



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 40304 A1** (51) Cl. internationale : **C09D 7/12; C09D 5/08**
- (43) Date de publication : **30.11.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **40304**
- (22) Date de Dépôt : **12.05.2017**
- (71) Demandeur(s) :
- **OUBAHA MOHAMED, (MA)**
 - **BENAHAJJOU SAID, (MA)**
 - **BOUZEKRI HICHAM, (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **OUBAHA MOHAMED**
- (74) Mandataire : **BENAHAJJOU SAID**

(54) Titre : **REVETEMENT ANTI-CORROSIONS ET PROMOTEURS D'ADHESIONS ECOLOGIQUES HYBRIDES SOL-GEL POUR ALLIAGES EN ALUMINIUM**

- (57) Abrégé : L'invention concerne le développement de nouveaux revêtements hybrides pour la protection des alliages en aluminium. Cette nouvelle famille de revêtements hybrides est préparée par voie sol-gel à partir de précurseurs organosiliciés, d'alkoxydes de métaux de transition et de molécules comportant des groupements triazoles. Ces revêtements qui déposés sur des alliages en aluminium apportent la résistance nécessaire contre les dégradations environnementales telles que la corrosion acide et alcaline, l'exposition aux rayonnements UV, les chocs thermiques et l'humidité. En plus de ces caractéristiques essentielles, ces nouveaux revêtements hybrides sol-gels peuvent également agir en tant que promoteur d'adhésion de revêtements organiques telles que les primaires et les peintures de finitions sur les couches anodisées et les alliages en aluminium. Les revêtements anti-corrosions et promoteurs d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium présentent une flexibilité d'utilisation pour toute application sur surfaces d'alliages en aluminium, tout en apportant des performances similaires aux traitements chromatisés. L'avantage de cette innovation par rapport à l'état de l'art est le respect des réglementations et exigences environnementales et sanitaires imposées aux industriels des transports.

ABREGE

L'invention concerne le développement de nouveaux revêtements hybrides pour la protection des alliages en aluminium. Cette nouvelle famille de revêtements hybrides est préparée par voie sol-gel à partir de précurseurs organosiliciés, d'alkoxides de métaux de transition et de molécules comportant des groupements triazoles. Ces revêtements qui déposés sur des alliages en aluminium apportent la résistance nécessaire contre les dégradations environnementales telles que la corrosion acide et alcaline, l'exposition aux rayonnements UV, les chocs thermiques et l'humidité. En plus de ces caractéristiques essentielles, ces nouveaux revêtements hybrides sol-gels peuvent également agir en tant que promoteur d'adhésion de revêtements organiques telles que les primaires et les peintures de finitions sur les couches anodisées et les alliages en aluminium.

Les revêtements anti-corrosions et promoteurs d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium présentent une flexibilité d'utilisation pour toute application sur surfaces d'alliages en aluminium, tout en apportant des performances similaires aux traitements chromatisés. L'avantage de cette innovation par rapport à l'état de l'art est le respect des réglementations et exigences environnementales et sanitaires imposées aux industriels des transports.

Brevet d'invention

*Revêtements anti-corrosions et promoteurs d'adhésions
écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium*

MEMOIRE DESCRIPTIF

Déposants :

Dr Mohamed OUBAHA

Mr Hicham BOUZEKRI

Mr Said BENAHAJJOU

Revêtements anti-corrosions et promoteurs d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium.

Domaine de l'invention

L'invention concerne le développement de nouveaux revêtements hybrides pour la protection des alliages en aluminium. Cette nouvelle famille de revêtements hybrides est préparée par voie sol-gel à partir de précurseurs organosiliciés, d'alkoxides de métaux de transition et de molécules comportant des groupements triazoles. Ces revêtements qui déposés sur des alliages en aluminium apportent la résistance nécessaire contre les dégradations environnementales telles que la corrosion acide et alcaline, l'exposition aux rayonnements UV, les chocs thermiques et l'humidité. En plus de ces caractéristiques essentielles, ces nouveaux revêtements hybrides sol-gels peuvent également agir en tant que promoteur d'adhésion de revêtements organiques telles que les primaires et les peintures de finitions sur les couches anodisées et les alliages en aluminium.

