



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 40119 A1** (51) Cl. internationale : **C25D 13/02; C25D 13/00**
- (43) Date de publication : **28.09.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **40119**
- (22) Date de Dépôt : **30.03.2017**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE MOHAMMED PREMIER OUJDA, Boulevard Med IV BP 524 60000 OUJDA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **AOUZAL ZAYNAB ; BOUABDALLAOUI MIMOUNA ; BEN JADI SANA ; EL JAOUHARI ABDELHADI ; BAZZAOUI MOHAMMED ; RONGGUANG WANG ; JOSE INACIO MARTINS ; BAZZAOUI EL ARBI**
- (74) Mandataire : **AOUZAL ZAYNAB**

-
- (54) Titre : **NOUVEAU PROCÉDE ECONOMIQUE ET RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT POUR LA METALLISATION DE LA CERAMIQUE EN DEUX ETAPES**
- (57) Abrégé : Le procédé décrit dans l'invention concerne l'utilisation des polymères conducteurs conjugués comme couches primaires pour rendre conductrice la surface de la céramique et permettre l'électrodéposition de revêtements métalliques homogènes adhérents et d'épaisseurs contrôlables. Ce nouveau procédé, économique et respectueux de l'environnement, constitue une bonne alternative aux techniques classiques de métallisation multi-étapes basées sur l'utilisation de produits onéreux comme les catalyseurs à base de métaux nobles (PdCb, ...) et toxiques et polluants comme les mélanges sulfo-chromiques.

Nouveau procédé économique et respectueux de l'environnement pour la métallisation de la céramique en deux étapes

Abrégé du contenu technique de l'invention :

Le procédé décrit dans l'invention concerne l'utilisation des polymères conducteurs conjugués comme couches primaires pour rendre conductrice la surface de la céramique et permettre l'électrodéposition de revêtements métalliques homogènes adhérents et d'épaisseurs contrôlables. Ce nouveau procédé, économique et respectueux de l'environnement, constitue une bonne alternative aux techniques classiques de métallisation multi-étapes basées sur l'utilisation de produits onéreux comme les catalyseurs à base de métaux nobles (PdCl_2 , ...) et toxiques et polluants comme les mélanges sulfo-chromiques.

Nouveau procédé économique et respectueux de l'environnement pour la métallisation de la céramique en deux étapes

Domaine d'application de l'invention :

Les revêtements métalliques réalisés par cette nouvelle procédure peuvent être fonctionnels, protecteurs ou décoratifs. D'où, les principaux domaines d'application de l'invention peuvent être répartis comme suit :

a) Technologie des piles à combustible :

- Remplacement du système classique "anode/membranes/cathode" dans les piles à combustibles.

b) Electronique et microélectronique :

- Circuits imprimés supportant des hautes températures.
- Composantes en microélectronique, particulièrement celles exposées aux problèmes de surchauffe.

c) Bâtiment et construction :

- Assemblage de pièces en céramique (briques, tuiles, parpaing, buses, ...) par soudage métallique.
- Matériaux de construction fonctionnels et décoratifs (articles sanitaires et ménagers, ...).

d) Art et design :

- Application aux œuvres d'art en céramique (statuettes, poteries, ...) à des fins d'esthétique ou pour la protection contre l'usure par utilisation de métaux nobles.
- Application au carrelage, à la faïence et à la mosaïque pour la conception de nouvelles gammes métallisées ou comportant des motifs décoratifs métallisés.

e) Artisanat et patrimoine :

- Application aux tesselles du Zellige marocain pour la réalisation de panneaux artisanaux avec une touche de modernité. La figure 2 illustre un exemple réalisé par imbrication de motifs obtenus avec le nouveau procédé de métallisation.

Etat de l'art :

Après la fin de la seconde guerre mondiale et plus précisément depuis le début des années 60, la métallisation des matériaux isolants a connu un véritable engouement et a conduit au développement d'une panoplie de procédures encore largement utilisées aujourd'hui. La

plupart de ces techniques étaient destinées à la métallisation des matières plastiques qui, grâce à leur formidable capacité de mise en forme, leur légèreté et leur faible coût de production ont trouvé des applications aussi nombreuses que variées, allant de l'industrie automobile à la microélectronique [1-7]. Les pièces en plastiques métallisées se sont donc avérées une alternative intéressante aux produits métalliques massifs, car moins coûteuses et plus résistantes aux agents atmosphériques, elles combinent la malléabilité et la légèreté du plastique aux propriétés de conduction, soudabilité et réflectivité des métaux.

