

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Titulo de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

COMPOSICIÓN ACUOSA PARA CAPA PRIMARIA DE UN RECUBRIMIENTO ANTI-ADHERENTE Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA MISMA

2 Datos del Solicitante

Nombre:	SEB S.A.	Dirección Electrónica:	info@cbenjumeaasociados.com
Dirección:	LES 4 M CHEMIN DU PETIT BOIS 69130 ECULLY	Domicilio/País de constitución:	FRANCIA - RHONE - ECULLY

Identificación:

☐ CEDULA DE CIUDADANIA	☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☒ EMPRESA EXTRANJERA	☐ NIT
☐ PASAPORTE	

Número: 516861773021-

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. SEB S.A.	NN	516861773021

4 Datos del Inventor

Nombre:	Barbara GANTILLON	Dirección Electrónica:	info@cbenjumeaasociados.com
Dirección:	Cret Martin 74320 LESCHAUX France	Domicilio/País de constitución:	FRANCIA - HAUTE-SAVOIE - SEYNOD
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -			
5	Inventor(es)		
Apellidos - Nombres		Domicilio	
1. GANTILLON Barbara		FRANCIA	
2. PERILLON Jean-Luc		FRANCIA	
6	Datos Inventor(es)		
País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1. FRANCIA	HAUTE-SAVOIE	SEYNOD	Cret Martin 74320 LESCHAUX France
2. FRANCIA	DROME	SAINT PAUL TROIS CHATEAUX	22 Chemin des Fayettes 26130 SAINT PAUL TROIS CHATEAUX
7	Datos del Representante Legal / Apoderado		
Nombre:	CONSUELO BENJUMEA RENDÓN	Dirección Electrónica:	info@cbenjumeaasociados.com

Dirección:		Carrera 42 # 3 Sur 81, oficina 1013. Torre 2 Edificio Milla de Oro Distrito de negocios		Domicilio/País de constitución:		COLOMBIA - ANTIOQUIA - MEDELLIN	
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE							
Número:		43015585-					
Presentación de Poder							
Año de Radicación							
Número de Radicación							
8 Datos Solicitud: PCT / WO							
Número Solicitud:		PCT/FR2014/053368		Fecha Solicitud:		16/12/2014	
Número Publicacion:		WO/2015/092262		Fecha Publicacion:		25/06/2015	
9 Declaraciones de prioridad				☒ SI ☐ NO			
(33) País de origen		Codigo del país		(31) No. Solicitud		(32) Fecha _	
1. FRANCIA		FR		FR1363355		20/12/2013	
10 Reivindicaciones							
Número reivindicaciones:		13		Pago Reivindicaciones:		Si	
11 Reducción de tasas.							
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.							
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos							

12 Documentos Anexos

- ☒ Reivindicaciones
- ☒ Descripción
- ☐ Dibujos y/o Figuras
- ☒ Resumen
- ☐ Certificado Depósito Material Biológico
- ☐ Uso de Conocimiento tradicional
- ☐ Listado de secuencias
- ☐ Artes finales 12 x 12 cm
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Otros Anexos

COMPOSICIÓN ACUOSA PARA CAPA PRIMARIA DE UN RECUBRIMIENTO ANTI- ADHERENTE Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA MISMA

[001] La presente invención se relaciona en una forma general con composiciones acuosas (o composiciones intermedias) de resina de fluorocarbono a base de capa primaria de recubrimiento anti-adherente. La presente invención también se refiere a un método para la preparación de dicha composición, una composición de capa primaria de recubrimiento antiadherente que incorpora una composición de este tipo, un método para la preparación de tal composición de capa primaria, así como un método para la fabricación de un elemento que comprende un sustrato metálico sobre el que se aplica una composición de este tipo de capa primaria.

[002] Recubrimientos antiadherentes basados en politetrafluoroetileno (PTFE) son ampliamente utilizados en el campo de los utensilios de cocina. Se forman a partir de al menos una capa que contiene la resina perfluorada y una resina de unión. Esta capa primaria se reviste con una o más capas de PTFE en la que se aumenta gradualmente la cantidad de PTFE.

[003] Las resinas de unión que permiten a esta capa primaria y a las otras capas fluoradas pegarse a la base, son generalmente resinas de poliamidaimida (PAI), sulfuro de polifenileno (PPS), polietersulfona (PES) y polietereftercetona (PEEK).

[004] En el caso específico en el cual se desea obtener capas primarias de color claro, se da preferencia a las resinas PES, PPS o PEEK.

[005] Sin embargo, estas resinas no son fáciles de trabajar, ya que no se disuelven fácilmente en un medio que no sea disolventes apróticos polares, la mayoría de los cuales son objetos etiquetados como productos peligrosos o tóxicos, incluso en el marco de la regulación REACH. Estas resinas se pueden utilizar en forma de polvo en la práctica. Sin embargo, la obtención de polvos de tamaño de partícula pequeño es difícil y costoso, por lo que es difícil de moler estos polímeros

a un tamaño de menos de $d_{50} = 10$ micras. Como resultado, la distribución de estas resinas en la capa primaria no es homogénea y conduce a pérdidas de adherencia durante el uso.

[006] En este sentido, las resinas de PAI que se suministran como soluciones o polvos diluibles en agua son más fáciles de trabajar. Sin embargo, incorporan grandes cantidades de disolvente. La necesidad de utilizar disolventes polares apróticos (N-etilpirrolidona (NEP), N-metil-pirrolidona (NMP), y urea de etileno dimetil (DMEU)) conduce a impactos sobre el medio ambiente y la salud que son significativos.

[007] Cuando se suministran como polvos diluibles en agua, la restricción ligada al uso del disolvente ya no se aplica, pero estas resinas PAI también exhiben menos estabilidad térmica adecuada. De hecho, durante la etapa de sinterizado de PTFE (llevado a cabo a temperaturas mayores que $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente a $415\text{ }^{\circ}\text{C}$), una pequeña fracción de resina PAI se descompone, lo que es una desventaja incluso si este fenómeno no tiene ningún efecto sobre la mayoría de las propiedades del revestimiento así obtenido. Además, usando una amina lábil para permitir el uso de la resina PAI en fase líquida hace que una fracción significativa de compuestos orgánicos volátiles se genere cuando se trabaja en un medio acuoso, lo que induce un color amarillento inaceptable del revestimiento obtenido.

[008] Por otra parte, la preparación de sílice injertado con ácido poliámico se sabe de la técnica anterior (Peng Liu, Diario de Polímeros Iraní 14, (11) 2005, 968-972). Si bien estas sílices injertadas exhiben un mejor comportamiento dependiente de la temperatura, el compuesto de partida es una sílice ya existente, por un lado, y todas las modificaciones de la sílice se llevan a cabo en un medio disolvente por otro lado. El uso de estas sílices en medio disolvente se da a entender (véase la conclusión), no resuelve el problema de las restricciones en el medio ambiente.

[009] Los documentos de patente EP 0386379 y FR 2625450 de Corning Glass Works ambos describen mezclas de PAI y un aminosilano de una manera similar. En el procedimiento descrito, el aminosilano se mezcla con el precursor PAI ya en solución acuosa; en otras palabras, el precursor PAI ya incorpora una amina de salificación, así como (en la vista de la elección de PAI que se describe en los ejemplos) un disolvente, este disolvente siendo necesario para la preparación de la mezcla líquida.

[010] Estos documentos de patente, por lo tanto, no están exentos de la presencia de la amina volátil probable de causar amarilleo ni de la presencia de un disolvente aprótico polar potencialmente tóxico.

[011] Para remediar estos inconvenientes, el solicitante desarrolló una composición acuosa a base de una poliimida o una poliamida-imida o un ácido poliamida-ámico, y que contiene un aminosilano o un silazano.

[012] La utilización de un aminosilano o un silazano hace posible la obtención de un polielectrolito ácido poliamida-ámica en emulsión acuosa sin necesidad de utilizar compuestos altamente nucleófilos tales como aminas, que se oxidan y que dan lugar a la formación de recubrimientos muy amarillentos. Además de la reducción de la coloración amarillenta, otras propiedades del revestimiento obtenido de este modo son notablemente mejoradas también.

[013] Esto también hace posible la creación de un híbrido al "curar" la resina PAI por medio de silanoles. Esto es posible debido a que el aminosilano está, en cierto modo, pre-distribuido en la cadena PAI. Además, esto también hace que sea posible mejorar la resistencia del revestimiento, obtenido de este modo, a la abrasión mediante la generación de nanodominios de sílice en la fórmula, que se obtienen por condensación de los silanoles entre sí. Esto también hace posible la obtención de una estabilidad térmica claramente reforzada de la película de polímero nanorelleno. La estabilidad térmica se puede medir, por ejemplo, mediante la observación de un cambio de temperatura de transición vítrea de al

menos 20 °C y un cambio de la curva de degradación térmica en atmósfera de nitrógeno por 40 °C como mínimo entre un producto intermedio estándar y un producto intermedio de la invención.

[014] Esta película PAI de nanorelleno exhibe buena adhesión al sustrato metálico que, además, está mejorado en gran medida debido a la unión de una parte de los silanoles con la base de metal.

[015] El polímero tal como PAI, y más aún en el caso de un ácido poliamida-ámico, contiene muchos grupos terminales reactivos, en particular tales como grupos carboxílicos y amida, que serán capaces de reaccionar con el grupo reactivo nitrogenado del aminosilano o del silazano. El PAI disuelto en un disolvente aprótico polar (NEP, NMP, DMEU, sulfóxido de dimetilo (DMSO), etc.) o en forma de polvo húmedo en agua se emulsiona en el agua por reacción con el aminosilano o silazano. Durante este proceso, el aminosilano o grupos silazano se injertan a sí mismos a la cadena PAI a través de sus grupos terminales NH_2 y NH , respectivamente. También es posible que una parte de los aminosilanos a injertarse a sí mismos directamente sobre el ácido de poliamida-ámica por sus grupos alcoxi (etoxi o metoxi o silanol). Cuando la solución acuosa se compone y se le da la acidez local del medio debido a la presencia de grupos carboxílicos todavía libres, se observa una hidrólisis de los grupos alcoxisilano en silanoles, reforzando así aún más la compatibilización con agua. Si es necesario, la formulación se completa con una mezcla de alcoxisilano. Durante el secado de la composición y después de la evaporación del agua y los alcoholes, la reticulación del conjunto obtenido por una reacción de condensación de tipo sol-gel que crea una matriz de nanocargas de sílice en la matriz orgánica PAI y por una ciclación de los grupos imida . Esto hace que sea posible la obtención de una estructura híbrida orgánica-inorgánica con la formación de una matriz de sílice nanométrica perfectamente dispersada en la matriz PAI.

