

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 41533 B1**
- (51) Cl. internationale : **C23C 18/30; C23C 18/38; C23C 18/32**
- (43) Date de publication : **31.10.2019**
-
- (21) N° Dépôt : **41533**
- (22) Date de Dépôt : **24.11.2017**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE IBN TOFAIL, CAMPUS UNIVERSITAIRE B.P 242 KENITRA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **EBN TOUHAMI MOHAMED ; BELAKHMIMA RIDA ALLAH ; IAYCH KAMAL ; BAYMOU YACINE**
- (74) Mandataire : **IGOZAL MOHAMMED**
-
- (54) Titre : **PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT MÉTALLIQUE DU BOIS PAR VOIE CHIMIQUE**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé permettant d'obtenir un revêtement métallique sur le bois par voie non électrolytique et selon quatre étapes: une étape d'activation au palladium, une étape de revêtement en nickel, une étape de cuivrage et une étape finale de dorure. Le nouveau procédé n'utilise pas de substances toxiques dans toutes ses étapes. Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour qualifier le dépôt. Ce dernier permet une préservation du ramage du bois et lui confère une valeur ajoutée.

Procédé de revêtement métallique du bois par voie chimique

ABREGE

La présente invention concerne un procédé permettant d'obtenir un revêtement métallique sur le bois par voie non électrolytique et selon quatre étapes : une étape d'activation au palladium, une étape de revêtement en nickel, une étape de cuivrage et une étape finale de dorure. Le nouveau procédé n'utilise pas de substances toxiques dans toutes ses étapes. Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour qualifier le dépôt. Ce dernier permet une préservation du ramage du bois et lui confère une valeur ajoutée.

Mots clés : procédé de revêtement métallique du bois, activation au palladium, procédé chimique.

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des traitements de surface, en particulier des revêtements de substrats ou de matériaux non conducteurs par un matériau métallique. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de métallisation d'un substrat en bois.

État de la technique antérieure

La dorure sur bois est une technique apparue dès l'Antiquité consistant à recouvrir le bois par des feuilles d'or pour en rehausser l'apparence et de rappeler l'or massif. Elle est dorénavant surtout pratiquée dans le cadre de la restauration d'œuvres d'art. L'or sur le bois est utilisé en feuilles laminées puis battues jusqu'à obtention d'une épaisseur de quelques microns.

L'article (Nagao, T et al. Challenge to Chromium-free Plastic Plating Method, Galvanotechnik, 2006, 97, 7, 2124-2130) donne une revue des techniques actuelles utilisées pour la métallisation des substrats en plastique, qui comprennent outre les étapes de nettoyage et de conditionnement des surfaces, une étape de décapage par des solutions de chrome hexavalent, une étape de dépôt de colloïde Sn-Pd puis une étape de dépôt autocatalytique de métal et plus particulièrement de cuivre. Cet article fait également le point sur la technique dite «Direct Acid Copper Plating» qui ne comporte pas l'étape de dépôt autocatalytique de métal, mais qui requiert l'addition du palladium dans le bain de décapage et/ou de grandes quantités de colloïde Pd/Sn dans le bain de catalyse. Le brevet WO2011132144A1 utilise aussi la méthode «Direct Acid Copper Plating» et se limite à des substrats en plastique.

Le palladium est habituellement utilisé comme catalyseur pour initier les dépôts autocatalytiques utilisant l'hypophosphite de sodium (NaPO_2H_2) comme agent réducteur. L'hypophosphite de sodium est utilisé aussi comme antioxydant, retardateur de flamme, catalyseur de fibre de verre ou conservateur de certains produits agroalimentaires. Il est non toxique à faible dose et non cancérigène à l'état de traces.

Le brevet WO0236853 (A1) utilise aussi l'activation au palladium, avec en plus un ajout du formaldéhyde dans le processus de traitement. Le brevet GB1221111 (A) utilise une procédure presque similaire à celle du brevet WO0236853 (A1), mais avec un ajout d'Ammoniac.