Parmi ces matières plastiques exploitées à grande échelle dans l'industrie, l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et l'acrylonitrile butadiène styrène polycarbonate (ABS-PC) représentent à eux seuls plus de 90% des polymères métallisés [8].

Toutes les techniques utilisées pour la métallisation des substrats plastiques, que ce soit en phase solide liquide ou gazeuse, nécessitent une étape préliminaire de conditionnement de la surface afin d'augmenter sa rugosité et optimiser l'adhérence du revêtement métallique. Ce prétraitement peut se faire mécaniquement par projection d'abrasifs comme le sable [9], chimiquement par décapage acide [10-13] ou physiquement par irradiation laser [14,15] ou modification au plasma [16-19] ... Dans le cas des méthodes de métallisation en phase solide ou gazeuse, ce prétraitement de rugosification est directement suivi par le dépôt de la couche métallique.

Cependant, le procédé de métallisation le plus largement répandu et qui aboutit aux meilleurs résultats est le placage sans courant (*Electroless metal plating*) où le dépôt du métal se fait de façon autocatalytique [6]. Ce procédé implique au moins quatre étapes :

i) Le conditionnement : se fait par immersion des échantillons polymériques dans un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique [20,21]. Ce décapage chimique joue un double rôle, il assure au revêtement métallique ultérieur, à la fois, une adhérence mécanique grâce à la création de pores (augmentation de la rugosité de surface) et chimique par oxydation de la surface et formation de sites réactifs (augmentation de la mouillabilité du polymère).

ii) La neutralisation : procède par rinçage et sert à nettoyer la surface des échantillons polymériques de tous les contaminants et résidus qui résultent de la 1^{ère} étape et qui restent piégés dans les cavités et les pores créés lors du décapage acide.

iii) L'activation : basée sur l'utilisation de catalyseurs composés de métaux nobles comme le platine, l'or ou le palladium, elle commence par immersion dans une solution acide de

chlorure stanneux SnCl_2 , les ions Sn^{2+} s'adsorbent à la surface du polymère. Ensuite, le substrat est plongé dans une solution acide de chlorure de palladium PdCl_2 . Ainsi, des agrégats de palladium métallique Pd^0 se forment à la surface par réduction ($\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{Sn}^{4+}$). Ces deux sous-étapes peuvent être converties en une seule en utilisant une solution colloïdale de palladium et d'étain [22].

iv) Le dépôt : se fait sans courant imposé dans un bain contenant, en plus du sel métallique, un agent réducteur, un complexant et un stabilisateur ou un régulateur de pH [6,23]. On utilise, en général, des sels de cuivre qui conduisent à des films minces de cuivre adhérents à la surface des substrats polymériques. A la fin de cette dernière étape le polymère acquiert une certaine conductivité qui permet de réaliser, par électrolyse, des dépôts de couches plus épaisses de divers métaux.

Toutefois, les techniques de métallisation susmentionnées présentent plusieurs inconvénients. Tout d'abord, elles sont multi-étapes et font souvent appel à des équipements lourds et à des catalyseurs à base de métaux précieux, ce qui les rend lentes et onéreuses. En outre, certains composés utilisés, comme le chrome hexavalent et les sels d'étain, sont polluants et toxiques voir potentiellement cancérigènes, ce qui a des impacts très négatifs sur l'environnement et la santé de l'Homme. Pour remédier à ces handicaps, plusieurs méthodes alternatives ont été décrites dans la littérature [24-30], mais, soit elles conduisent à des dépôts métalliques poreux ou faiblement adhérents, soit elles ne sont pas applicables aux objets de formes complexes.

Récemment, nous avons rapporté, dans des travaux antérieurs, une procédure de métallisation de l'ABS, innovante et prometteuse, basée sur l'utilisation des polymères conducteurs [31,32] et c'est dans ce cadre que s'insère l'invention que nous décrivons ici et qui se rapporte à la métallisation de la céramique. Elle présente l'avantage d'être rapide, économique, écologique et aboutit à des revêtements métalliques homogènes, parfaitement adhérents et d'épaisseur contrôlable.