Contexte de l'invention

De part son fort rapport résistance mécanique / poids, l'aluminium est à l'heure actuelle l'un des matériaux les plus utilisés dans les industries des transports. En particulier, les alliages d'aluminium des séries 2XXX, 3XXX, 5XXX, 6XXX et 7XXX sont très fréquemment employés dans les industries du transport. Par exemple, les avions modernes contiennent entre 75 et 80% d'aluminium que ce soit dans les éléments de fuselage ou de structures. L'industrie automobile a utilisé 2.87 Million de tonnes d'aluminium en 2014, quantité qui devrait augmenter pour atteindre 4.49 Millions de tonnes en 2020.

Les principaux facteurs de cette croissance sont l'augmentation de la production automobile au niveau mondial et le besoin de réduction de la consommation de carburants des nouveaux véhicules par le remplacement des pièces en aciers par des pièces en aluminium plus légères. Aujourd'hui, les radiateurs, jantes, pare-chocs, suspensions, block cylindres, la transmission ainsi que les portes et châssis sont fabriqués en aluminium. La part de l'aluminium dans le poids total du véhicule est passée de 35 kg en 1970 à 152 kg aujourd'hui. Les experts estiment que le poids moyen de l'aluminium dans les voitures augmentera à 250 kg à l'horizon 2025 [1].

Cependant, les alliages en aluminium sont vulnérables à la corrosion chimique et aux effets d'environnements et leurs résistances à ses effets dépendent de la composition chimique de l'alliage [2]. Les pré-traitements utilisés aujourd'hui pour améliorer la résistance chimique des alliages en aluminium sont l'anodisation [3], les conversions chimiques [4], les revêtements sol-gels [5] et les revêtements organiques à base de polymères fortement réticulés aqueux ou solvantés [4, 6]. Les couches anodiques formées à la surface des alliages d'aluminium jouent un rôle essentiel de protection de longue durée contre la corrosion et l'abrasion en plus de son apport esthétique. Cependant, les effets d'environnements chimiques ou mécaniques, peuvent provoquer la rupture de la couche anodique, exposant alors l'alliage d'abord à la corrosion, puis à la rupture mécanique.

Par conséquent, l'anodisation nécessite une couche de protection supplémentaire, le plus souvent un revêtement de passivation chimique à base de chrome (VI). Même si ce processus de passivation est encore largement utilisé dans beaucoup d'industries, sous dérogation,

certaines acteurs majeurs du secteur des transports recherchent une alternative écologique présentant les mêmes performances.

Parmi les différents matériaux qui ont été proposés au cours des dernières décennies en tant que traitements de passivations chimiques, parmi lesquels les revêtements acqueux ou sol-gels, les revêtements hybrides sont probablement ceux qui ont attirés le plus d'intérêts en tant qu'alternatives écologiques aux revêtements chromatisés [5].

Les revêtements décrits dans cette invention sont exempts de systèmes chromatisés et offrent aux alliages d'aluminium une résistance améliorée à la corrosion et une esthétique durable. Ces revêtements sont préparés à partir de combinaisons de précurseurs organosiliciés et de complexes de métaux de transitions triazolés. Ces revêtements sont applicables à la fois aux alliages d'aluminium bruts et anodisés ; et sont facilement déposés par immersion-retrait, pulvérisation, centrifugation ou chiffonnage.

La technologie a été développée pour satisfaire les spécifications de résistance à la corrosion alcaline et acide, aux irradiations UV et permettre une esthétique durable pour toutes les gammes d'alliages en aluminium (séries 2XXX, 3XXX, 5XXX, 6XXX et 7XXX) ainsi que pour les procédés d'anodisations généralement utilisés pour les alliages d'aluminium tels que les anodisations à l'acide sulfurique, l'acide chrome, l'acide phosphorique, l'acide tartarique et acides mixtes tartarique/sulfurique. Les revêtements fabriqués produisent des systèmes protecteurs stables et uniformes présentant les propriétés mécaniques requises pour des utilisations dans les industries des transports. Ces revêtements peuvent être déposés à des épaisseurs allant de 0.5 à 10 microns sans utilisations de solvants, évitant ainsi tout impact néfaste pour l'environnement.