D'autres procédés de métallisation utilisent des bains chimiques pour le dépôt des couches métallique (or, cuivre...) sur les substrats non métalliques (plastique, polymère, verres, céramiques...). Cependant ces méthodes font aussi recours à des agents réducteurs toxiques tel que le formaldéhyde CH_2O ou le diméthylamino borane (WO1994012439A1, WO0236853 A1 et Zhou, X. et al Electroless plating of copper layer on surfaces of urea-formaldehyde microcapsule particles containing paraffin for low infrared emissivity <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2014.12.006>), (T. Zhai et al. Autocatalytic deposition of copper coating on poly (ether ether ketone)/multiwalled carbon nanotubes composites via a palladium-free and simplified electroless process. Materials Letters 147 (2015) 46–49).

Le formaldéhyde permet l'obtention facile et à température ambiante d'un revêtement métallique généralement en cuivre, mais il est cancérigène au delà de 1 ppm (Doornaert B. et Pichard A. (2004), Seuils de Toxicité Aiguë Formaldéhyde (CH_2O). Rapport final, INERIS-Direction des Risques Chroniques Unité d'Expertise des Substances Chimiques, France).

Ainsi, les brevets cités dans l'état antérieur présentent des revêtements métalliques sur des matériaux en plastique où on utilise généralement des formulations toxiques qui peuvent nuire à la santé humaine et à l'environnement.

Exposé de l'invention

La présente invention concerne un procédé de dépôt des métaux nobles (Or ou Argent) sur le bois (figure 8). Les étapes du dépôt ne comportent pas de formulation dangereuse à savoir les cyanures, l'ammoniac ou le formaldéhyde. Le procédé consiste en quatre étapes :

La première étape du procédé est un bain avec une formulation de palladium, d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique selon la composition chimique décrite dans le tableau 1. Ce bain permet de greffer le palladium sur le bois (figure 1 et 9).

La deuxième étape du procédé est un bain dont la composition est décrite dans le tableau 2, utilisé afin de revêtir les greffés en palladium par une couche de nickel. Ce bain fonctionne sans apport de courant, mais utilisant l'hypophosphite de sodium (NaPO_2H_2) comme agent réducteur et qui permet de réduire les cations métalliques libres en solution. L'utilisation d'un complexant est primordiale afin d'éviter toutes sorte de décomposition. La décomposition est une réduction des cations métalliques non contrôlable. Après que toute la surface est revêtue en nickel mate et de couleur gris-noir (figure 2 et 10), la couche de conversion ainsi formée est très fine, présente une résistivité inférieure à $10^{14} \Omega/\text{cm}$, mais se brûle par effet joule (ne supporte pas le passage de courant).

La troisième étape du procédé est un bain décrit au tableau 3. Ce bain est autocatalytique et fonctionne sur la base de l'oxydation de l'hypophosphite de sodium et utilise le palladium où le nickel comme catalyseur de cette oxydation. Dans ce bain, la couche de nickel présente sur la surface du bois catalyse l'oxydation de l'hypophosphite de sodium qui libère des électrons permettant la réduction des cations métalliques dans la solution. Un blocage de la catalyse de la surface est prévu par la réduction du cuivre qui ne peut pas catalyser l'agent réducteur. Une quantité de nickel est ajoutée dans le troisième bain pour :

- Augmenté le pouvoir catalyseur de la surface.
- Accélérer la vitesse du revêtement (figure 6).
- Augmenté la résistance à la corrosion (figure 7).

Le troisième bain permet de donner un aspect de cuivre au bois revêtu (figure 3, figure 10) et une couche conductrice permettant le passage d'un courant de $3A/cm^2$ à 20V sans présenter un échauffement.

La quatrième étape du procédé est une couche de finition par une dorure par voie électrolytique. La dorure est réalisée dans un bain industriel. L'état final du bois métallisé est analysé par diffraction aux rayons x pour évaluer la structure et la composition de la surface du bois ainsi revêtu (figure 4 et 11).