Objet de l'invention :

L'objectif principal de cette invention est d'apporter des solutions aux inconvénients des techniques de métallisation classiques susmentionnés, à savoir, la toxicité de certains produits utilisés, le coût élevé lié à l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles et d'équipements lourds dans certains cas, en plus de la lenteur de ces procédés multi-étapes. Effectivement, avec le nouveau procédé de métallisation, sujet de cette invention, nous avons pu résoudre ces problèmes. D'une part, le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention du produit fini a été ramené à seulement deux étapes, ce qui constitue un gain de temps non négligeable. D'autre part, les produits utilisés dans ce nouveau procédé ne présentent pas de danger pour la santé, ne sont pas polluants vis-à-vis de la nature et sont économiquement abordables.

La nouvelle technique de métallisation peut être appliquée à tous les type de céramiques de tailles et de formes variées. Elle permet d'obtenir des revêtements métalliques de bonne qualité, homogènes, très adhérents et d'épaisseur contrôlable. Par ailleurs, les pièces de céramiques métallisées par ce nouveau procédé peuvent être destinées à des applications technologiques comme les piles à combustible et la microélectronique ou artistiques et décoratives comme les œuvres d'art, le carrelage et le Zellige marocain.

Description de l'invention

Le nouveau procédé de métallisation sujet de la présente invention est composé de deux étapes comme schématisées sur la figure 1.

1^{ère} étape : *Elaboration d'un revêtement de polymère conducteur à la surface de la céramique.*

Cette étape préliminaire vise à rendre la surface de la céramique conductrice. Elle procède par dépôt d'un revêtement à base d'un polymère conducteur électronique sur une pièce en céramique. L'élaboration du revêtement polymérique est réalisée par oxydation d'un monomère comme le pyrrole, l'aniline, etc. en milieu aqueux par un initiateur dont la nature dépend du monomère utilisé, comme FeCl_3 dans le cas du pyrrole, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans le cas de l'aniline, etc.

Cette étape conduit à la formation d'un revêtement organique conducteur à la surface de la céramique.

2^{ème} étape : *Métallisation de l'échantillon "Polymère conducteur/Céramique" obtenu.*

Cette étape d'électrolyse peut être conduite selon deux configurations à deux ou à trois électrodes. La première configuration (C1) fait appel à une cellule d'électrolyse équipée de deux électrodes connectées à un générateur de courant. La cathode est constituée de l'échantillon "Polymère conducteur/Céramique", tandis que l'anode est une plaque du même métal à déposer. La seconde configuration (C2) est réalisée dans une cellule électrochimique dotée d'un système à trois électrodes connectées à un potentiostat. L'électrode de travail (WE) est constituée de l'échantillon "Polymère conducteur/Céramique". La nature de l'électrode auxiliaire (AE) dépend du métal à déposer ; une plaque de Cu pour le cuivrage, de Ni pour le nickelage, de Zn pour le zingage, etc. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Le bain électrolytique est une solution aqueuse acidifiée d'un sel métallique dont le cation est celui du métal qui sera déposé et qui constituera la couche de métallisation.

L'électrodéposition du film métallique est réalisée par la technique galvanostatique (chronopotentiométrique) avec des densités de courant comprises entre 15 et 35 mA.cm⁻². Les revêtements métalliques obtenus sont homogènes et très adhérents, leur épaisseur dépend de la charge passée, donc de la durée de l'électrolyse.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en œuvre.

Exemple 1 :

Six pièces rectangulaires striées de céramique (40 x 20 x 5 mm³) obtenues par découpe d'une brique de construction sont maintenues dans une solution aqueuse de pyrrole. Ensuite, sous agitation, une solution oxydante de FeCl₃ est ajoutée lentement au milieu. Un film noir conducteur de polypyrrole se forme sur les pièces de céramique.

Monomère	Pyrrole 20,12 g/l
Oxydant	FeCl ₃ 121,65 g/l
Support	Céramique (40 x 20 x 5 mm ³)
Température	25°C
Durée d'immersion	1 heure

Les échantillons de céramique recouverts de polypyrrole (PPy/Cer) sont ensuite disposés dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse acidifiée de sels de nickel. L'électrode auxiliaire (Cathode) est une plaque de nickel et la référence est une électrode au calomel saturée (SCE). L'électrolyse est réalisée avec une densité de courant de 20 mA.cm^{-2} .