[016] El objetivo de la presente invención por lo tanto es más particularmente una composición acuosa (o composición intermedia) que comprende una poliimida o una poliamida-imida o un ácido poliamida-ámico, así como una base de Lewis, un disolvente aprótico polar, y al menos 15% de agua en comparación con el peso total de dicha composición, caracterizado porque la base de Lewis es un aminosilano o un silazano.

[017] Ventajosamente, el aminosilano o silazano está presente en dicha composición a una concentración de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total de dicha composición.

[018] Ventajosamente, el aminosilano es 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

[019] Ventajosamente, el silazano es hexametildisilazano.

[020] De manera ventajosa, el disolvente aprótico polar está presente en una concentración de 1 a 70% en peso con respecto al peso total de la composición.

[021] De manera ventajosa, el disolvente aprótico polar es N-etilmorfolina, N-etilpirrolidona, o sulfóxido de dimetilo.

[022] Un objeto adicional de la presente invención es una composición de capa primaria de recubrimiento antiadherente que comprende una composición acuosa de acuerdo con la invención como se define arriba y una dispersión de resina de fluorocarburo.

[023] La resina de fluorocarburo se puede elegir del grupo que comprende politetrafluoroetilenos (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoro (propil vinil éter) (PFA), copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP), fluoruros de polivinilideno (PVDF), MVA (copolímero de TFE / PMVE), terpolímeros de TFE / PMVE / FAVE, ETFE, y mezclas de los mismos.

[024] Se da preferencia al uso de politetrafluoroetileno (PTFE) o una mezcla (PTFE / PFA) de politetrafluoroetileno (PTFE) y copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoro (propil vinil éter) (PFA), o una mezcla de (PTFE / FEP) de politetrafluoroetileno (PTFE) y copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno (FEP).

[025] Un objeto adicional de la presente invención es un método para la preparación de una composición acuosa (o composición intermedia) de acuerdo con la invención, que comprende los pasos siguientes:

- a) una poliimida o poliamida-imida o polímero de ácido poliamida-ámico se disuelve en un disolvente aprótico polar para formar una mezcla homogénea;
- b) una base de Lewis se introduce en dicha mezcla para la fijación de dicha base en dicho polímero, y
- c) se añade agua a la mezcla así formada.

[026] Opcionalmente, una segunda base de Lewis que no es ni un silano ni un silazano también se pueden añadir a la mezcla obtenida en el paso c).

[027] Un objeto adicional de la presente invención es un método para la preparación de una composición de imprimación de recubrimiento antiadherente que comprende d) la mezcla de una composición acuosa (o composición intermedia) como se define anteriormente o los obtenidos por el método para la preparación de una composición acuosa como se define anteriormente, con una dispersión de resina de fluorocarburo.

[028] Opcionalmente, rellenos y/o pigmentos se pueden añadir a la mezcla de la composición acuosa y la dispersión de resina de fluorocarbono.

[029] Un objeto adicional de la presente invención es un método para la fabricación de un artículo, que comprende los siguientes pasos:

- A. provisión de un sustrato metálico que tiene dos lados opuestos;
- B. aplicación de al menos una capa de la composición de capa primaria de revestimiento antiadherente tal como se define anteriormente o los obtenidos por el método para la preparación de una composición de capa primaria como se define anteriormente sobre uno de los lados de dicho sustrato,

C. aplicación de al menos una capa de composición de acabado que comprende al menos una resina fluorada sobre dicha capa de composición de capa primaria, luego

D. se cura la totalidad a una temperatura en el intervalo de 370 °C a 430 °C.

[030] Por último, un objeto adicional de la invención es un elemento que se puede obtener de acuerdo con el método para la fabricación de un artículo de acuerdo con la invención.

[031] Un ejemplo de tal es un elemento de batería de cocina, uno de los lados de los cuales constituye una superficie interior destinada a estar en contacto con alimentos y el otro lado el cual es una superficie externa convexa destinada a estar en contacto con una fuente de calor.

[032] **EJEMPLOS**

[033] **Pruebas**

[034] Determinación del extracto seco de una composición acuosa intermedia o primaria

[035] **PRINCIPIO**

[036] El extracto seco de un producto es la parte sólida residual que queda después de la evaporación de los materiales volátiles que contiene. La temperatura de secado y tiempo de secado juegan un papel clave, ya que los disolventes con altos puntos de ebullición, las fracciones de monómero, los diluyentes reactivos, y la reacción de los subproductos (dependiendo de su grado de retención) muy lentamente salen de la película que se forma. Por lo tanto, es muy importante definir las condiciones de secado estandarizadas de una manera muy convencional y tan cerca de la práctica real como sea posible.

[037] **PROCEDIMIENTO**

[038] Este extracto seco se mide así:

- Un recipiente de aluminio se pesa: m_0 = peso de la copa;
- Entre 0,5 g y 3 g del producto en estudio se colocan en esta copa;

- La copa llena se pesa: m_1 = peso del recipiente lleno;
- La copa se coloca en un horno ajustado a 210 °C durante dos horas;
- Después del secado y después de enfriar, el vaso se pesa: m_2 = peso de la copa llena después del secado y del enfriamiento;
- El extracto seco está dado por la fórmula (1) siguiente:

$$\text{Extracto seco} = 100 * [(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)]$$

[039] Evaluación de la estabilidad de la viscosidad de una composición acuosa intermedia o primaria

[040] La estabilidad de la viscosidad de un compuesto intermedio (sin PTFE) o una composición acuosa de capa primaria (con PTFE y materiales de carga) aplicada por medio de spray es evaluada mediante la medición de los tiempos de flujo de acuerdo con el estándar DIN EN ISO 2433/ASTM D5125 por medio de una taza de flujo 2,5 o una taza de flujo 4.

[041] La viscosidad corresponde al tiempo de flujo continuo, expresado en segundos, del volumen de la copa a través del orificio calibrado. La elección de la taza se hace sobre la base de la viscosidad asumida del producto.

[042] La progresión de la viscosidad se controla midiendo el tiempo de flujo continuo del volumen estandarizado a temperatura ambiente inmediatamente después de la preparación de las composiciones, y mediante el control de la progresión de esta viscosidad con el tiempo a temperatura ambiente.

[043] Una vez formuladas, las composiciones se colocan en un horno a 40 °C; la progresión del tiempo de flujo, y por lo tanto de la viscosidad (evaluación de la estabilidad de la emulsión después del envejecimiento a 40 °C), se controla entonces sobre el tiempo.

[044] **Método y técnica**

[045] La resina PAI se introduce en un reactor. La resina puede estar en forma de un polvo húmedo (ácido poliámico o ácido poliamida-ámica (PAA) con un índice

de hidroxilo en el intervalo de 40 a 200 meq de KOH/g) o en la forma de un polímero PAI disuelto en un disolvente aprótico polar.

[046] En el caso en el que la resina PAI está en la forma de un polvo, el polvo se solubiliza preferiblemente en un solvente polar aprótico, preferiblemente no tóxico, e incluso no clasificado.

[047] La reacción de neutralización de los grupos ácido terminales de la PAI o del PAA con el grupo funcional amina del aminosilano conduce a la utilización de la resina PAI en fase acuosa o en fase disolvente + agua. En estas condiciones, se reduce la condensación de los grupos silanol entre sí. Un alcoxisilano se injerta químicamente en una resina PAI de esta manera.

[048] A continuación, en la siguiente fase, los grupos alcoxisilano se hidrolizan progresivamente a los grupos hidroxilados (silanoles), que se condensan durante el curado para formar una matriz de sílice nanoestructurada dentro de la matriz del polímero.

[049] La resina dispersada en fase acuosa o en agua mezclada con un co-disolvente puede ser utilizada tal cual en las formulaciones de capa primaria fluoradas.

[050] Esta mezcla se mantiene estable a pesar de la alcalinidad de la dispersión de PTFE, donde la condensación de silanoles, que genera una fase inorgánica muy finamente dispersa que está unida en una extensión mayor o menor a la matriz PAI, sólo se observa durante el curado.

[051] **EJEMPLO 1: Comparativo INTERMEDIO SFC1**

[052] **Preparación de una composición acuosa a base de un PAI (polvo) y trietilamina**

[053] Una composición acuosa intermedia SFC1 se prepara y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas de los cuales se dan en g:

- Ácido poliamida-ámica (35% de extracto seco): 103,0 g
- Trietilamina: 21,4 g

- Agua desmineralizada: 485,0 g

TOTAL: 609,4 g

[054] La composición acuosa intermedia SFC1 se prepara así:

- una mezcla de trietilamina-agua se introduce en un reactor;
- la mezcla obtenida se agita y se calienta luego a una temperatura de 65 °C +/- 5 °C;
- se introduce luego el polvo de ácido poliamida-ámica bajo agitación, en la mezcla;
- la mezcla así obtenida se mantiene bajo agitación a 65 °C durante al menos 5 horas y hasta 10 horas como máximo.

[055] Las propiedades de la composición acuosa SFC1 obtenida de este modo son las siguientes:

- extracto seco teórico: 6%
- extracto seco medido en la composición: 6,3%
- El producto es translúcido, de color miel, y viscoso.
- viscosidad (en una taza 4 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125): 50 seg
- después del envejecimiento a 40 °C, el producto forma un gel después de sólo 10 días de almacenamiento (sin flujo, viscosidad no medible).

[056] **EJEMPLO 2: Comparativo INTERMEDIO SFc2**

[057] **Preparación de una composición acuosa a base de PAI (polvo), trietilamina, y sílice coloidal**

[058] Una composición acuosa intermedia SFc2 se prepara y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas de los cuales se dan en g:

- Ácido poliamida-ámica (35% de extracto seco): 103,0 g
- Trietilamina: 21,4 g
- Agua desmineralizada: 485,0 g
- Sílice coloidal (30% de extracto seco): 16,0 g

TOTAL: 625,4 g

[059] La cantidad de sílice utilizada en esta composición da lugar a una cantidad final de 11,6% en peso de sílice en la película seca en comparación con el peso total de la película seca.