Résumé de l'invention

L'innovation décrite dans ce qui suit définit des revêtements hybrides sol-gels pour les alliages en aluminium bruts et anodisés ainsi que des propriétés de promotions d'adhésions de revêtements de finitions telles que les primaires et peintures organiques. Les avantages de cette innovation sont décrits ci-après, y compris des exemples.

L'innovation décrite porte sur le développement et l'utilisation de matériaux hybrides à partir de combinaison de deux précurseurs organosiliciés et de deux complexes de métaux de transitions stabilisés au moyen de stabilisateurs UV à base de molécules triazoles. Ces matériaux sont employés en tant que revêtements anticorrosions et promoteurs d'adhésions de systèmes organiques tels que les primaires et les peintures pour les alliages d'aluminium bruts et anodisés.

Les avantages de la présente invention sont présentés en comparaison avec les revêtements de passivations chromatisés, qui sont actuellement les matériaux références pour la prévention de la corrosion des alliages en aluminium utilisés par les industries des transports. En plus d'offrir la protection anticorrosion, l'esthétique, la résistance thermique et aux effets environnementaux, cette technologie est écologique et offre les avantages suivants :

- Résistance à l'exposition UV: Cet avantage est essentiel pour les industries aérospatiales, automobiles, ferroviaires et navales, en particulier si le revêtement est utilisé comme couche de finition.

- **Adhésion aux revêtements organiques** : Cette propriété permet l'adhésion des primaires et revêtements de finitions, en général des systèmes organiques époxydiques et/ou aminés. En plus de l'avantage qu'elle présente en particulier pour l'aéronautique, notamment pour l'adhésion des revêtements de finitions, cette caractéristique permet de simplifier la structure actuelle basée sur l'intégration de quatre couches : couche anodisée/revêtement de passivation/primer/peinture, par un système à trois couches : couche anodisée/revêtement sol-gel/peinture) ou la couche sol-gel agit en tant que primaire de fixation de la couche finale de peinture, en plus de la protection anticorrosion apportée aux alliages anodisés. Cet avantage est essentiel pour les industries des transports, en particulier l'aéronautique, car elle permettrait de réduire le poids global des revêtements de protections.

Pour se faire, la présente invention implique le développement de matériaux hybrides à partir de multiples précurseurs hybrides organosiliciés et de métaux de transitions combinés avec des stabilisateurs UV à base de triazoles pour la protection anti-corrosion, l'amélioration de l'adhésion et l'esthétique des surfaces d'alliages en aluminium bruts et anodisés.

Les revêtements sol-gel de l'invention décrite dans ce document sont préparés par une combinaison de 8 précurseurs chimiques qui chacun assure une ou plusieurs propriétés désirées telle que décrit dans le Tableau 1 :

Tableau 1:

Précurseurs	Propriétés
3-triméthoxypropyltriméthoxysilane	Formateur de réseaux, brillance
Vinylbenzylaminoethylaminopropyltriméthoxy silane	Promoteur d'adhésion
Tantalum ethoxide	Densificateur du réseau silicate, résistance mécanique
Zirconium propoxide	Densificateur du réseau silicate, résistance mécanique
2-[2-hydroxy-3,5-di-(1,1-diméthylbenzyl)]-2H-benzotriazole	Stabilisateur du réseau tantalé, absorbeur UV
2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert-amylphenyl) benzotriazole	Stabilisateur du réseau zirconaté, absorbeur UV
Solution aqueuse d'acide nitrique	Catalyseur des réactions d'hydrolyse et de polycondensations inorganiques
Eau deionisée à pH 7	Catalyseur des réactions de polycondensations inorganiques