Sel métallique	NiSO_4 270 g/l
Sel métallique	NiCl_2 90 g/l
Acide	H_3BO_3 45 g/l
Anode (C1) ; WE (C2)	Nickel
Cathode (C1) ; AE (C2)	PPy/Cer
Référence (C2)	SCE
Densité de courant	20 mA.cm^{-2}
Température	25°C

Un revêtement de nickel homogène et 100% adhérent est obtenu.

Exemple 2 :

Des pièces de céramique identiques à celles de l'exemple 1 sont maintenues dans une solution aqueuse de pyrrole. Ensuite, sous agitation, une solution oxydante de FeCl_3 est ajoutée lentement au milieu. Un film noir conducteur de polypyrrole se forme sur les pièces de céramique.

Monomère	Pyrrole 20,12 g/l
Oxydant	FeCl_3 121,65 g/l
Support	Céramique ($40 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$)
Température	25°C
Durée d'immersion	1 heure

Les échantillons de céramique recouverts de polypyrrole (PPy/Cer) sont ensuite disposés dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse acidifiée de sulfate de cuivre CuSO_4 . L'électrode auxiliaire (Cathode) est une plaque de cuivre et la référence est une électrode au calomel saturée (SCE). L'électrolyse est réalisée avec une densité de courant de 33 mA.cm^{-2} .

Sel métallique	CuSO ₄ , 5H ₂ O 215 g/l
Acide	H ₂ SO ₄ 60 g/l
Anode (C1) ; WE (C2)	Cuivre
Cathode (C1) ; AE (C2)	PPy/Cer
Référence (C2)	SCE
Densité de courant	33 mA.cm ⁻²
Température	25°C

Un revêtement de cuivre homogène et 100% adhérent est obtenu.

Exemple 3 :

Des pièces de céramique de mêmes dimensions que celles de l'exemple 1 découpées dans du carrelage sont maintenues dans une solution aqueuse d'aniline. Ensuite, sous agitation, une solution oxydante de Na₂S₂O₈ est ajoutée lentement au milieu. Un film conducteur de polyaniline se forme sur les pièces de céramique.

Monomère	Aniline 46,56 g/l
Oxydant	Na ₂ S ₂ O ₈ 297,53 g/l
Support	Céramique (40 x 20 x 5 mm ³)
Température	25°C
Durée d'immersion	1 heure (x3)

Les échantillons de céramique recouverts de polyaniline (PAni/Cer) sont ensuite disposés dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse acidifiée de sels de nickel. L'électrode auxiliaire (Cathode) est une plaque de nickel et la référence est une électrode au calomel saturée (SCE). L'électrolyse est réalisée avec une densité de courant de 20 mA.cm⁻².

Sel métallique	NiSO ₄ 270 g/l
Sel métallique	NiCl ₂ 90 g/l
Acide	H ₃ BO ₃ 45 g/l
Anode (C1) ; WE (C2)	Nickel

Cathode (C1) ; AE (C2)	PAni/Cer
Référence (C2)	SCE
Densité de courant	20 mA.cm ⁻²
Température	25°C

Un revêtement de nickel homogène et 100% adhérent est obtenu.

Exemple 4 :

Des tessons de céramique de géométries et dimensions différentes découpées dans des briques de construction sont maintenues dans une solution aqueuse d'aniline. Ensuite, sous agitation, une solution oxydante de Na₂S₂O₈ est ajoutée lentement au milieu. Un film conducteur de polyaniline se forme sur les pièces de céramique.

Monomère	Aniline 46,56 g/l
Oxydant	Na ₂ S ₂ O ₈ 297,53 g/l
Support	Tessons de céramique
Température	25°C
Durée d'immersion	1 heure (x3)

Les tessons de céramique recouverts de polyaniline (PAni/Cer) sont ensuite disposés dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse acidifiée de sulfate de cuivre. L'électrode auxiliaire (Cathode) est une plaque de cuivre et la référence est une électrode au calomel saturée (SCE). L'électrolyse est réalisée avec une densité de courant de 33 mA.cm⁻².

Sel métallique	CuSO ₄ , 5H ₂ O 215 g/l
Acide	H ₂ SO ₄ 60 g/l
Anode (C1) ; WE (C2)	Cuivre
Cathode (C1) ; AE (C2)	PAni/Cer
Référence (C2)	SCE
Densité de courant	33 mA.cm ⁻²
Température	25°C

Un revêtement de cuivre homogène et 100% adhérent est obtenu.