[060] La composición acuosa intermedia SFc2 se prepara así:

- una mezcla trietilamina-agua se introduce en un reactor;
- la mezcla obtenida se agita y se calienta luego a una temperatura de 65 °C +/- 5 °C;
- se introduce luego el polvo de ácido poliamida-ámico bajo agitación, en la mezcla;
- la mezcla así obtenida se mantiene bajo agitación a 65 °C durante al menos 5 horas y hasta 10 horas máximo;
- la mezcla obtenida se deja enfriar, a continuación, la dispersión coloidal de sílice ca. 40 a 200 nm de tamaño se introduce en la mezcla a temperatura ambiente.

[061] Las propiedades de la composición acuosa SFc2 obtenida de este modo son las siguientes:

- extracto seco teórico: 6,6%
- extracto seco medido en la composición: 6,9%
- El producto es translúcido, de color miel, y viscoso.
- viscosidad (en una taza 4 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125): 80 seg
- después del envejecimiento a 40 °C, el producto forma un gel después de sólo 10 días de almacenamiento (sin flujo, viscosidad no medible).

[062] **EJEMPLO 3: SF1 INTERMEDIO de acuerdo con la invención**

[063] **Preparación de una composición acuosa a base de una ácido poliamida-ámico (PAA) y un aminosilano (con un co-disolvente)**

[064] El PAA utilizado tiene grupos terminales de aproximadamente 200 meq de KOH/g. Se utiliza una resina PAA comercializada por Solvay con el nombre comercial TORLON AI 30LM.

[065] El aminosilano utilizado es 3-aminopropiltrietoxisilano en solución acuosa, y en particular el producto comercializado por Degussa con el nombre comercial Dynasylan AMEO.

[066] El co-disolvente usado es N-etilmorfolina o 4-acetylmorpholine (CAS RN: 1696-20-4).

[067] Una composición acuosa intermedia SF1 se prepara y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas de las cuales se dan en g:

- Ácido poliamida-ámica (35,5% de extracto seco): 18,1 g
- N-etilmorfolina: 61,1 g
- 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (100%): 1,1 g
- Agua desmineralizada: 19,7 g
- Trietilamina: 0,9 g

TOTAL: 100,9 g

[068] La cantidad de silicio proporcionado por las APTES en esta composición da lugar a una cantidad final de ca. 2% en peso de silicio en la película seca en comparación con el peso total de la película seca.

[069] La composición acuosa intermedia SF1 se prepara así:

- el polvo de ácido poliamida-ámica que se solubiliza en el disolvente no marcado se introduce en un reactor;
- A continuación se introduce el 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) en la mezcla, con agitación lenta;
- la mezcla se agitó mecánicamente durante al menos 2 horas con un propulsor marino montado en un mezclador Rayneri;
- Se obtiene así una solución clara y homogénea en el disolvente;

- A continuación, se modifica el sistema de agitación: una cuchilla de cizalla se monta en el mezclador Rayneri;
- Luego, se añade agua gota a gota mediante un embudo de goteo con una velocidad de flujo de ca. 0,0015 g / min;
- Se observa un cambio de la fase de disolvente a una fase acuosa dispersa perfectamente;
- se obtiene una emulsión: el producto es un producto lechoso y estable;
- con el fin de mejorar la estabilidad de la viscosidad de esta emulsión de sol-gel, se añade una base, tal como, trietilamina, por lo que es posible la obtención de una estabilidad ambiente de varias semanas.

[070] La composición acuosa SF1 obtenida tiene las siguientes propiedades:

- extracto seco teórico: 6,9%
- extracto seco medido en la composición: 7,2%
- pH = 10,4
- El producto es lechoso y estable.
- viscosidad (en una taza 2,5 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125):
42 seg

[071] **EJEMPLO 4: SF2 INTERMEDIO de acuerdo con la invención**

[072] **Preparación de una composición acuosa a base de un ácido poliamidámico (PAA) y un aminosilano (con un co-disolvente)**

[073] El PAA utilizado tiene grupos terminales de aproximadamente 200 meq de KOH/g. Se utiliza una resina PAA comercializada por Solvay con el nombre comercial TORLON AI 30LM.

[074] El aminosilano utilizado es 3-aminopropiltrietoxisilano en solución acuosa, y en particular el producto comercializado por Degussa con el nombre comercial Dynasylan AMEO.

[075] El co-disolvente usado es sulfóxido de dimetilo (DMSO), que es un disolvente no marcado.

[076] Una composición acuosa intermedia SF2 se prepara y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas de las cuales se dan en g:

- Ácido poliamida-ámica (35,5% de extracto seco): 18,1 g
- DMSO: 61,1 g
- 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (100%): 1,1 g
- Agua desmineralizada: 19,7 g
- Trietilamina: 0,9 g

TOTAL: 100,9 g

[077] La cantidad de silicio proporcionado por las APTES en esta composición da lugar a una cantidad final de ca. 2% en peso de silicio en la película seca en comparación con el peso total de la película seca.

[078] La composición acuosa intermedia SF2 se prepara así:

- el polvo de ácido poliamida-ámica que se solubiliza en el disolvente no marcado se introduce en un reactor;
- A continuación se introduce 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) en la mezcla, con agitación lenta;
- la mezcla se agitó mecánicamente durante al menos 2 horas con un propulsor marino montado en un mezclador Rayneri;
- Se obtiene así una solución clara y homogénea en el disolvente;
- A continuación, se modifica el sistema de agitación: una cuchilla de cizalla se monta en el mezclador Rayneri;
- Luego, se añade agua gota a gota mediante un embudo de goteo con una velocidad de flujo de ca. 0,0015 g / min;
- se observa un cambio de la fase de disolvente a una fase acuosa dispersa perfectamente;
- se obtiene una emulsión: el producto es un producto lechoso y estable;

- con el fin de mejorar la estabilidad de la viscosidad de esta emulsión de sol-gel, se añade una base tal como trietilamina, por lo que es posible la obtención de una estabilidad ambiente de varias semanas.

[079] La composición acuosa SF2 obtenida tiene las siguientes propiedades:

- extracto seco teórico: 6,9%
- extracto seco medido en la composición: 7,2%
- pH = 10,4
- El producto es lechoso y estable.
- viscosidad (en una taza 2,5 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125): 42 seg[036]

[080] **EJEMPLO 5: SF3 INTERMEDIO de acuerdo con la invención**

[081] **Preparación de una composición acuosa a base de un ácido poliamida-imida (PAI) (con un co-disolvente) y un aminosilano**

[082] El PAI utilizado es una resina PAI comercializada por HUNTSMAN bajo el nombre RHODEFTAL 210ES, el extracto seco del cual es 29% en N-etilpirrolidona.

[083] El aminosilano utilizado es 3-aminopropiltrietoxisilano en solución acuosa, y en particular el producto comercializado por Degussa con el nombre comercial Dynasylan AMEO.

[084] Una composición acuosa intermedia SF3 se prepara y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas las cuales se dan en g:

- Poliamida-imida (29% del extracto seco): 24,0 g
 - N-etilpirrolidona: 53,5 g
 - 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (100%): 1,2 g
 - Agua desmineralizada: 21,3 g
 - Trietilamina: 0,9 g
- TOTAL: 100,9 g

[085] La cantidad de silicio proporcionado por las APTES en esta composición da lugar a una cantidad final de ca. 2% en peso de silicio en la película seca en comparación con el peso total de la película seca.

[086] La composición acuosa intermedia SF3 se prepara así:

- la poliamida-imida que se diluye en N-etilpirrolidona se introduce en un reactor;
- A continuación se introduce 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) en la mezcla, con agitación lenta;
- la mezcla se agitó mecánicamente durante al menos 2 horas con un propulsor marino montado en un mezclador Rayneri;
- Se obtiene así una solución clara y homogénea en el disolvente;
- A continuación, se modifica el sistema de agitación: una cuchilla de cizalla se monta en el mezclador Rayneri;
- Luego, se añade agua gota a gota mediante un embudo de goteo con una velocidad de flujo de ca. 0,0015 g / min;
- se observa un cambio de la fase de disolvente a una fase acuosa dispersa perfectamente;
- se obtiene una emulsión: el producto es un producto lechoso y estable;
- con el fin de mejorar la estabilidad de la viscosidad de esta emulsión de sol-gel, se añade una base tal como trietilamina, por lo que es posible la obtención de una estabilidad ambiente de varias semanas.

[087] La composición acuosa SF3 obtenida tiene las siguientes propiedades:

- extracto seco teórico: 7,42%
- extracto seco medido en la composición: 7,6%
- pH = 10,4
- El producto es lechoso y estable.
- viscosidad (en una taza 2,5 según el estándar DIN EN ISO 24331 ASTM D5125): 45 seg

[088] **EJEMPLO 6: SF4 INTERMEDIO de acuerdo con la invención**

[089] **Preparación de una composición acuosa a base de un ácido poliamida-ámico (PAA) y un silazano (con un co-disolvente)**

[090] El PAA utilizado tiene grupos terminales de aproximadamente 200 meq de KOH/g. Se utiliza una resina PAA comercializada por Solvay con el nombre comercial TORLON AI 30LM.

[091] El silazano utilizado es hexametildisilazano, con una masa molar de 161,39 g/mol.

[092] El co-disolvente usado es N-etilmorfolina (o 4-acetilmorfolina) (CAS RN:

[093] 1696-20-4).

[094] Una composición acuosa intermedia SF4 se prepara y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas las cuales se dan en g:

- Ácido poliamida-ámico (35,5% de extracto seco): 18,1 g
- N-etilmorfolina: 61,1 g
- Hexametildisilazano (100%): 1,1 g
- Agua desmineralizada: 19,7 g
- Trietilamina: 0,9 g

TOTAL: 100,9 g

[095] La cantidad de silicio proporcionado por las APTES en esta composición da lugar a una cantidad final de ca. 3% en peso de silicio en la película seca en comparación con el peso total de la película seca.

