer de groupes organiques liés aux atomes de silicium par liaison Si-C.

20 4 - Procédé selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que l'illumination est réalisée en immergeant le matériau dans une solution aqueuse, de préférence dans de l'eau ultrapure.

5 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que l'illumination est réalisée en plaçant le matériau dans un milieu maintenu à

25 une température appartenant à la gamme 0 à 80°C, notamment à la gamme allant de 20 à 30°C.

6 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que l'illumination est réalisée sous UV A, B ou C, de préférence à au moins une longueur d'onde ou à une gamme de longueurs d'onde appartenant à

30 l'intervalle allant de 200 à 400 nm, de préférence avec une intensité de 1 mW/cm² à 100 W/cm², et préférentiellement de 3 à 10 mW/cm², en

préférence de 80 à 100 % molaire des atomes de silicium présents dans le sol sont liés à un atome de carbone.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le séchage est réalisé à une température appartenant à la gamme allant de
5 20 à 500°C, et, de préférence, de 80 à 200°C, par exemple pendant une durée de 30 secondes à une semaine, et de préférence de 2 minutes à 20 heures.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que le mélange déposé comprend de 1 à 70% en masse, et de préférence, de 5 à
10 30% en masse de matériau semi-conducteur.

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que le mélange déposé comprend un rapport massique espèces silicatées/matériau semi-conducteur de 80/20 à 20/80 et de préférence, de 67/33 à 33/67, et préférentiellement de 60/40 à 40/60.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que les nanoparticules de matériau semi-conducteur présentent une plus grande taille appartenant à la gamme allant de 5 à 100 nm.

17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que les nanoparticules de matériau semi-conducteur sont des nanoparticules de
20 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , SrTiO_3 , CdS , SiC ou CeO_2 ou un mélange de telles nanoparticules, les nanoparticules composées de plus de 50% en masse de TiO_2 anatase étant préférées.

18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé en ce que le mélange déposé sur le support à l'étape c) ne contient pas de composés
25 azotés.

19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que le mélange déposé sur le support à l'étape c) ne contient pas de tensio-actif.

20 - Revêtement composé d'un polysiloxane dont certains des atomes de silicium sont liés par liaison Si-C à au moins un groupement organique, et
30 dans lequel des nanoparticules d'un matériau semi-conducteur sont réparties caractérisé en ce qu'il est poreux, et présente, de préférence, une macroporosité.