



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 40304 B1** (51) Cl. internationale : **C09D 7/12; C09D 5/08**

(43) Date de publication :
29.03.2019

(21) N° Dépôt :
40304

(22) Date de Dépôt :
12.05.2017

(71) Demandeur(s) :

- **OUBAHA MOHAMED, 19 Castle Court, Kiliney Hill Road. Killiney, South Country Dublin (IE)**
- **BENAHAJJOU SAID, 72 Rue Abou Isaac Chirazi, Maârif 20000 (MA)**
- **BOUZEKRI HICHAM, 46, RUE BENI MESKINE AV MOHAMED SIX (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'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.

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 déionisée 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

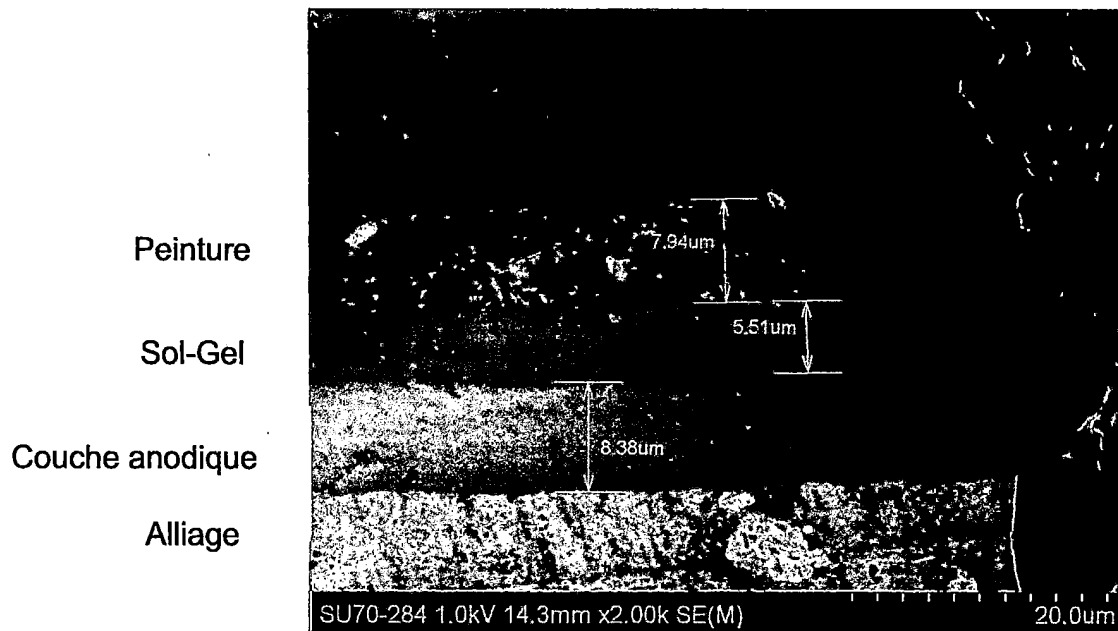
1. Un revêtement hybride sol-gel anticorrosion et anti-UV pour la protection d'un substrat en aluminium ou en alliage d'aluminium brut et anodisé et l'adhésion de revêtements organiques sur un substrat en aluminium ou en alliage d'aluminium brut et anodisé. Le revêtement hybride sol-gel comprend :
 - Une composante organosiliciée comportant plusieurs alcoxysilanes hydrolysés dans un mélange acide et
 - Une composante complexe de métal de transition comportant plusieurs complexes de métaux de transition préparés par complexations d'alkoxydes de métaux de transition au moyen d'agents de complexations triazoles.
2. Le revêtement hybride sol-gel selon la revendication 1 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins deux alcoxysilanes sélectionnés parmi le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, 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.
3. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 et 2 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins deux alcoxysilanes sélectionnés parmi le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le tétraéthoxysilane.
4. Le revêtement hybride sol-gel 1 à 3 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins deux alcoxysilanes sélectionnés parmi le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane et le 3-aminopropyltriéthoxysilane.
5. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 4 dans lequel la composante organosiliciée comporte deux alcoxysilanes à savoir le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane.
6. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 5 dans lequel le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate est présent en proportion de 55 à 95%, de préférence 60 à 85%, mieux de 65 à 75%, mieux encore de 68 à 72%, soit 70%.

7. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 6 dans lequel le vinylbenzylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane est présent en proportion de 5 à 20%, de préférence de 6 à 15%, mieux de 8 à 12%, mieux encore de 9 à 11%, soit 10%.
8. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 7 dans lequel lesdits organosiliciés sont hydrolysés au moyen d'un catalyseur acide soit l'acide nitrique, l'acide acétique ou l'acide méthacrylique.
9. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 8 dans lequel le degré d'hydrolyse desdits organosiliciés est compris entre 5% et 100%, mieux entre 25 et 75%, mieux encore entre 35% et 65%, soit 50 %.
10. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel au moins deux métaux de transitions sont sélectionnés parmi le propoxyde d'aluminium, le butoxyde d'aluminium, l'éthoxyde d'aluminium, le butoxyde de tantale, l'éthoxyde de tantale, le méthoxyde de tantale, le propoxyde de tantale, le butoxyde de titane, l'éthoxyde de titane, le méthoxyde de titane, le propoxyde de titane, le butoxyde de zirconium, le propoxyde de zirconium, l'oxytriéthoxyde de vanadium, le propoxyde de vanadium, le butoxyde de niobium, l'éthoxyde de niobium, le propoxyde de niobium et le pentoxide de niobium.
11. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comporte deux métaux de transition parmi le propoxyde de zirconium, l'éthoxyde de tantale et le propoxyde de titane.
12. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comporte deux métaux de transitions à savoir le propoxyde de zirconium et l'éthoxyde de tantale.
13. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le propoxyde de zirconium est présent en proportion de 5 à 20%, préférablement de 10 à 20%, mieux de 12 à 18%, mieux encore de 14 à 16%, soit 15%.
14. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel l'éthoxyde de tantale est présent en proportion de 2 à 10%, préférablement de 3 à 9%, mieux de 4 à 8%, mieux encore de 4 à 6%, soit 5%.
15. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel des molécules triazoles sont utilisées en tant qu'agents de complexations des métaux de transition.
16. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel 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.
17. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel la quantité chimique de 2-[2-hydroxy-3,5-di-(1,1-diméthylbenzyl)]-2H-benzotriazole est égale à 50% de la quantité chimique de propoxyde de zirconium, soit 7.5%.

18. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel la quantité chimique de 2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert-amylphenyl) benzotriazole est égale à 50% de la quantité chimique d'éthoxyde de tantale, soit 2,5%.
19. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 caractérisé en ce qu'il est appliqué à des substrats en aluminium.
20. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que les substrats en aluminium sont anodisés par l'acide sulfurique, l'acide chromique, les combinaisons d'acides sulfuriques et tartriques, l'acide oxalique et l'acide phosphorique.
21. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 caractérisé en ce qu'il peut être recouvert par un revêtement organique pour l'adhésion de revêtements organiques sur un substrat en aluminium, dans lesquels lesdits revêtements organiques sont sélectionnés parmi des vernis, primaires et peintures.
22. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 pour l'adhésion de revêtements organiques sur un substrat en aluminium, dans lesquels lesdits revêtements organiques sont composés matériaux époxydiques, aminés, mixte époxydiques et aminés ou toutes autres fonctionnalités utilisées dans la conception des vernis, primaires et peintures.

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 DEFINITIF AVEC OPINION SUR
LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 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; BENAHAJJOU SAID & BOUZEKRI HICHAM	
Intitulé de l'invention : REVETEMENT ANTI-CORROSIONS ET PROMOTEURS D'ADHESIONS ECOLOGIQUES HYBRIDES SOL-GEL POUR ALLIAGES EN ALUMINIUM	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C09D7/12, C09D5/08 CPC : C09D7/12, C09D5/08	
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	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 15/02/2019
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales		
Cadre 1 : base du présent rapport		
Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<input checked="" type="checkbox"/> Demande telle qu'initialement déposée		
<input checked="" type="checkbox"/> Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Revendications</u> 22 		
<input type="checkbox"/> Observations à l'appui des revendications maintenues		
<input type="checkbox"/> Observations des tiers suite à la publication de la demande		
<input type="checkbox"/> Réponses du déposant aux observations des tiers		
<input type="checkbox"/> Nouveaux documents constituant des antériorités :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Suite à la recherche complémentaire</u> (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire) • <u>Suite à la recherche additionnelle</u> (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire) 		
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité		
Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle		
Nouveauté	Revendications 1-22 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-22 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-22 Revendications aucune	Oui Non
Il est fait référence aux documents suivants:		
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		
D3 : WO2015001461A1		
D4 : WO2012162348A2		
D5 : CN106118351A		
1. Nouveauté (N) :		
Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-22, 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 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 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).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que ledit revêtement hybride sol-gel comprend au moins deux alcoxysilanes hydrolysés dans une solution acide et au moins une composante complexe de métal de transition comportant au moins deux métaux de transition et d'un agent triazole.

L'effet technique est d'assurer une résistance aux rayonnements UV et une adhésion des revêtements organiques sur les substrats métalliques.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un revêtement hybride sol-gel anticorrosion, anti UV et promoteurs d'adhésion de revêtement organiques.

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

Le document D2 décrit un revêtement hybride anticorrosion sol-gel pour l'alliage d'aluminium comprenant un seul organosilane hydrolysé et un précurseur métallique à base d'un mélange de zirconium et de titane. La résistance aux rayonnements UV et la promotion d'adhésion des revêtements organiques ne sont pas décrites dans ce document.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni suggère un revêtement hybride sol-gel anticorrosion, anti UV et promoteurs d'adhésion de revêtement organiques comprenant au moins deux alcoxysilanes hydrolysés dans une solution acide et au moins une composante complexe de métal de transition comportant au moins deux métaux de transition et un agent triazole.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 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 2-22 dépendent de la revendication 1 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.

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.