[096] La composición acuosa intermedia SF4 se prepara así:

- El polvo de ácido poliamida-ámico que se solubiliza en el disolvente no marcado se introduce en un reactor;
- hexametildisilazano se introduce entonces en la mezcla, bajo agitación lenta;
- la mezcla se agitó mecánicamente durante al menos 2 horas con un propulsor marino montado en un mezclador Rayneri;

- Se obtiene así una solución clara y homogénea en el disolvente;
- A continuación, se modifica el sistema de agitación: una cuchilla de cizalla se monta en el mezclador Rayneri;
- Luego, se añade agua gota a gota mediante un embudo de goteo con una velocidad de flujo de ca. 0,0015 g / min;
- se observa un cambio de la fase de disolvente a una fase acuosa dispersa perfectamente;
- se obtiene una emulsión: el producto es un producto lechoso y estable;
- con el fin de mejorar la estabilidad de la viscosidad de esta emulsión de sol-gel, se añade una base tal como trietilamina, por lo que es posible la obtención de una estabilidad ambiente de varias semanas.

[097] La composición acuosa SF4 obtenida tiene las siguientes propiedades:

- extracto seco teórico: 6,9%
- extracto seco medido en la composición: 7,2%
- pH = 10,4
- El producto es lechoso y estable.
- viscosidad (en una taza 2,5 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125):
39 seg

[098] **EJEMPLO 7: Pc1 CAPA PRIMARIA comparativa**

[099] **Preparación de una capa primaria fluorada Pc1 de la SFC1 intermedia**

[0100] Una composición de capa primaria acuosa fluorada se preparó a partir del intermedio SFC1 y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas las cuales se dan en g:

- Dispersión coloidal de PTFE (60% de extracto seco): 289,3 g
- Negro carbono (25% de extracto seco en agua): 40,8 g
- Sílice coloidal (30% de extracto seco en agua): 164,6 g
- SFC1 intermedio (6% de extracto seco en agua): 237,0 g
- Sistema tensioactivo (12% de extracto seco en agua): 51,3 g

- Agua desmineralizada: 421,8 g
- 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (100%): 9,4 g
- Trietilamina: 2,0 g

TOTAL: 1216,2 g

[0101] La cantidad de silicio proporcionado por las APTES en esta composición da lugar a una cantidad final de ca. 0,5% en peso de silicio en la película seca en comparación con el peso total de la película seca.

[0102] La composición de capa primaria Pc1 obtenida tiene las siguientes propiedades:

- extracto seco teórico: 21,7%
- extracto seco medido en la composición: 22,4%
- pH = 8,5
- viscosidad (en una taza 2,5 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125): 65 seg
- El producto es lechoso, pero muy inestable y se asienta de manera irreversible.

[0103] La adición posterior de APTES a una capa primaria fluorada conduce a una rápida condensación de los grupos silanol, con la formación de gel irreversible. Esta capa primaria no se puede aplicar a una base.

[0104] **EJEMPLO 8: CAPA PRIMARIA P1 de acuerdo con la invención**

[0105] **Preparación de una capa primaria P1 fluorada de SF1 intermedio**

[0106] Una composición de capa primaria acuosa fluorada se preparó a partir del intermedio SF1 y comprende los siguientes compuestos, las cantidades respectivas las cuales se dan en g:

- Dispersión coloidal de PTFE (60% de extracto seco): 298,3 g
- Negro carbono (25% de extracto seco en agua): 42,1 g
- Sílice coloidal (30% de extracto seco en agua): 169,7 g
- SF1 intermedio (6,9% de extracto seco en agua + NEM): 213,2 g

- Sistema tensioactivo (12% de extracto seco en agua): 53,0 g
 - Agua desmineralizada: 223,7 g
- TOTAL: 1000,0 g

[0107] La mezcla acuosa obtenida tiene las siguientes propiedades:

- extracto seco teórico: 26,2%
- extracto seco medido en la composición: 25,9%
- pH = 8,5
- viscosidad (en una taza 2,5 según la norma DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125):
50 seg
- El producto obtenido es lechoso y muy estable, no hay cambio en la viscosidad ambiente mayor que 5% después de 2 meses de almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende:
 - una poliimida o una poliamida-imida o un ácido poliamida-ámico,
 - una base Lewis,
 - un solvente aprótico polar, y
 - una cantidad desde el 15% de agua en comparación con el peso total de dicha composición,caracterizada porque la base Lewis es un aminosilano o un silazano.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aminosilano o el silazano están presentes en dicha composición a una concentración de 0.1 a 10% en peso en comparación con el peso total de dicha composición.
3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el aminosilano es 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el silazano es hexametildisilazano.
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el solvente aprótico polar está presente en una concentración de 1 a 70% en peso en comparación con el peso total de la composición.
6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el solvente aprótico polar es N-etilmorfolina.

7. Una composición de capa primaria de recubrimiento anti-adherente, que comprende una composición acuosa como se define de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y una dispersión de resina de fluorocarbono.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la resina de fluorocarbono se selecciona del grupo que comprende politetrafluoroetilenos (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoro(propil vinil éter) (PFA), copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropeno (FEP), fluoruros de polivinilideno (PVDF), MVA (copolímero de TFE/PMVE), terpolímeros TFE/PMVE/FAVE, ETFE, y mezclas de los mismos.
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la resina de fluorocarbono es politetrafluoroetileno (PTFE), o una mezcla (PTFE/PFA) de politetrafluoroetileno (PTFE) y copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoro(propil vinil éter) (PFA), o una mezcla (PTFE/FEP) de politetrafluoroetileno (PTFE) y copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropeno (FEP).
10. Un método para la preparación de una composición de capa primaria de recubrimiento anti-adherente, que comprende los siguientes pasos:
- a) disolver una poliimida o poliamida-imida o polímero de ácido poliamida-ámico en un solvente aprótico polar para formar una mezcla homogénea;
 - b) introducir una base Lewis en dicha mezcla con el fin de fijar dicha base a dicho polímero;
 - c) adicionar agua a la mezcla formada, y
 - d) adicionar una dispersión de fluorocarbono a la mezcla obtenida en el paso c).

11. Un método para la fabricación de un artículo, que comprende los siguientes pasos:

- a) suministrar un sustrato de metal que tiene dos lados opuestos;
- b) aplicar una capa de la composición de capa primaria como se define de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 u obtenida de acuerdo con el método de la reivindicación 10 sobre uno de los lados de dicho sustrato;
- c) aplicar una capa de una composición de terminado que comprende una resina de fluorocarbono sobre dicha capa de composición de capa primaria; luego
- d) curar todo a una temperatura en el rango de 370°C a 430°C.

12. Un artículo que se puede obtener de acuerdo con el método definido de acuerdo con la reivindicación 11.

13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12, que constituye un artículo de cocina, uno de los lados del cual constituye una superficie interna destinada a estar en contacto con los alimentos puestos dentro de dicho artículo y el otro lado es una superficie externa convexa destinada a estar en contacto con la fuente de calor.

(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
25 juin 2015 (25.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/092262 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A47J 36/02 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/053368

(22) Date de dépôt international :

16 décembre 2014 (16.12.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1363355 20 décembre 2013 (20.12.2013) FR

(71) Déposant : SEB S.A. [FR/FR]; Les 4 M - Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully (FR).

(72) Inventeurs : GANTILLON, Barbara; Cret Martin, F-74320 Leschaux (FR). PERILLON, Jean-Luc; 22 Chemin des Fayettees, F-26130 Saint Paul Trois Chateaux (FR).

(74) Mandataire : CEMELI, Eric; Seb Developpement, Les 4 M - Chemin du Petit Bois, BP 172, F-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, 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, 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, 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 (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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : AQUEOUS COMPOSITIONS FOR PRIMARY ANTI-ADHESIVE COATING AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) Titre : COMPOSITIONS AQUEUSES POUR PRIMAIRE DE REVÊTEMENT ANTIADHÉSIF ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

(57) Abstract : The present invention relates to an aqueous composition comprising a polyimide or a polyamide-imide or a polyamide-amidic acid, as well as a Lewis base, a polar aprotic solvent, and at least 15% water compared to the total weight of said composition, characterized in that the Lewis base is an aminosilane or a silazane.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition aqueuse comprenant un polyimide ou un polyamide-imide ou un polyamide-acide amide, ainsi qu'une base de Lewis, un solvant aprotique polaire, et au moins 15 % d'eau par rapport au poids total de ladite composition, caractérisée en ce que la base de Lewis est un aminosilane ou un silazane.



WO 2015/092262 A1

COMPOSITIONS AQUEUSES POUR PRIMAIRE DE REVETEMENT ANTIADHESIF ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne de manière générale les compositions aqueuses
5 (ou compositions de semi-fini) pour primaire de revêtement antiadhésif à base de résine fluorocarbonée. La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une telle composition, une composition de primaire de revêtement antiadhésif incorporant une telle composition, un procédé de préparation d'une telle composition de primaire ainsi qu'un procédé de fabrication d'un article comportant un substrat
10 métallique sur lequel on applique une telle composition de primaire.

Les revêtements antiadhésifs à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont largement répandus dans le domaine des articles culinaires. Ils sont réalisés à partir d'au moins une couche contenant la résine perfluorée et une résine d'accroche. Cette couche primaire est alors revêtue d'une ou plusieurs couches de PTFE dans lesquelles
15 la quantité de PTFE est graduellement augmentée.

Les résines d'accroche permettant l'adhésion de ce primaire et des autres couches fluorées sur le support sont généralement de type polyamide-imide (PAI), polysulfure de phénylène (PPS), polyéthersulfone (PES), polyétheréthercétone (PEEK).

Dans le cas particulier où l'on souhaite obtenir des primaires de couleur claire,
20 on préfère les résines PES, PPS ou PEEK.

Toutefois, la mise en œuvre de ces résines n'est pas facile, car elles sont peu solubles autrement que dans des solvants aprotiques polaires, qui sont pour la plupart soumis à un étiquetage en tant que produit nocif, voire même toxique, selon la réglementation REACH. Ces résines sont en pratique utilisables en poudre. Cependant,
25 l'obtention de poudres de faible granulométrie est difficile et coûteuse ce qui fait qu'il est difficile de broyer ces polymères à une dimension inférieure à d_{50} égal à 10 μm . Il s'ensuit que la répartition de ces résines dans la couche de primaire n'est pas homogène et conduit à des pertes d'adhérence à l'usage.

De ce point de vue, les résines PAI, qui sont livrées en solution ou en poudre
30 diluable dans l'eau, sont plus faciles à mettre en œuvre. Elles incorporent toutefois de grandes quantités de solvant. La nécessité d'utiliser des solvants aprotiques polaires (N-éthylpyrrolidone (NEP), N-méthylpyrrolidone (NMP), diméthyléthylène urée (DMEU)) conduit à des impacts sur l'environnement et la santé qui ne sont pas négligeables.