- [1] Long, D. P., Blackburn, J. M., & Watkins, J. J. (2000). Chemical fluid deposition: a hybrid technique for low-temperature metallization. *Advanced Materials*, 12(12), 913-915.
- [2] Charbonnier, M., Alami, M., & Romand, M. (1996). Plasma treatment process for palladium chemisorption onto polymers before electroless deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2), 472-480.
- [3] Sacher, E. (Ed.). (2002). *Metallization of polymers 2*. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [4] Vaskelis, A., Norkus, H. J., Rozovskis, G., & Vinkevicius, H. J. (1997). New methods of electroless plating and direct electroplating of plastics. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 75, 1-3.
- [5] De Bruyn, K., Van Stappen, M., De Deurwaerder, H., Rouxhet, L., & Celis, J. P. (2003). Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics. *Surface and Coatings Technology*, 163, 710-715.
- [6] Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*. William Andrew.
- [7] Someya, T., Sekitani, T., Iba, S., Kato, Y., Kawaguchi, H., & Sakurai, T. (2004). A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(27), 9966-9970.
- [8] Garcia, A. (2011). *Métallisation Electroless des Polymères Induite par des Ligands* (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X).
- [9] Monfort-Windels, F. (2005). *Métallisation des plastiques*, Centre technique des industries mécaniques, Senlis.
- [10] Teixeira, L. A. C., & Santini, M. C. (2005). Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths. *Journal of Materials Processing Technology*, 170(1), 37-41.
- [11] Inagaki, N., & Kimura, H. (2009). Electroless copper plating on acrylonitrile butadiene styrene material surfaces without chromic acid etching and a palladium catalyst. *Journal of applied polymer science*, 111(2), 1034-1044.
- [12] Patel, G.N., Bolikal, D., Petel, H. (1992). *United States Patent US 19900488256*.
- [13] Han, E. G., Kim, E. A., & Oh, K. W. (2001). Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics. *Synthetic Metals*, 123(3), 469-476.
- [14] Kupfer, H., Hecht, G., & Ostwald, R. (1999). Ecologically important metallization processes for high-performance polymers. *Surface and Coatings Technology*, 112(1), 379-383.
- [15] Charbonnier, M., Romand, M., Esrom, H., & Seeböck, R. (2001). Functionalization of polymer surfaces using excimer VUV systems and silent discharges. Application to electroless metallization. *The Journal of Adhesion*, 75(4), 381-404.
- [16] Charbonnier, M., Romand, M., Harry, E., & Alami, M. (2001). Surface plasma functionalization of polycarbonate: Application to electroless nickel and copper plating. *Journal of applied electrochemistry*, 31(1), 57-63.
- [17] Charbonnier, M., & Romand, M. (2003). Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process. *International journal of adhesion and adhesives*, 23(4), 277-285.
- [18] Kim, H. W., Kim, J. H., Kim, D. J., & Lee, N. E. (2009). Adhesion Enhancement of Electroless-Deposited Cu on Flexible Polyimide Substrate Treated by O₂ and N₂/H₂ Inductively Coupled Plasmas. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12), D525-D530.
- [19] Bessueille, F., Gout, S., Cotte, S., Goepfert, Y., Leonard, D., & Romand, M. (2009). Selective metal pattern fabrication through micro-contact or ink-jet printing and electroless plating onto polymer surfaces chemically modified by plasma treatments. *The Journal of Adhesion*, 85(10), 690-710.
- [20] D'amico, J. F., & DeAngelo Jr, M. A. (1984). *United States Patent 4,457,951*.
- [21] Garcia, A., Berthelot, T., Viel, P., Mesnage, A., Jégou, P., Nekelson, F., ... & Palacin, S. (2010). ABS polymer electroless plating through a one-step poly (acrylic acid) covalent grafting. *ACS applied materials & interfaces*, 2(4), 1177-1183.
- [22] Shipley C.R. (1961). *United States Patent 3,011,920*.
- [23] Jagannathan, R., & Krishnan, M. (1993). Electroless plating of copper at a low pH level. *IBM Journal of Research and Development*, 37(2), 117-124.
- [24] Teixeira, L. A. C., & Santini, M. C. (2005). Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths. *Journal of Materials Processing Technology*, 170(1), 37-41.
- [25] Magallón-Cacho, L., Pérez-Bueno, J. J., Meas-Vong, Y., Stremmsdoerfer, G., & Espinoza-Beltrán, F. J. (2011). Surface modification of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with heterogeneous photocatalysis (TiO₂) for the substitution of the etching stage in the electroless process. *Surface and Coatings Technology*, 206(6), 1410-1415.
- [26] Cui, X., Hutt, D. A., Scurr, D. J., & Conway, P. P. (2011). The Evolution of Pd/Sn Catalytic Surfaces in Electroless Copper Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(3), D172-D177.