Les concentrations optimales pour chaque précurseur qui assurent les performances désirées sont décrites dans le Tableau 2 :

Tableau 2:

Précurseurs	Proportions (mol%)
3-triméthoxypropyltriméthoxysilane	55-95
Vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane	5-20
Tantalum ethoxide	2-10
Zirconium propoxide	5-20
2-[2-hydroxy-3,5-di-(1,1-diméthylbenzyl)]-2H-benzotriazole	5-20
2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert-amylphenyl) benzotriazole	2-10

Le degré d'hydrolyse optimal des précurseurs alkoxides est compris entre 35% et 75% par rapport à la quantité totale des groupements alkoxides.

Les composants décrits dans le Tableau sont complétés par une solution aqueuse de nanoparticules de silice (Levasil 200S/30%) ajoutée à 0.5% du poids de l'extrait sec du sol-gel hybride solide.

Présentation des figures

Dans ce qui suit, l'invention objet de ce document est décrite en référence à la figure qui l'accompagne :

La figure 1 (page 11), représente une image au microscope électronique à balayage de la section transversale du revêtement décrit dans les tableaux 1 et 2 déposé sur un alliage d'aluminium 2024-T3 anodisé à l'acide sulfurique. Le revêtement sol-gel est recouvert par le primaire SP350 couramment utilisé dans l'industrie aéronautique.

Mode d'utilisation

La présente invention qui porte sur des revêtements offrant des avantages pour l'industrie aéronautique, ferroviaire et automobile sur le plan de la structure du revêtement, l'adhésion aux peintures organiques et la résistance à la corrosion est décrite ci-après :

1. Structure du revêtement hybride sol-gel sur aluminium anodisé

Les revêtements hybrides décrits dans ce document peuvent s'appliquer par immersion, pulvérisation, centrifugation ou chiffonage des surfaces pré-citées en fonction du besoin. L'intégration de ces revêtements sur la couche anodique et sous le revêtement de finition montre un dépôt très homogène, comme démontré par l'image au microscope électronique à balayage de la coupe transversale de l'échantillon sur la figure 1. L'épaisseur du revêtement sol-gel est typiquement de 5.5 microns mais peut être réduite à 1.5 microns sans en altérer les propriétés recherchées, à savoir l'anticorrosion, la résistance aux irradiations UV, l'exposition à l'humidité et l'adhésion des primaires et des peintures organiques.

Fig.1 montre une image transversale par microscopie électronique à balayage du revêtement dont la formule optimale est décrite dans le Tableau 2 déposé sur un alliage d'aluminium 2024-T3 anodisé à l'acide sulfurique.

2. Résistance chimique, environnementale et mécanique

Les tests décrits dans le Tableau 3 ci-après ont été réalisés pour démontrer l'excellente résistance à la corrosion, aux agressions environnementales, thermiques et de résistances mécaniques du revêtement optimum sol-gel décrit dans les Tableaux 1 et 2.

Table 3:

Test	Résultat
Brouillard salin – ISO 9227	Pas de piquûre de corrosion Pas de changement visible Pas de délamination
CASS – ISO 9227	Pas de piquûre de corrosion Pas de changement visible Pas de délamination
Test au lavage de voiture – PV3.3.3, AA-0054	Pas de changement visible
Résistance aux acides (pH 1) et aux solutions alcalines (pH 13.5)	Pas de changement visible
Résistance thermique (24 heures à 160°C)	Pas de craquelure Pas de changement visible
Test environnemental – PV 3930 (test Florida)	Pas de craquelure Pas de changement visible
Test environnemental – PV 3929 (test Kalahari)	Pas de craquelure Pas de changement visible
Adhésion aux revêtements définitions organiques – ISO 2409	Pas de delamination