Lorsqu'elles sont livrées en poudre diluable dans l'eau, on s'affranchit alors de la contrainte liée à l'utilisation de solvant mais ces résines PAI montrent également une stabilité thermique qui est jugée insuffisante. En effet, lors de l'étape de frittage du PTFE (réalisée à plus de 370°C et préférentiellement à 415°C), une petite fraction de
5 résine PAI se décompose ce qui est un inconvénient même si ce phénomène est sans incidence sur la plupart des propriétés du revêtement obtenu. De plus, l'utilisation d'une amine labile pour la mise en œuvre en phase aqueuse de la résine PAI conduit à générer une proportion de composés organiques volatiles qui n'est pas négligeable lorsque l'on travaille en milieu aqueux, ce qui induit un jaunissement non acceptable du
10 revêtement obtenu.

D'un autre côté, on connaît la préparation de silice greffée par des acides polyamiques (Peng Liu, Iranian polymer Journal 14, (11) 2005, 968-972). Ces silices greffées présentent effectivement des tenues en températures améliorées mais d'une part le composé de départ est une silice déjà existante, et d'autre part l'ensemble des
15 modifications de la silice est réalisé en milieu solvant. Leur utilisation est suggérée (cf. conclusion) dans des milieux solvants ce qui ne résout pas la problématique des contraintes environnementales.

Les documents brevet EP 0386379 et FR 2625450 de Corning Glass Works décrivent tous deux et de manière similaire des mélanges de PAI et d'un aminosilane.
20 Dans la façon de procéder qui est décrite, l'aminosilane est mélangé avec le précurseur de PAI déjà en solution aqueuse, c'est-à-dire que le précurseur de PAI incorpore déjà une amine pour la salification ainsi que, compte tenu du choix de PAI décrit dans les exemples, un solvant, ce solvant étant nécessaire pour la réalisation du mélange sous forme liquide.

25 Ces documents brevet ne s'exonèrent ni de la présence de l'amine volatile susceptible de générer du jaunissement ni de la présence de solvant aprotique polaire potentiellement toxique.

Pour remédier à ces inconvénients, la demanderesse a mis au point une composition aqueuse à base de polyimide ou de polyamide-imide ou de polyamide-
30 acide amique, contenant un aminosilane ou un silazane.

L'utilisation d'un aminosilane ou d'un silazane permet d'obtenir un polyélectrolyte polyamide-acide amique en émulsion dans l'eau sans utiliser des composés très nucléophiles tels que les amines qui vont s'oxyder et qui vont conduire à former des revêtements très jaunissants. Outre la diminution du jaunissement, d'autres propriétés

du revêtement obtenu sont sensiblement améliorées.

Cela permet ainsi de créer un hybride en « surréticulant » la résine PAI par l'intermédiaire des silanols. Ceci est possible parce que l'aminosilane est en quelque sorte préréparti sur la chaîne PAI. De plus, cela permet aussi d'améliorer la résistance à l'abrasion du revêtement obtenu en générant dans la formule des nanodomains de silice obtenus par la condensation des silanols entre eux. Cela permet également d'obtenir une stabilité thermique nettement renforcée du film polymère nanochargé. Une stabilité thermique peut par exemple être mesurée par l'observation du décalage de la température de transition vitreuse d'au moins 20°C et un décalage de la courbe de dégradation thermique sous azote d'au minimum 40°C entre un produit semi-fini standard et un produit semi-fini selon l'invention.

Ce film de PAI nanochargé présente une bonne adhérence sur le substrat métallique qui est en outre fortement améliorée en raison du couplage d'une partie des silanols avec le support métallique.

Le polymère tel que le PAI, et plus encore dans le cas d'un polyamide-acide amique, contient beaucoup de terminaisons réactives, en particulier telles que les groupes carboxyliques et amides, qui vont pouvoir réagir avec le groupe réactif azoté de l'aminosilane ou du silazane. Le PAI en solution dans un solvant de type aprotique polaire (NEP, NMP, DMEU, diméthylsulfoxyde (DMSO) etc.) ou sous forme de poudre humide dans de l'eau est mis en émulsion dans l'eau par réaction avec l'aminosilane ou le silazane. Lors de ce procédé, les groupements aminosilanes ou silazanes se greffent à la chaîne PAI via leur terminaison NH_2 et NH respectivement. Il est également possible qu'une partie des aminosilanes puisse se greffer directement sur le polyamide-acide amique par leurs groupements alcoxy (méthoxy ou éthoxy ou sous la forme de silanols). Lorsque la mise en solution aqueuse est réalisée et compte-tenu de l'acidité locale du milieu due à la présence de groupes carboxyliques encore libres, on observe une hydrolyse des groupements alcoxysilanes en silanols ce qui renforce encore la compatibilisation avec l'eau. On complète si nécessaire la formulation avec un mélange d'alkoxysilane. Lors de l'étuvage de la composition et après évaporation de l'eau et des alcools, la réticulation de l'ensemble est obtenue par une réaction de condensation de type sol-gel qui crée un réseau de nanocharges de silice dans la matrice organique PAI et par une cyclisation des groupements imides. Ceci permet d'obtenir une structure hybride organique-inorganique avec la formation d'un réseau de silice parfaitement dispersé et de taille nanométrique dans la matrice PAI.

La présente invention a donc plus particulièrement pour objet une composition aqueuse (ou composition de semi-fini) comprenant un polyimide ou un polyamide-imide ou un polyamide-acide amique ainsi qu'une base de Lewis, un solvant aprotique polaire, et au moins 15 % d'eau par rapport au poids total de ladite composition, caractérisée en ce que la base de Lewis est un aminosilane ou un silazane.

De manière avantageuse, l'aminosilane ou le silazane sont présents dans ladite composition à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

De manière avantageuse, l'aminosilane est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

De manière avantageuse, le silazane est l'hexaméthylidisilazane.

De manière avantageuse, le solvant aprotique polaire est présent à raison de 1 à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition.

De manière avantageuse, le solvant aprotique polaire est la N-éthylmorpholine, la N-éthylpyrrolidone ou le diméthylsulfoxyde.

La présente invention a encore pour objet une composition de primaire de revêtement antiadhésif comprenant une composition aqueuse selon l'invention telle que définie ci-dessus et une dispersion de résine fluorocarbonée.

La résine fluorocarbonée peut être choisie dans le groupe comprenant les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), les copolymères de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA), les copolymères de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropène (FEP), les polyfluorures de vinylidène (PVDF), le MVA (copolymère de TFE/PMVE), les terpolymères TFE/PMVE/FAVE, l'ETFE, et leurs mélanges.

On utilisera de préférence le polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou un mélange (PTFE/PFA) de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA), ou un mélange (PTFE/FEP) de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropène (FEP).

La présente invention a encore pour objet un procédé de préparation d'une composition aqueuse (ou composition de semi-fini) selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

- a) un polymère polyimide ou polyamide-imide ou polyamide-acide amique est mis en solution dans un solvant aprotique polaire pour former un mélange homogène ;
- b) une base de Lewis est introduite dans ledit mélange pour la fixer sur ledit polymère ; et
- c) de l'eau est ajoutée au mélange ainsi formé.

De manière optionnelle, une deuxième base de Lewis, qui n'est ni un silane, ni un silazane, peut être en outre ajoutée au mélange issu de l'étape c).

La présente invention a encore pour objet un procédé de préparation d'une composition de primaire de revêtement antiadhésif comprenant d) le mélange d'une composition aqueuse (ou composition de semi-fini) telle que définie précédemment ou telle qu'obtenue par le procédé de préparation d'une composition aqueuse tel que défini précédemment avec une dispersion de résine fluorocarbonée.

De manière optionnelle, des charges et/ou pigments peuvent être ajoutés au mélange de la composition aqueuse et de la dispersion de résine fluorocarbonée.

La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un article comprenant les étapes suivantes :

- A. la fourniture d'un substrat métallique présentant deux faces opposées ;
- B. l'application sur l'une des faces dudit substrat d'au moins une couche de composition de primaire de revêtement antiadhésif telle que définie précédemment ou telle qu'obtenue par le procédé de préparation d'une composition de primaire tel que défini précédemment ;
- C. l'application sur ladite couche de composition de primaire d'au moins une couche de composition de finition comprenant au moins une résine fluorocarbonée ; puis
- D. la cuisson de l'ensemble à une température comprise entre 370°C et 430°C.

Enfin, la présente invention a encore pour objet un article susceptible d'être obtenu selon le procédé de fabrication d'un article selon l'invention.

Il s'agira par exemple d'un article culinaire dont l'une des faces constitue une face interne destinée à être en contact avec des aliments placés à l'intérieur dudit article et l'autre face est une face externe convexe destinée à être en contact avec une source de chaleur.

EXEMPLES

Tests

5 Détermination de l'extrait sec d'une composition aqueuse de semi-fini ou de primaire

PRINCIPE

L'extrait sec d'un produit est la partie solide résiduelle restant après évaporation des matières volatiles qu'il contient. La température et la durée de séchage jouent un grand rôle car les solvants à point d'ébullition élevé, les fractions de monomères, les diluants réactifs et les sous-produits de réaction (selon leur degré de rétention) quittent très lentement le film en formation. Il est donc très important de définir de façon très conventionnelle des conditions de séchage normalisées, aussi proches que possible de la pratique.

MODE OPERATOIRE

Pour mesurer cet extrait sec, on procède de la manière suivante :

- on pèse une coupelle en aluminium : m_0 = masse de la coupelle ;
- on dispose entre 0,5 g et 3 g de produit à étudier dans cette coupelle ;
- 20 - on pèse la coupelle remplie : m_1 = masse de la coupelle remplie ;
- on place la coupelle dans une étuve à 210°C pendant deux heures ;
- après étuvage et après refroidissement on pèse la coupelle : m_2 = masse de la coupelle remplie après étuvage et refroidissement ;
- l'extrait sec est donné par la formule (1) ci-dessous :

25
$$\text{Extrait sec} = 100 * [(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)]$$

Evaluation de la stabilité de la viscosité d'une composition aqueuse de semi-fini ou de primaire

30 Il s'agit d'évaluer la stabilité de la viscosité d'une composition aqueuse de semi-fini (sans PTFE) ou de primaire (avec PTFE et charges) appliquée par pulvérisation en mesurant les temps d'écoulement selon la norme DIN EN ISO 2433/ASTM D5125 au moyen d'une coupe 2,5 ou d'une coupe 4.