Revendications

- 1- Procédé de métallisation non électrolytique du bois, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
 - a- une première étape d'activation au palladium n'utilisant pas de produits dangereux ou nocifs,
 - b- une deuxième étape qui permet de revêtir les greffés en palladium par une couche de nickel,
 - c- une troisième étape de cuivrage de la surface par voie auto-catalytique,
 - d- une quatrième étape de dorure dans un bain industriel et par voie électrolytique.
- 2- Procédé de métallisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape a- d'activation du bois par le palladium est un bain de palladium (50-800ppm), d'acide chlorhydrique (0.5 – 6mol/l) et d'acide nitrique (0.1-3 mol/l).
- 3- Procédé de métallisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape c- est un bain autocatalytique utilisant l'hypophosphite de sodium (30-70 g/l) comme agent réducteur et permettant la réduction des cations métalliques en cuivre (3-26 g/l) et nickel (1-4 g/l) dans la solution. Le palladium ou le nickel sont utilisés comme catalyseur.
- 4- Procédé de métallisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape c- on ajoute:
 - du cuivre pour de donner un aspect de cuivre au bois revêtu et pour former une couche conductrice permettant le passage d'un courant sans présenter un échauffement.
 - une quantité de nickel pour: augmenter la vitesse du revêtement et améliorer la résistance à la corrosion.
- 5- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d- est l'application d'une couche de finition par voie physique, chimique ou dans un bain industriel. La couche de finition est l'or, le nickel brillant, le nickel mat, le chrome satiné ou l'aluminium.
- 6- Procédé de métallisation selon les revendications de 1 à 5, caractérisé en ce que le procédé de métallisation préserve leamage de la surface du bois, améliore son aspect extérieur et lui donne ainsi une valeur ajoutée.

Liste des tableaux

Tableau 1 : paramètres opératoires du bain 1.

Paramètre	Intervalle
HNO ₃	0.1-3 mol/l
HCL	0.5 – 6mol/l
PdCl ₂	50-800ppm
Temps d'immersion	15-30s

Tableau 2 : paramètres opératoires du bain 2.

Paramètre	Intervalle
NiSO ₄	8-20 g/l
H ₃ BO ₃	10-12 g/l
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	8-10 g/l
NaPO ₂ H ₂	16-28 g/l
pH	4-9
T°	50°C-85°C
Temps d'immersion	20-30 mn

Tableau 3 : paramètres opératoires du bain 3.

Paramètre	Intervalle
CuSO ₄	3-26 g/l
NiSO ₄	1-4 g/l
H ₃ BO ₃	10-12 g/l
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	8-15 g/l
NaPO ₂ H ₂	30-70 g/l
pH	7-9.5
T°	40°C-70°C
Temps d'immersion	30-45mn

Liste des figures:

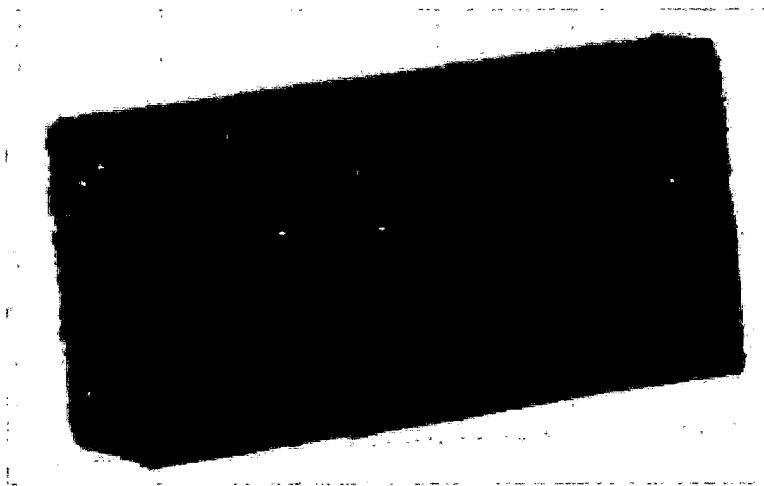


Figure 1 : photo d'une pièce en bois après activation par le palladium



Figure 2 : photo d'une pièce en bois après conversion par le bain 2



Figure 3 : Photo d'une pièce en bois après cuivrage par le bain 3

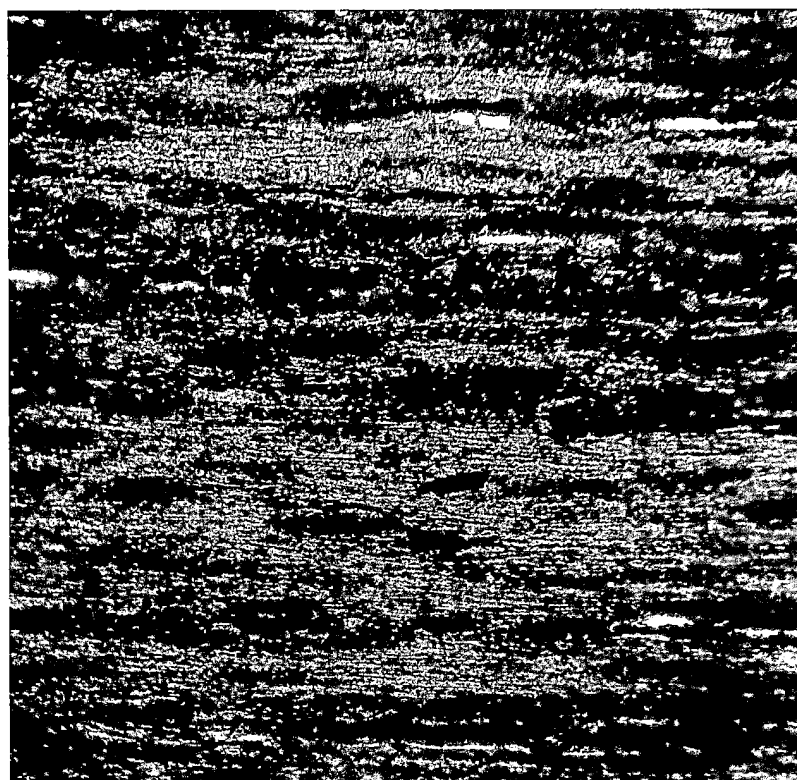


Figure 4 : Photo d'une pièce en bois après finition en or

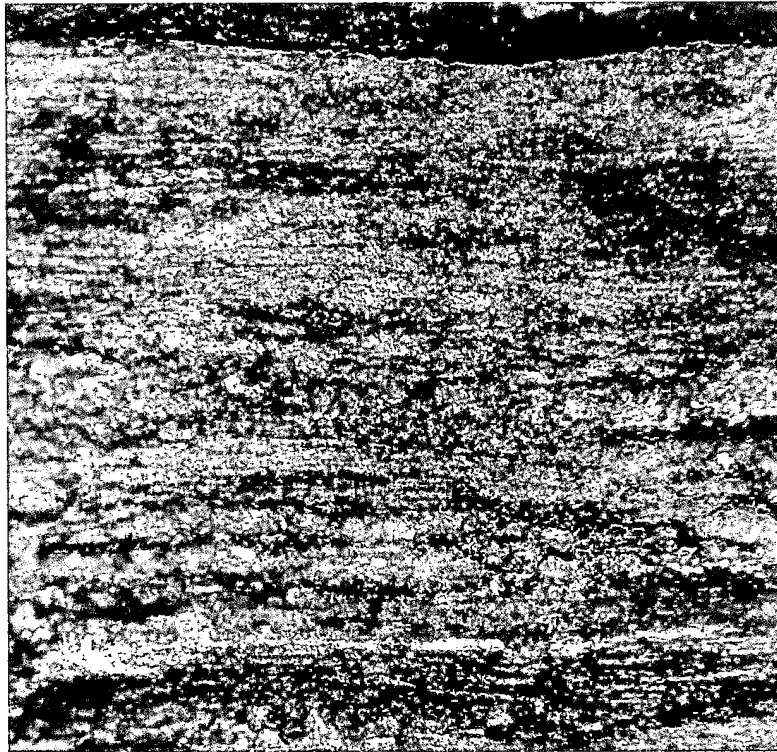


Figure 5 : Photo montrant la préservation du ramage du support « bois »