L'aluminium brut et l'aluminium anodisé figurent parmi les matériaux les plus utilisés dans l'industrie aéronautique, automobile, naval et ferroviaire ainsi que dans la microélectronique, l'alimentaire, le packaging, le mobilier domestique, le secteur médical et dentaire et dans les industries manufacturières. La durabilité représente pour les industries des transports une caractéristique essentielle. Les primaires conventionnels et les couches de finitions superficielles doivent régulièrement (tous les 4 à 5 ans) être décapées et repeintes dans le cadre d'un régime de maintenance régulier. Ce procédé est coûteux et génère une quantité significative de déchets toxiques. Cette situation crée une forte demande de revêtements innovants, non-conventionnels, écologiques, offrant une haute adhésion et satisfaisant les prescriptions de protection contre la corrosion, de conformité environnementale et d'apparence avec une durée de vie prolongée (10 ans au minimum). Aujourd'hui, le revêtement de référence dans les industries du transport pour les surfaces en aluminium et aluminium anodisé est à base de chrome (VI) et a l'avantage d'être un bon primaire pour les peintures et adhésifs grâce à sa forte adhésion à l'aluminium anodisé et son excellente résistance à la corrosion. Cependant, le chrome (VI) est néfaste pour l'homme et l'environnement et doit être remplacé par des matériaux plus écologiques.

Les revêtements de cette invention présentent l'avantage d'offrir une solution technique à la problématique décrite plus haut ; les revêtements de la présente invention présente une flexibilité d'utilisation pour toute application sur surfaces d'alliages en aluminium, tout en apportant des performances similaires aux traitements chromés. L'avantage de cette innovation par rapport à l'état de l'art est le respect des réglementations et exigences environnementales et sanitaires imposées aux industriels des transports.

Il est évident que la présente invention ne se limite pas aux détails décrits dans ce document et que des variantes qui peuvent être perçues par des experts sont couvertes par la présente invention.

References

1. The Global Flow of Aluminum From 2006 Through 2025, W.D. Menzie, JJ Barry, D.I. Bleiwas, E.L. Bray, T.G. Goonan, and Grecia Matos, Report 2010–1256, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
2. M Peters and C Leyens, Aerospace and space materials, Materials science and Engineering, Vol-III, Edited by Rees D. Rawlings, in Partnership with EOLSS.
3. V R Capelossi, M Poelman, I Recloux, R P B Hernandez, H G de Melo and M G Olivier, Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating, *Electrochimica Acta* 124, 2014, 69-79.
4. R L Twite and G Bierwagen, Review of alternative to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys, *Progress in Organic Coatings* 33(2), 1998, 91-100.
5. D Wang, G P Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 2009, 327-338.

REVENDEICATIONS

1. Un revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium préparé par voie sol-gel caractérisé par une protection anticorrosion et anti-UV de surfaces d'alliages d'aluminium bruts et anodisées.
2. Un revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium préparé par voie sol-gel caractérisé par des propriétés de promotions d'adhésions de revêtements organiques telles que les vernis, les primaires et les peintures sur des alliages d'aluminium bruts et anodisés selon la revendication 1.
3. Un revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium préparé par voie sol-gel dont l'amélioration comprend que ce sol-gel est un substituant des revêtements primaires utilisées en tant que promoteurs d'adhésions sur des alliages d'aluminium selon les revendications 1 & 2.
4. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 et 2 comprenant plusieurs organosiliciés et plusieurs complexes de métaux de transitions caractérisé par une préparation à partir d'alkoxides de métaux de transitions et de molécules comportant des groupements triazoles.
5. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 4 dont l'amélioration comprend que lesdits organosiliciés sont sélectionnés parmi le 3-triméthoxysilylpropyl méthacrylate, le 3-triéthoxysilylpropyl méthacrylate, le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le 3-aminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriéthoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane l'éthyltriéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, le phényltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane, le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane, le 3-glycidyloxypropyltriéthoxysilane, le tétraméthoxysilane et le tétraéthoxysilane.
6. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 5 caractérisé par un revêtement comportant quatre organosiliciés à savoir le 3-triméthoxysilylpropyl méthacrylate, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le tétraéthoxysilane.
7. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 6 caractérisé par un revêtement comportant préférentiellement trois organosiliciés à savoir 3-triméthoxysilylpropyltriméthoxysilane, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