- La viscosité correspond au temps d'écoulement continu exprimé en secondes du volume de la coupe à travers l'orifice calibré. Le choix de la coupe est fait en fonction de la viscosité supposée du produit.
- Le suivi de l'évolution de la viscosité est réalisé par la mesure du temps d'écoulement continu du volume normalisé et à température ambiante tout de suite après la préparation des compositions, et par le suivi de l'évolution de cette viscosité dans le temps à température ambiante ;
- Les compositions une fois formulées sont mises en étuve à 40°C ; le suivi dans le temps de l'évolution du temps d'écoulement, et donc de la viscosité (évaluation de la stabilité de l'émulsion après vieillissement à 40°C), est alors réalisé.

Mode opératoire et procédé

Dans un réacteur, la résine PAI est introduite. La résine peut être soit sous forme d'une poudre humide (acide polyamique ou polyamide-acide amique (PAA) d'indice d'hydroxyle compris entre 40 et 200 meq de KOH/g), soit sous forme d'un polymère PAI en solution dans un solvant aprotique polaire.

De préférence, dans le cas où la résine PAI est sous forme d'une poudre, la poudre est solubilisée dans un solvant aprotique polaire, de préférence non toxique, voire non classé.

La réaction de neutralisation des groupements acides terminaux du PAI ou du PAA avec la fonction amine de l'aminosilane conduit à la mise en œuvre en phase aqueuse ou en phase eau + solvant de la résine PAI. Dans ces conditions, la condensation des groupements silanols sur eux-mêmes est réduite. De cette manière, on greffe chimiquement un alcoxysilane sur une résine PAI.

Puis, dans la phase suivante, on hydrolyse progressivement des groupements alcoxysilanes en groupements hydroxylés, silanols, qui par condensation lors de la cuisson forment un réseau nanostructuré de silice au sein de la matrice polymère.

La résine ainsi dispersée en phase aqueuse ou dans de l'eau mélangée avec un co-solvant peut être utilisée telle quelle dans les formulations de primaires fluorés.

Ce mélange reste stable malgré l'alcalinité de la dispersion de PTFE, la condensation des silanols, générant une phase inorganique très finement dispersée et plus ou moins liée à la matrice PAI, ne s'observant que lors de la cuisson.

EXEMPLE 1 : SEMI-FINI comparatif SFc1**Préparation d'une composition aqueuse à base de PAI (poudre) et de triéthylamine**

5 On réalise une composition aqueuse de semi-fini SFc1 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

- | | |
|---|---------|
| - polyamide-acide amique (à 35 % d'extrait sec) : | 103,0 g |
| - triéthylamine : | 21,4 g |
| - eau déminéralisée : | 485,0 g |

10 TOTAL : 609,4 g

Pour réaliser la composition aqueuse de semi-fini SFc1, on procède comme suit :

- un mélange de l'eau et de la triéthylamine est introduit dans un réacteur ;
- le mélange obtenu est mis sous agitation, puis chauffé à une température de 65°C
- 15 +/-5°C ;
- la poudre de polyamide-acide amique est ensuite introduite, sous agitation, dans le mélange ;
- le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à 65°C pendant au minimum 5 heures et jusqu'à 10 heures au maximum.

20 Les propriétés de la composition aqueuse SFc1 ainsi obtenue sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 6 %
- extrait sec mesuré dans la composition : 6,3 %
- 25 - Il s'agit d'un produit translucide de couleur miel, visqueux.
- viscosité (en coupe 4 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 50 sec
- après mise en vieillissement à 40°C, le produit forme un gel après seulement 10 jours de stockage (pas d'écoulement, viscosité non mesurable).

EXEMPLE 2 : SEMI-FINI comparatif SFc2**Préparation d'une composition aqueuse à base de PAI (poudre), de triéthylamine et de silice colloïdale**

5 On réalise une composition aqueuse de semi-fini SFc2 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

	- polyamide-acide amique (à 35 % d'extrait sec) :	103,0 g
	- triéthylamine :	21,4 g
	- eau déminéralisée :	485,0 g
10	- silice colloïdale (à 30 % d'extrait sec) :	16,0 g
	TOTAL :	625,4 g

Le taux de silice utilisée dans cette composition conduit à un taux final de silice dans le film sec de 11,6 % en poids par rapport au poids total du film sec.

15

Pour réaliser la composition aqueuse de semi-fini SFc2, on procède comme suit :

- un mélange de l'eau et de la triéthylamine est introduit dans un réacteur ;
- le mélange obtenu est mis sous agitation, puis chauffé à une température de 65°C +/-5°C ;
- 20 ▪ la poudre de polyamide-acide amique est ensuite introduite, sous agitation, dans le mélange ;
- le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à 65°C pendant au minimum 5 heures et jusqu'à 10 heures au maximum ;
- 25 ▪ le mélange obtenu est laissé refroidir puis la dispersion colloïdale de silice de taille de l'ordre de 40 à 200 nm est introduite dans le mélange à température ambiante.

Les propriétés de la composition aqueuse SFc2 ainsi obtenue sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 6,6 %
- 30 - extrait sec mesuré dans la composition : 6,9 %
- Il s'agit d'un produit translucide de couleur miel, visqueux.
- viscosité (en coupe 4 selon la norme DIN EN ISO 2433/ASTM D5125) : 80 sec
- après mise en vieillissement à 40°C, le produit forme un gel après seulement 10 jours de stockage (pas d'écoulement, viscosité non mesurable).

EXEMPLE 3 : SEMI-FINI SF1 selon l'invention**Préparation d'une composition aqueuse à base de polyamide-acide amique (PAA) et d'aminosilane (avec un co-solvant)**

5 Le PAA utilisé a des groupements terminaux de l'ordre de 200 meq de KOH/g. On utilise une résine PAA commercialisée sous la dénomination TORLON AI 30LM de chez Solvay.

On utilise comme aminosilane du 3-aminopropyltriéthoxysilane en solution aqueuse, et en particulier le produit commercialisé par DEGUSSA sous la dénomination
10 commerciale Dynasylan AMEO.

Le co-solvant utilisé est la N-éthylmorpholine ou 4-acétylmorpholine (RN-CAS : 1696-20-4).

On réalise une composition aqueuse de semi-fini SF1 comportant les composés
15 suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

- polyamide-acide amique (à 35,5 % d'extrait sec) :	18,1 g
- N-éthylmorpholine :	61,1 g
- 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (100 %) :	1,1 g
- eau déminéralisée :	19,7 g
20 - triéthylamine :	0,9 g
TOTAL :	100,9 g

Le taux de silicium apporté par l'APTES dans cette composition conduit à un taux
final de silicium dans le film sec de l'ordre de 2 % en poids par rapport au poids total du
25 film sec.

Pour réaliser la composition aqueuse de semi-fini SF1, on procède comme suit :

- la poudre de polyamide-acide amique que l'on solubilise dans le solvant non étiqueté est introduite dans un réacteur ;
- 30 ▪ le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est ensuite introduit, sous agitation lente, dans le mélange ;
- le mélange est agité mécaniquement pendant au moins 2 heures avec une pale marine montée sur un mélangeur Rayneri ;
- une solution limpide et homogène en solvant est ainsi obtenue ;

- le système d'agitation est ensuite modifié : une pale cisailante est montée sur le mélangeur Rayneri ;
 - l'eau est ensuite ajoutée au goutte à goutte avec une ampoule de coulée ayant un débit de l'ordre de 0,0015 g/min ;
- 5 ▪ un changement de phase solvant vers une phase aqueuse parfaitement dispersée est observé ;
- une émulsion est obtenue : le produit est un produit laiteux et stable ;
 - pour améliorer la stabilité de la viscosité de cette émulsion de sol-gel, une base, telle que la triéthylamine, qui permet d'avoir une stabilité à l'ambiante de plusieurs
- 10 semaines, est ajoutée.

Les propriétés de la composition aqueuse SF1 ainsi obtenue sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 6,9 %
 - extrait sec mesuré dans la composition : 7,2 %
- 15 - pH = 10,4
- Il s'agit d'un produit laiteux et stable.
 - viscosité (en coupe 2,5 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 42 sec

20 **EXEMPLE 4 : SEMI-FINI SF2 selon l'invention**

Préparation d'une composition aqueuse à base de polyamide-acide amique (PAA) et d'aminosilane (avec un co-solvant)

Le PAA utilisé a des groupements terminaux de l'ordre de 200 meq de KOH/g.

25 On utilise une résine PAA commercialisée sous la dénomination TORLON AI 30LM de chez Solvay.

On utilise comme aminosilane du 3-aminopropyltriéthoxysilane en solution aqueuse, et en particulier le produit commercialisé par DEGUSSA sous la dénomination commerciale Dynasytan AMEO.

30 Le co-solvant utilisé est le diméthylsulfoxyde (DMSO) qui est un solvant non étiqueté.

On réalise une composition aqueuse de semi-fini SF2 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

5	- polyamide-acide amique (à 35,5 % d'extrait sec) :	18,1 g
	- DMSO :	61,1 g
	- 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (100 %) :	1,1 g
	- eau déminéralisée :	19,7 g
	- triéthylamine :	0,9 g
TOTAL :		100,9 g

10 Le taux de silicium apporté par l'APTES dans cette composition conduit à un taux final de silicium dans le film sec de l'ordre de 2 % en poids par rapport au poids total du film sec.

Pour réaliser la composition aqueuse de semi-fini SF2, on procède comme suit :

- 15
- la poudre de polyamide-acide amique que l'on solubilise dans le solvant non étiqueté est introduite dans un réacteur ;
 - le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est ensuite introduit, sous agitation lente, dans le mélange ;
 - le mélange est agité mécaniquement pendant au moins 2h avec une pale marine
- 20
- montée sur un mélangeur Rayneri ;
 - une solution limpide et homogène en solvant est ainsi obtenue ;
 - le système d'agitation est ensuite modifié : une pale cisailante est montée sur le mélangeur Rayneri ;
 - l'eau est ensuite ajoutée au goutte à goutte avec une ampoule de coulée ayant un
- 25
- débit de l'ordre de 0,0015 g/min ;
 - un changement de phase solvant vers une phase aqueuse parfaitement dispersée est observé ;
 - une émulsion est obtenue : le produit est un produit laiteux et stable ;
 - pour améliorer la stabilité de la viscosité de cette émulsion de sol-gel, une base, telle
- 30
- que la triéthylamine, qui permet d'avoir une stabilité à l'ambiante de plusieurs semaines, est ajoutée.