- [27] Tang, X., Cao, M., Bi, C., Yan, L., & Zhang, B. (2008). Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic. *Materials Letters*, 62(6), 1089-1091.
- [28] Charbonnier, M., Romand, M., & Goepfert, Y. (2006). Ni direct electroless metallization of polymers by a new palladium-free process. *Surface and Coatings Technology*, 200(16), 5028-5036.
- [29] Tang, X., Bi, C., Han, C., & Zhang, B. (2009). A new palladium-free surface activation process for Ni electroless plating on ABS plastic. *Materials Letters*, 63(11), 840-842.
- [30] Shu, Z., & Wang, X. (2012). Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface. *Applied Surface Science*, 258(14), 5328-5331.
- [31] Bazzaoui, M., Martins, J. I., Bazzaoui, E. A., & Albourine, A. (2012). Environmentally friendly process for nickel electroplating of ABS. *Applied Surface Science*, 258(20), 7968-7975.
- [32] Bazzaoui, M., Martins, J. I., Bazzaoui, E. A., Albourine, A., Wang, R., & Hong, P. D. (2013). A simple method for acrylonitrile butadiene styrene metallization. *Surface and Coatings Technology*, 224, 71-76.

Revendications

- 1- Procédé économique et respectueux de l'environnement pour la métallisation de la céramique, faisant intervenir seulement deux étapes qui sont l'élaboration, par polymérisation chimique, d'une couche d'un polymère conducteur sur une pièce en céramique suivie du dépôt, par voie électrochimique, d'un revêtement métallique sur le film de polymère conducteur élaboré sur céramique.
- 2- Procédé, selon la revendication 1, applicable à tous les types de céramiques (terre cuite, maïolique, faïence, terraille, grès, porcelaine, marne, ...) destinés aux différents usages.
- 3- Procédé, selon les revendications 1 et 2, applicable à toutes les formes et tailles des pièces en céramique.
- 4- Procédé, selon la revendication 1, basé sur l'utilisation des polymères et copolymères conducteurs.
- 5- Procédé, selon les revendications 1 et 4, utilise des monomères hétérocycliques comme le pyrrole et aromatiques comme l'aniline ainsi que leurs dérivés.
- 6- Procédé, selon les revendications 1, 4 et 5, caractérisé par le fait que l'élaboration du film de polymère conducteur se fait par oxydation chimique du monomère à température ambiante.
- 7- Procédé, selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodéposition du revêtement métallique se fait à température ambiante dans un bain électrolytique contenant le sel métallique et en mode galvanostatique avec des densités de courant comprises entre 15 et 35 mA.cm⁻².
- 8- Procédé, selon les revendications 1 et 7, caractérisé par le fait que des additifs tels que des agents de brillance et des produits anti-piqures peuvent être ajoutés au bain électrolytique.
- 9- Procédé selon les revendications 1 et 7, caractérisé par le fait que l'épaisseur de la couche métallique est contrôlée par le temps d'électrolyse.
- 10- Procédé selon les revendications 1, 7 et 8, donne des revêtements métalliques homogènes et parfaitement adhérents (100 % selon le test au ruban adhésif normalisé).
- 11- Procédé selon les revendications 1, 7, 8 et 9, applicable aux métaux courants comme aux métaux nobles.
- 12- Procédé, selon les revendications précédentes, donne des revêtements fonctionnels, protecteurs et décoratifs.