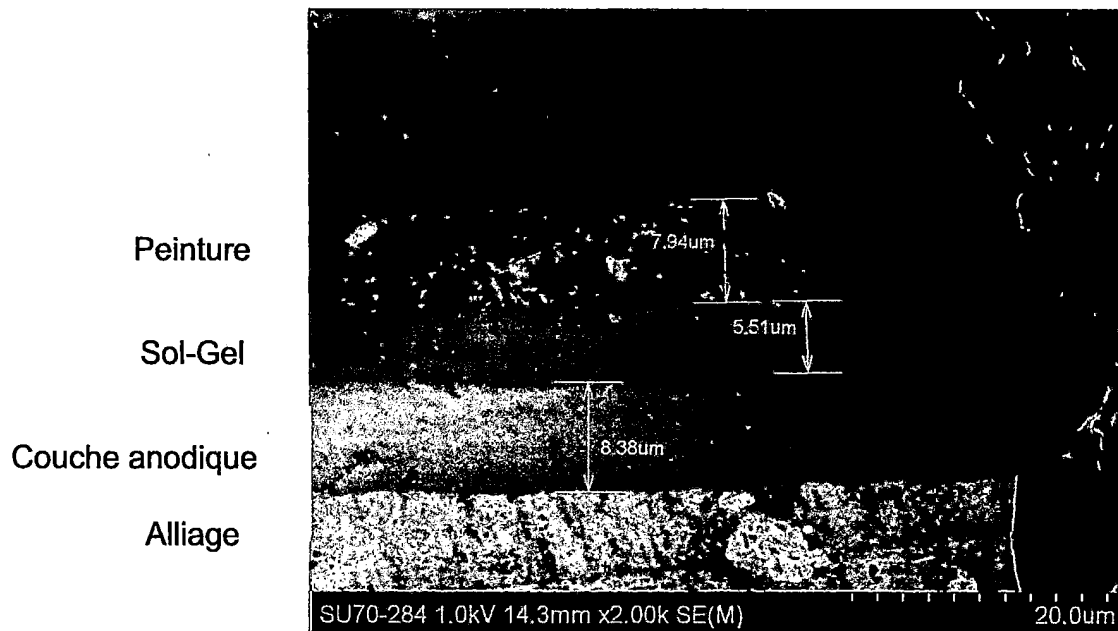
8. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 7 ou l'amélioration comprend un revêtement comportant deux organosiliciés à savoir 3-triméthoxysilylpropyltriméthoxysilane, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane.
9. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 8 caractérisé par un revêtement comportant de 55 à 95%, de préférence 60 à 85%, mieux de 65 à 75%, mieux encore de 68 à 72%, par exemple 70% de 3-triméthoxysilylpropyltriméthoxysilane.
10. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 9 caractérisé par un revêtement comportant de 5 à 20%, de préférence de 6 à 15%, mieux de 8 à 12%, mieux encore de 9 à 11%, par exemple 10% en vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane.
11. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 10, l'amélioration comprend que lesdits organosiliciés sont hydrolysés au moyen d'un catalyseur acide soit l'acide nitrique, l'acide acétique ou l'acide méthacrylique.
12. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 11 caractérisé par l'utilisation de plusieurs complexes de métaux de transitions.
13. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 11 dont l'amélioration comprend que lesdits métaux de transitions sont sélectionnés parmi le propoxyde de zirconium, le butoxyde de zirconium, le méthoxyde de titane, l'éthoxyde de titane, le propoxyde de titane, le méthoxyde de tantale, l'éthoxyde de tantale, le propoxyde de tantale, le butoxyde de tantale, le butoxyde de titane, le propoxyde de vanadium et l'éthoxyde de vanadium, l'éthoxyde de vanadium et le propoxyde de vanadium, le méthoxyde de niobium, l'éthoxyde de niobium, le propoxyde de niobium et le butoxyde de niobium.
14. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 4 dont l'amélioration comprend que le revêtement comporte 3 métaux de transition à savoir le propoxyde de zirconium, l'éthoxyde de tantale et le propoxyde de titane.
15. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 4 et 12 à 14 dont l'amélioration est le revêtement comportant préférentiellement deux métaux de transitions à savoir le propoxyde de zirconium et l'éthoxyde de tantale.

16. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 15 avec l'amélioration ; le revêtement comporte de 5 à 20%, préférablement de 6 à 14%, mieux de 7 à 13%, mieux encore de 8 à 12%, par exemple 10% en propoxyde de zirconium.
17. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 16 caractérisé par un revêtement comportant de 2 à 10%, préférablement de 3 à 9%, mieux de 4 à 8%, mieux encore de 4 à 6%, par exemple 5% en éthoxide de tantale.
18. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon les revendications 1 à 4 caractérisé par les complexes de métaux de transitions préparés à partir de molécules triazoles.
19. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 18 dont l'amélioration comprend que lesdites molécules triazoles sont le 2-[2-hydroxy-3,5-di-(1,1-diméthylbenzyl)]-2H-benzotriazole et le 2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert-amylphenyl) benzotriazole.
20. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 16 dont l'amélioration comprend que la quantité chimique de 2-[2-hydroxy-3,5-di-(1,1-diméthylbenzyl)]-2H-benzotriazole est égale à la quantité chimique de propoxyde de zirconium.
21. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 17 dont l'amélioration comprend que la quantité chimique de 2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert-amylphenyl) benzotriazole est égale à la quantité chimique d'éthoxide de tantale.
22. Les surfaces d'alliages d'aluminium selon la revendication 1 dont l'amélioration comprend que lesdits alliages sont sélectionnés parmi tous types d'alliages d'aluminium.
23. Les alliages d'aluminium anodisés selon la revendication 2, caractérisé par; lesdites méthodes d'anodisations sont sélectionnées parmi l'anodisation à l'acide sulfurique, l'acide chromique, les combinaisons d'acides sulfuriques et tartriques, l'acide oxalique ou toutes autres méthodes d'anodisations d'alliages d'aluminium de toute nature.
24. Les revêtements anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium, organiques tels que les vernis, primaires et peintures selon la revendication 2, dont l'amélioration est ; lesdits revêtements organiques sont composés à partir de matériaux époxydiques, aminés, mixte époxydiques et aminés ou toutes autres fonctionnalités utilisées dans la conception des vernis, primaires et peintures.

25. Les revêtements anti-corrosions et promoteurs d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium sont promoteurs d'adhésion primaires selon la revendication 3, caractérisés par ; lesdits revêtements primaires sont époxydiques, aminés, mixte époxydiques et aminés ou toutes autres fonctionnalités utilisées dans la conception des vernis.
26. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium selon la revendication 3, caractérisé par un revêtement permettant l'élimination des primaires d'adhésion sur toutes surfaces d'alliages d'aluminium bruts ou anodisés.
27. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium par voie sol-gel selon la revendication 3, caractérisé par revêtement permettant l'adhésion des revêtements de finitions tels que les vernis peintures sur toutes surfaces d'alliages d'aluminium bruts ou anodisés.
28. Le revêtement anti-corrosions et promoteur d'adhésions écologiques hybrides sol-gel pour alliages en aluminium par voie sol-gel selon la revendication 3, caractérisé par un revêtement permettant la définition d'une nouvelle structure protectrice à deux couches vernis / revêtement sol-gel ou peinture / revêtement sol-gel, sur les alliages et alliages anodisés en lieu et place des structures à trois couches actuellement utilisées dans les industries aéronautiques, automobiles et ferroviaires, à savoir l'intégration des peintures / primaires / revêtements anticorrosions.

DESSIN

Figure 1 : Image MEB du revêtement hybride déposée sur alliage d'aluminium 2024-T3 anodisé à l'acide sulfurique et recouvert par une peinture typique.