Les propriétés de la composition aqueuse SF2 ainsi obtenue sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 6,9 %
 - extrait sec mesuré dans la composition : 7,2 %
 - pH = 10,4
- 5 - Il s'agit d'un produit laiteux et stable.
- viscosité (en coupe 2,5 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 42 sec

EXEMPLE 5 : SEMI-FINI SF3 selon l'invention

10 Préparation d'une composition aqueuse à base de polyamide-imide (PAI) (avec un co-solvant) et d'aminosilane

Le PAI utilisé est une résine PAI, commercialisée sous la dénomination RHODEFTAL 210ES de chez HUNTSMAN dont l'extrait sec est de 29 % dans de la
15 N-éthylpyrrolidone.

On utilise comme aminosilane du 3-aminopropyltriéthoxysilane en solution aqueuse, et en particulier le produit commercialisé par DEGUSSA sous la dénomination commerciale Dynasylan AMEO.

20 On réalise une composition aqueuse de semi-fini SF3 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

	- polyamide-imide (à 29 % d'extrait sec) :	24,0 g
	- N-éthylpyrrolidone :	53,5 g
	- 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (100 %) :	1,2 g
25	- eau déminéralisée :	21,3 g
	- triéthylamine :	0,9 g
	TOTAL :	100,9 g

Le taux de silicium apporté par l'APTES dans cette composition conduit à un taux
30 final de silicium dans le film sec de l'ordre de 2 % en poids par rapport au poids total du film sec.

Pour réaliser la composition aqueuse de semi-fini SF3, on procède comme suit :

- le polyamide-imide que l'on dilue dans la N-éthylpyrrolidone est introduit dans un réacteur ;
 - le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est ensuite introduit, sous agitation lente,
5 dans le mélange ;
 - le mélange est agité mécaniquement pendant au moins 2h avec une pale marine montée sur un mélangeur Rayneri ;
 - une solution limpide et homogène en solvant est obtenue ;
 - le système d'agitation est ensuite modifié : une pale cisailante est montée sur le
10 mélangeur Rayneri ;
 - l'eau est ensuite ajoutée au goutte à goutte avec une ampoule de coulée ayant un débit de l'ordre de 0,0015 g/min ;
 - un changement de phase solvant vers une phase aqueuse parfaitement dispersée est observé ;
 - 15 ▪ une émulsion est obtenue : le produit est un produit laiteux et stable ;
 - pour améliorer la stabilité de la viscosité de cette émulsion de sol-gel, une base, telle que la triéthylamine, qui permet d'avoir une stabilité à l'ambiante de plusieurs semaines, est ajoutée.
- 20 Les propriétés de la composition aqueuse SF3 ainsi obtenue sont les suivantes :
- extrait sec théorique : 7.42 %
 - extrait sec mesuré dans la composition : 7,6 %
 - pH = 10,4
 - Il s'agit d'un produit laiteux et stable.
 - 25 - viscosité (en coupe 2,5 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 45 sec

EXEMPLE 6 : SEMI-FINI SF4 selon l'invention

Préparation d'une composition aqueuse à base de polyamide-acide amique (PAA) 30 et de silazane (avec un co-solvant)

Le PAA utilisé a des groupements terminaux de l'ordre de 200 meq de KOH/g.
On utilise une résine PAA commercialisée sous la dénomination TORLON AI 30LM de chez Solvay.

On utilise, comme silazane, l'hexaméthylidisilazane de masse molaire 161,39 g/mol.

Le co-solvant utilisé est la N-éthylmorpholine (ou 4-acétylmorpholine) (RN-CAS : 1696-20-4).

5

On réalise une composition aqueuse de semi-fini SF4 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

	- polyamide-acide amique (à 35,5 % d'extrait sec) :	18,1 g
	- N-éthylmorpholine :	61,1 g
10	- hexaméthylidisilazane (100 %) :	1,1 g
	- eau déminéralisée :	19,7 g
	- triéthylamine :	0,9 g
	TOTAL :	100,9 g

15 Le taux de silicium apporté par l'APTES dans cette composition conduit à un taux final de silicium dans le film sec de l'ordre de 3 % en poids par rapport au poids total du film sec.

Pour réaliser la composition aqueuse de semi-fini SF4, on procède comme suit :

- 20
- la poudre de polyamide-acide amique que l'on solubilise dans le solvant non étiqueté est introduite dans un réacteur ;
 - l'hexaméthylidisilazane est ensuite introduit, sous agitation lente, dans le mélange ;
 - le mélange est agité mécaniquement pendant au moins 2h avec une pale marine montée sur un mélangeur Rayneri ;
- 25
- une solution limpide et homogène en solvant est obtenue ;
 - le système d'agitation est ensuite modifié : une pale cisailante est montée sur le mélangeur Rayneri ;
 - l'eau est ensuite ajoutée au goutte à goutte avec une ampoule de coulée ayant un débit de l'ordre de 0,0015 g/min ;
- 30
- un changement de phase solvant vers une phase aqueuse parfaitement dispersée est observé ;
 - une émulsion est obtenue : le produit est un produit laiteux et stable ;

- pour améliorer la stabilité de la viscosité de cette émulsion de sol-gel, une base, telle que la triéthylamine, qui permet d'avoir une stabilité à l'ambiante de plusieurs semaines, est ajoutée.

5 Les propriétés de la composition aqueuse SF4 ainsi obtenue sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 6,9 %
- extrait sec mesuré dans la composition : 7,2 %
- pH = 10,4
- Il s'agit d'un produit laiteux et stable.

10 - viscosité (en coupe 2,5 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 39 sec

EXEMPLE 7 : PRIMAIRE comparatif Pc1

Préparation d'un primaire fluoré Pc1 à partir du semi-fini SFc1

15

On réalise une composition aqueuse fluorée de primaire à partir du semi-fini SFc1 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

	- dispersion colloïdale de PTFE (à 60 % d'extrait sec) :	289,3 g
20	- noir de carbone (à 25 % d'extrait sec dans l'eau) :	40,8 g
	- silice colloïdale (à 30 % d'extrait sec dans l'eau) :	164,6 g
	- semi-fini SFc1 (à 6 % d'extrait sec dans l'eau) :	237,0 g
	- système de tensio-actifs (à 12 % d'extrait sec dans l'eau) :	51,3 g
	- eau déminéralisée :	421,8 g
25	- 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (100 %) :	9,4 g
	- triéthylamine :	2,0 g
	TOTAL :	1216,2 g

30 Le taux de silicium apporté par l'APTES dans cette composition conduit à un taux final de silicium dans le film sec de l'ordre de 0.5 % en poids par rapport au poids total du film sec.

Les propriétés de la composition de primaire Pc1 ainsi obtenue sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 21,7 %
- extrait sec mesuré dans la composition : 22,4 %
- 5 - pH = 8,5
- viscosité (en coupe 2,5 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 65 sec
- Il s'agit d'un produit laiteux mais très instable qui décante de façon irréversible.

10 L'ajout d'APTES en post-addition dans un primaire fluoré conduit à une condensation rapide des groupements silanols avec la formation d'un gel irréversible. Ce primaire n'est pas applicable sur un support.

EXEMPLE 8 : PRIMAIRE P1 selon l'invention

15 Préparation d'un primaire fluoré P1 à partir du semi-fini SF1

On réalise une composition aqueuse fluorée de primaire à partir du semi-fini SF1 comportant les composés suivants, leurs quantités respectives étant indiquées en g :

	- dispersion colloïdale de PTFE (à 60 % d'extrait sec) :	298,3 g
20	- noir de carbone (à 25 % d'extrait sec dans l'eau) :	42,1 g
	- silice colloïdale (à 30 % d'extrait sec dans l'eau) :	169,7 g
	- semi-fini SF1 (à 6,9 % d'extrait sec dans l'eau + NEM) :	213,2 g
	- système de tensio-actifs (à 12 % d'extrait sec dans l'eau) :	53,0 g
	- eau déminéralisée :	223,7 g
25	TOTAL :	1000,0 g

Les propriétés du mélange aqueux ainsi obtenu sont les suivantes :

- extrait sec théorique : 26,2 %
- extrait sec mesuré dans la composition : 25,9 %
- 30 - pH = 8,5
- viscosité (en coupe 2,5 selon la norme DIN EN ISO 2433 / ASTM D5125) : 50 sec
- Il s'agit d'un produit laiteux qui est très stable, pas d'évolution de la viscosité à l'ambiante de plus de 5 % sur 2 mois de stockage.

REVENDICATIONS

1. Composition aqueuse comprenant :

- un polyimide ou un polyamide-imide ou un polyamide-acide amique,
- une base de Lewis,
- un solvant aprotique polaire, et
- au moins 15 % d'eau par rapport au poids total de ladite composition, caractérisée en ce que la base de Lewis est un aminosilane ou un silazane.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'aminosilane ou le silazane sont présents dans ladite composition à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle l'aminosilane est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle le silazane est l'hexaméthylidisilazane.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le solvant aprotique polaire est présent à raison de 1 à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le solvant aprotique polaire est la N-éthylmorpholine.

7. Composition de primaire de revêtement antiadhésif comprenant une composition aqueuse telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes et une dispersion de résine fluorocarbonée.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle la résine fluorocarbonée est choisie dans le groupe comprenant les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), les copolymères de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA), les copolymères de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropène (FEP), les polyfluorures de

vinylidène (PVDF), le MVA (copolymère de TFE/PMVE), les terpolymères TFE/PMVE/FAVE, l'ETFE, et leurs mélanges.

9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle la résine fluorocarbonée est le polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou un mélange (PTFE/PFA) de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA), ou un mélange (PTFE/FEP) de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropène (FEP).