Dessins

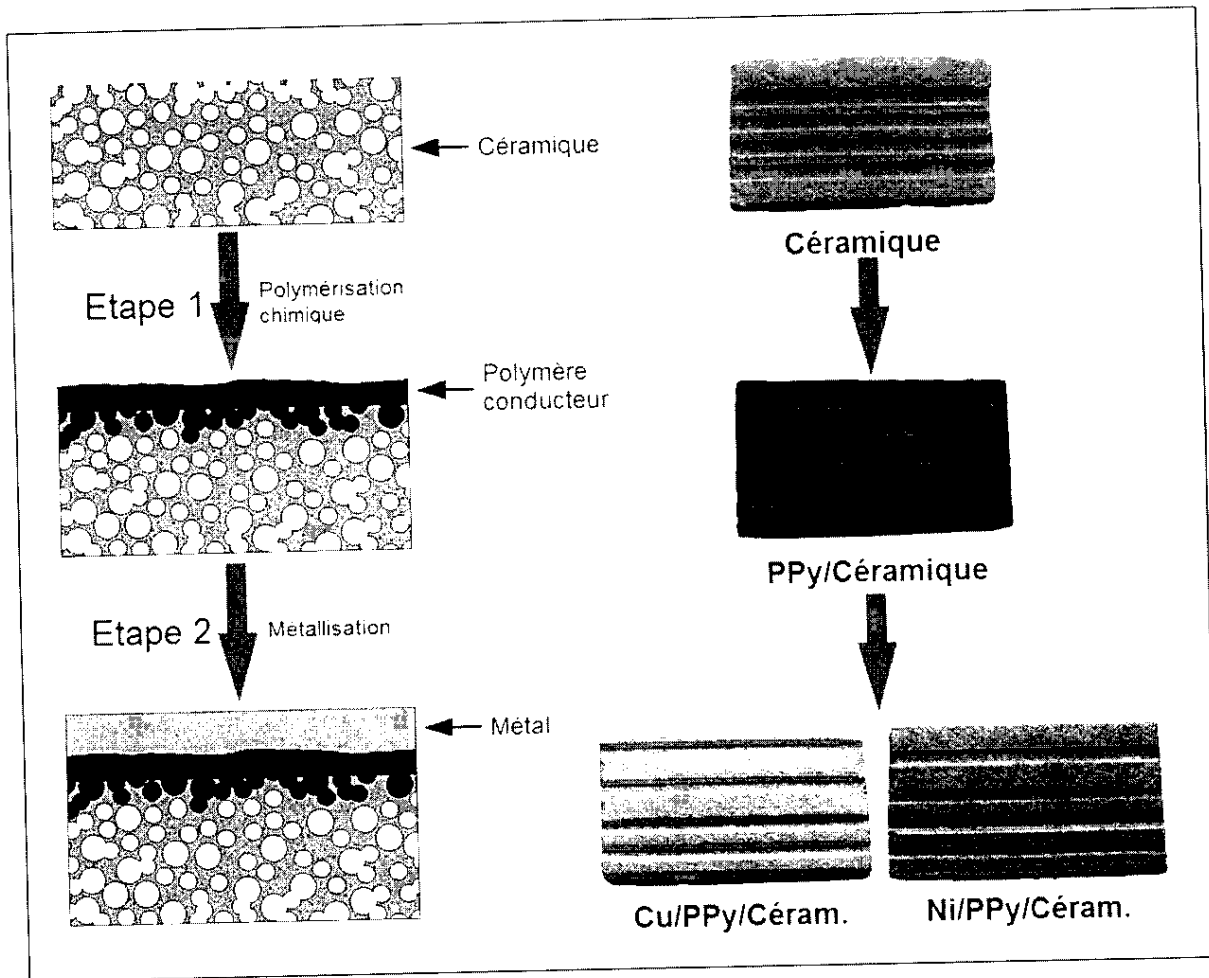


Figure 1. Schéma simplifié du nouveau procédé de métallisation à deux étapes

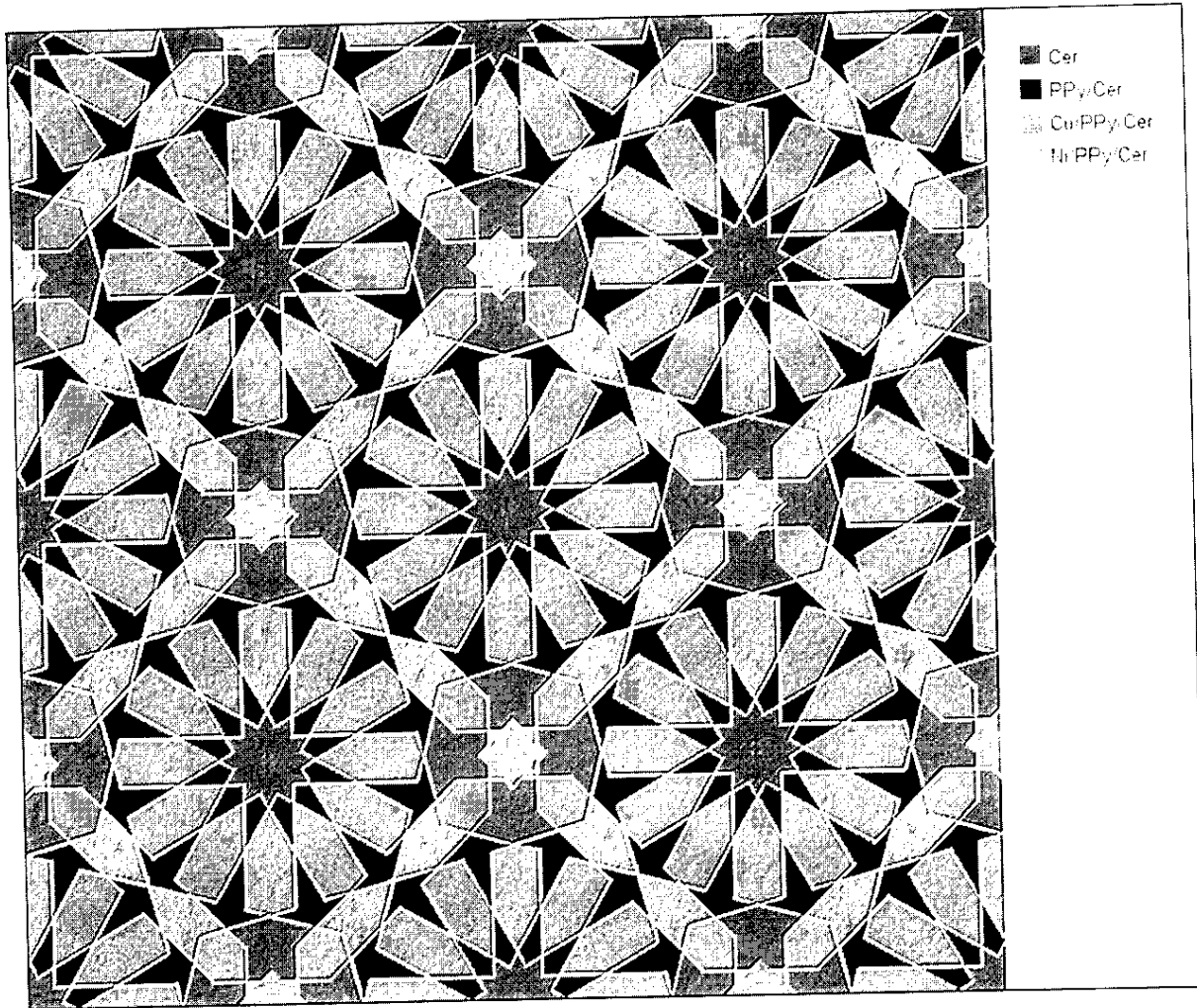


Figure 2. Assemblage de tessons de Zellige marocain. Image reconstituée à partir d'échantillons réels de Cer, PPy/Cer, Cu/PPy/Cer et Ni/PPy/Cer obtenus par le nouveau procédé de métallisation.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 40119	Date de dépôt : 30/03/2017
Déposant : UNIVERSITE MOHAMMED PREMIER OUJDA	
Intitulé de l'invention : NOUVEAU PROCEDURE ECONOMIQUE ET RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT POUR LA METALLISATION DE LA CERAMIQUE EN DEUX ETAPES	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 11/12/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
11 Pages
- Revendications
12
- Planches de dessin
2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C25D13/00, C25D13/02

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US2011266158 ; FUNDACION CIDETEC; 2011-11-03 Abrégé	1-12
X	KR20010073404, THERMOTRON CO LTD, 2001-08-01 Abrégé WPI	1-12

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-12	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-12	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-12 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2011266158
D2 : KR20010073404

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 divulgue un procédé de métallisation de la céramique comprenant les étapes : Réaction de polymérisation d'une couche d'un polymère conducteur (pyrrole), et un revêtement métallique par voie électrochimique.

Le document D2 divulgue un procédé de métallisation de la céramique comprenant les étapes : Réaction de polymérisation d'une couche d'un polymère conducteur (pyrrole), et un revêtement métallique par voie électrochimique.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-12 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences de la nouveauté conformément aux articles 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, car leurs caractéristiques techniques sont connus de D1.

2. Activité inventive (AI) :

L'objet des revendications 1-12 n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.