**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 : 40304	Date de dépôt : 12/05/2017
Déposant : OUBAHA MOHAMED; BENHAJJOU SAID & BOUZEKRI HICHAM	
Intitulé de l'invention : REVETEMENT ANTI-CORROSIONS ET PROMOTEURS D'ADHESIONS ECOLOGIQUES HYBRIDES SOL-GEL POUR ALLIAGES EN ALUMINIUM	
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 checked="" 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. BRINI	Date d'établissement du rapport: 21/11/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 8 Pages • <u>Revendications</u> 28 • <u>Planches de dessin</u> 1 Page 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C09D5/08 ; C09D183/00		
CPC : C09D5/08 ; C09D183/00		
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	WO2009069111A2; 04-06-2009 ; DUBLIN INST OF TECHNOLOGY [IE]; UNIV DUBLIN CITY [IE]	1-14,18- 28
A	Document en entier	15-17
A	P.C Rajath Varma et al "Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol-gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys" Progress in Organic Coatings 66 (2009) 406-411 XP026703886	1-28
A	WO2015001461A1 ; 08-01- 2015 ; INST STEFAN JOSEF [SI] Document en entier	1-28
A	WO2012162348A2 ; 29-11-2012; DU PONT [US] Paragraphes [0005]-[0018]-[0019], [0063],[0069]-[0070]	1-28
A	CN106118351A ; 16-11- 2016 ; TONGLING BRONZE AGE SCULPTURE CO LTD Document en entier	1-28
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« 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</p> <p>-« 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</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 4 : Remarques de clarté*

Les revendications 21-23 doivent être rédigées sous la forme suivante « revêtement anticorrosion ... caractérisé en ce que les surfaces d'alliages ... ».

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

Nouveauté (N)	Revendications 15-17,20-21,23-28	Oui
	Revendications 1-14,18-19,22	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 15-17	Oui
	Revendications 1-14,18-28	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-28	Oui
	Revendications aucune	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: WO2009069111A2

D2: P.C Rajath Varma et al "Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol-gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys". Progress in Organic Coatings 66 (2009) 406-411 XP026703886

D3: WO2015001461A1

D4: WO2012162348A2

D5: CN106118351A

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 divulgue une composition de revêtement hybride sol-gel pour la protection des alliages en aluminium contre la corrosion comprenant un organosilane hydrolysé, un précurseur organométallique et un inhibiteur de corrosion, l'inhibiteur de corrosion étant un chélateur pour le précurseur organométallique formant ainsi un complexe nano-particulaire. Ledit organosilane peut être méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS) or tétra-éthyl-ortho-silicate (TEOS) qui est hydrolysé au moyen d'un catalyseur acide choisi parmi l'acide nitrique ou l'acide acétique. Ledit précurseur organométallique est un complexe de métaux de transition choisi parmi le zirconium ou le titane. Ladite composition de revêtement comprend également un benzotriazole et l'eau ayant un pH neutre (pH =7).

Par conséquent, l'objet des revendications 1-14,18-19 et 22 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 15-17, 20-21 et 23-28, d'où l'objet de celles-ci est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 15.

L'objet de la revendication 15 diffère de D1 en ce que le revêtement anti-corrosion comprend le mélange de deux métaux de transition le zirconium et tantale.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la

fourniture d'un revêtement anti-corrosion alternatif.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Bien que le document D2 décrive un revêtement hybride sol-gel pour l'alliage d'aluminium comprenant un organosilane hydrolysé et un précurseur métallique à base d'un mélange de zirconium et de titane, l'homme du métier n'aurait pas utilisé un mélange de précurseur métallique à base de zirconium et de tantale pour parvenir à la solution désirée.

Par conséquent, l'objet de la revendication 15 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 16 et 17 dépendent de la revendication 15 et satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 20-21, 23-28 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définissent un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, car les quantités des précurseurs métalliques et de benzotriazole dans le revêtement anti-corrosion sont considérées comme un choix arbitraire puisqu'elles ne produisent aucun effet inattendu suite à leur utilisation dans ledit revêtement.

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.