10. Procédé de préparation d'une composition de primaire de revêtement antiadhésif comprenant les étapes suivantes :

- a) un polymère polyimide ou polyamide-imide ou polyamide-acide amique est mis en solution dans un solvant aprotique polaire pour former un mélange homogène ;
- b) une base de Lewis est introduite dans ledit mélange pour la fixer sur ledit polymère ;
- c) de l'eau est ajoutée au mélange ainsi formé ; et
- d) une dispersion fluorocarbonée est ajoutée au mélange issu de l'étape c).

11. Procédé de fabrication d'un article comprenant les étapes suivantes :

- A. la fourniture d'un substrat métallique présentant deux faces opposées ;
- B. l'application sur l'une des faces dudit substrat d'au moins une couche de composition de primaire telle que définie selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 ou obtenue selon le procédé de la revendication 10 ;
- C. l'application sur ladite couche de composition de primaire d'au moins une couche de composition de finition comprenant au moins une résine fluorocarbonée ; puis
- D. la cuisson de l'ensemble à une température comprise entre 370°C et 430°C.

12. Article susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que défini selon la revendication 11.

13. Article selon la revendication 12, constituant un article culinaire dont l'une des faces constitue une face interne destinée à être en contact avec des aliments

placés à l'intérieur dudit article et l'autre face est une face externe convexe destinée à être en contact avec une source de chaleur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/053368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A47J36/02 B05D5/08 C09D179/08 C08K5/54 C08L79/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A47J B05D C09D C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/153337 A1 (SEB SA [FR]) 17 October 2013 (2013-10-17)	10
Y	claims; examples -----	1-13
X	EP 0 323 882 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) 12 July 1989 (1989-07-12)	12
Y	claims; examples -----	1-13
Y	EP 0 386 379 A1 (CORNING GLASS WORKS [US] CORNING INC [US]) 12 September 1990 (1990-09-12) cited in the application claims; examples -----	1-13
Y	EP 0 386 380 A1 (CORNING GLASS WORKS [US] CORNING INC [US]) 12 September 1990 (1990-09-12) claims; examples ----- -/-	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 2015

Date of mailing of the international search report

13/05/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vaccaro, Eleonora

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/053368

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 304 022 A2 (DU PONT [US]) 22 February 1989 (1989-02-22) page 4, line 15 - page 5, line 11; examples -----	1-13
Y	US 5 043 418 A (OLSON DANIEL R [US] ET AL) 27 August 1991 (1991-08-27) column 1, line 5 - line 14; examples -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/053368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013153337	A1	17-10-2013	CN 104271692 A 07-01-2015
			EP 2836561 A1 18-02-2015
			FR 2989379 A1 18-10-2013
			US 2015072091 A1 12-03-2015
			WO 2013153337 A1 17-10-2013
EP 0323882	A1	12-07-1989	DE 68902145 D1 27-08-1992
			DE 68902145 T2 25-02-1993
			EP 0323882 A1 12-07-1989
			FR 2625450 A1 07-07-1989
			JP H024478 A 09-01-1990
			US 4961996 A 09-10-1990
			US 5037701 A 06-08-1991
EP 0386379	A1	12-09-1990	EP 0386379 A1 12-09-1990
			ES 2060797 T3 01-12-1994
EP 0386380	A1	12-09-1990	DE 68917288 D1 08-09-1994
			DE 68917288 T2 09-02-1995
			EP 0386380 A1 12-09-1990
			ES 2064466 T3 01-02-1995
			HK 1001047 A1 22-05-1998
EP 0304022	A2	22-02-1989	EP 0304022 A2 22-02-1989
			JP S6469667 A 15-03-1989
US 5043418	A	27-08-1991	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053368

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A47J36/02 B05D5/08 C09D179/08 C08K5/54 C08L79/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A47J B05D C09D C08K C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2013/153337 A1 (SEB SA [FR]) 17 octobre 2013 (2013-10-17)	10
Y	revendications; exemples -----	1-13
X	EP 0 323 882 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) 12 juillet 1989 (1989-07-12)	12
Y	revendications; exemples -----	1-13
Y	EP 0 386 379 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) CORNING INC [US] 12 septembre 1990 (1990-09-12) cité dans la demande revendications; exemples -----	1-13
Y	EP 0 386 380 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) CORNING INC [US] 12 septembre 1990 (1990-09-12) revendications; exemples ----- -/-	1-13
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "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 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 avril 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/05/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Vaccaro, Eleonora

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 304 022 A2 (DU PONT [US]) 22 février 1989 (1989-02-22) page 4, ligne 15 - page 5, ligne 11; exemples	1-13
Y	US 5 043 418 A (OLSON DANIEL R [US] ET AL) 27 août 1991 (1991-08-27) colonne 1, ligne 5 - ligne 14; exemples	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053368

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013153337	A1	17-10-2013	CN 104271692 A	07-01-2015
			EP 2836561 A1	18-02-2015
			FR 2989379 A1	18-10-2013
			US 2015072091 A1	12-03-2015
			WO 2013153337 A1	17-10-2013

EP 0323882	A1	12-07-1989	DE 68902145 D1	27-08-1992
			DE 68902145 T2	25-02-1993
			EP 0323882 A1	12-07-1989
			FR 2625450 A1	07-07-1989
			JP H024478 A	09-01-1990
			US 4961996 A	09-10-1990
			US 5037701 A	06-08-1991

EP 0386379	A1	12-09-1990	EP 0386379 A1	12-09-1990
			ES 2060797 T3	01-12-1994

EP 0386380	A1	12-09-1990	DE 68917288 D1	08-09-1994
			DE 68917288 T2	09-02-1995
			EP 0386380 A1	12-09-1990
			ES 2064466 T3	01-02-1995
			HK 1001047 A1	22-05-1998

EP 0304022	A2	22-02-1989	EP 0304022 A2	22-02-1989
			JP S6469667 A	15-03-1989

US 5043418	A	27-08-1991	AUCUN	

POWER OF ATTORNEY

I, the undersigned **Hubert KIEHL**

on behalf of **SEB S.A.**

a company legally existing, that accomplishes its social object and organized under the laws of **France**, residing at (City) **Ecully** (Country) **France**

_____, hereby grant a full and sufficient Power of Attorney to Consuelo Benjumea Rendón, duly registered attorney, with citizenship identity number 43.015.585 and Professional enrollment number 191225 and to Eliana Moreno Bohórquez, with citizenship identity number 51.975.664 and Professional enrollment number 83823; the former as Principal Attorney and the latter as alternate Attorney, to duly represent and act individually and/or jointly in between any juridic and/or natural person, before the proper Administrative, Judicial and/or Contentious Offices and Authorities in all and any Intellectual Property Matters.

Considering the above, the attorneys hold sufficient and full Power of Attorney to specially initiate, further follow until conclusion of the following process: a) filing of Tradenames, and the like, b) Trademarks, Slogans, c) Patents, Utility Models, Industrial Models and Designs; d) file and answer cancellation actions; e) file and answer oppositions; f) modify any and all applications and/or registration of trademarks, distinctive signs and or new creations; g) assign, license, waive, withdraw and/or modify or limit any Intellectual Property right; h) renew any distinctive sign; i) sanitary registrations and its modifications; j) appellations of origin; k) domain names, l) unfair competition related to Intellectual Property Infringements m) consumer protection n) nullity actions, and vindication of rights; ñ) injunctions and any such measure; o) and full Power of Attorney to take any and all necessary measures in benefit and/or defense of our rights under any person and or competent authority.

PODER

Yo, _____

mayor de edad, actuando en calidad de representante legal de _____

sociedad constituida bajo las leyes de la república _____, con domicilio en (CIUDAD) _____ (PAIS) _____, confiero poder

especial, amplio y suficiente a la doctora Consuelo Benjumea Rendón, abogada en ejercicio, mayor de edad, identificada con cédula de ciudadanía número 43.015.585 y tarjeta profesional número 191225 del Consejo Superior de la Judicatura y a Eliana Moreno Bohórquez, mayor de edad, identificada con cédula de ciudadanía número 51.975.664 y tarjeta profesional número 83823 del Consejo Superior de la Judicatura; la primera como abogada principal y la segunda como como suplente, para que nos representen en forma individual o conjunta ante cualquier persona natural o jurídica o ante las autoridades judiciales, administrativas o contenciosas administrativas en todos los temas de propiedad intelectual.

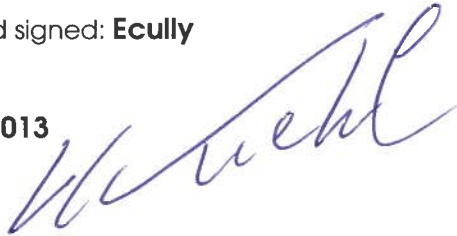
En virtud de lo anterior, las apoderadas cuentan con facultadas especialmente para iniciar y llevar hasta su terminación los siguientes procesos: a) depósitos de nombres comerciales y enseñas comerciales; b) registro de marcas, lemas comerciales; c) patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; d) presentar y responder acciones de cancelación de marcas; e) Presentar y contestar oposiciones; f) modificar cualquier solicitud de depósito o registro de signo distintivo o nuevas creaciones; g) Ceder, licenciar, renunciar o limitar derechos de propiedad industrial; h) renovación de signos distintivos; i) registros sanitarios y sus modificaciones; j) denominaciones de origen; k) nombres de dominios; l) acciones por competencia desleal, por infracciones de propiedad intelectual; m) protección al consumidor; n) acción de nulidad, de nulidad y restablecimiento del derecho; ñ) medidas cautelares; o) cualquier otra gestión necesaria en beneficio y en defensa de nuestros interés, ante cualquier persona o autoridad competente.

The attorneys are also appointed to receive, give in, compromise, substitute and revoke such substitutions, concilliate, withdraw, waive, assume, reassume, accept any and all rights and/or process rights, ratify any agents act.

Given and signed: **Ecully**

Date:

July 26, 2013



Hubert KIEHL

Vice-President, Intellectual Property

Las apoderadas quedan facultadas para recibir, transigir, sustituir, conciliar, desistir, renunciar, reasumir, aceptar los hechos del proceso, ratificar los actos de agentes oficiosos.

Dado y firmado en:

Fecha: ____ de ____ de 2013

Representante legal

RESUMEN

La presente invención se relaciona con una composición acuosa que comprende una poliimida o una poliamida-imida o un ácido poliamida-ámico, así como una base Lewis, un solvente aprótico polar, y por lo menos 15% de agua en comparación con el peso total de dicha composición, caracterizada porque la base Lewis es un aminosilano o un silazano.