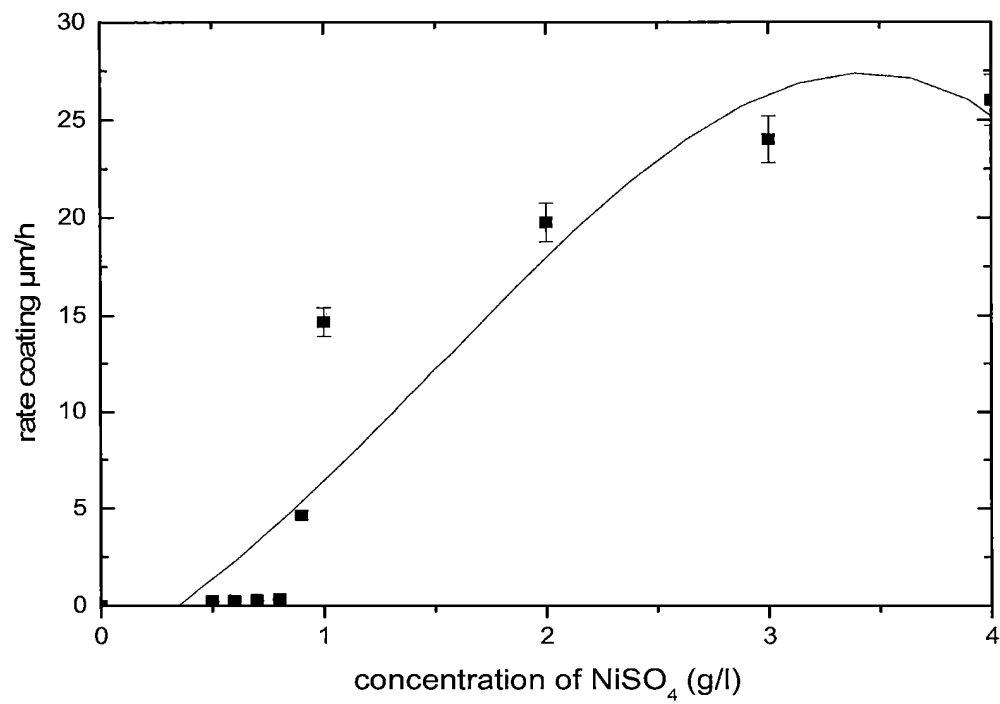


Figure 6 : vitesse de revêtement en fonction de la concentration en Nickel

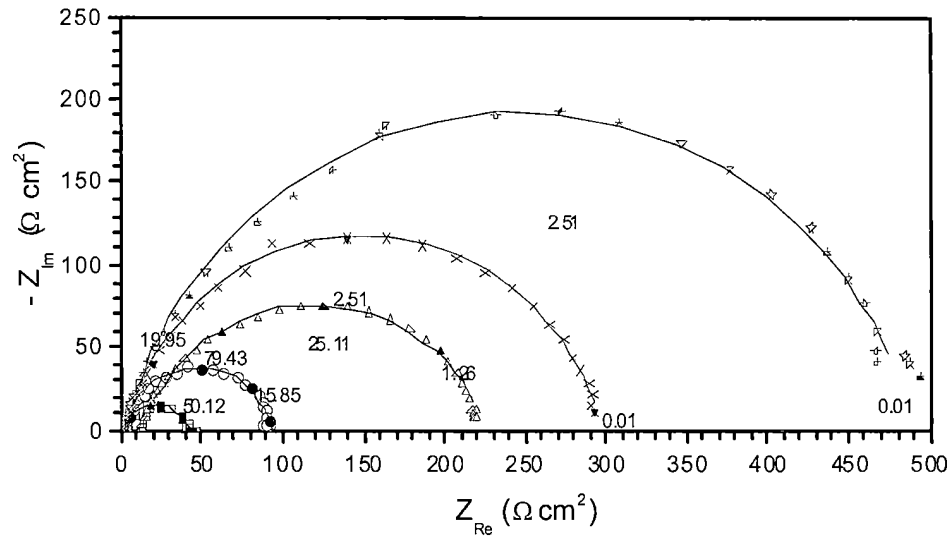


Figure 7 : courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique relatives au teste de la corrosion du filme dans HCl 1M présentées dans le diagramme de NYQUEST ; □Blank solution, ○0 g L⁻¹ NiSO₄, ×0.5 g L⁻¹ NiSO₄, △1 g L⁻¹ NiSO₄, ★2 g L⁻¹ NiSO₄

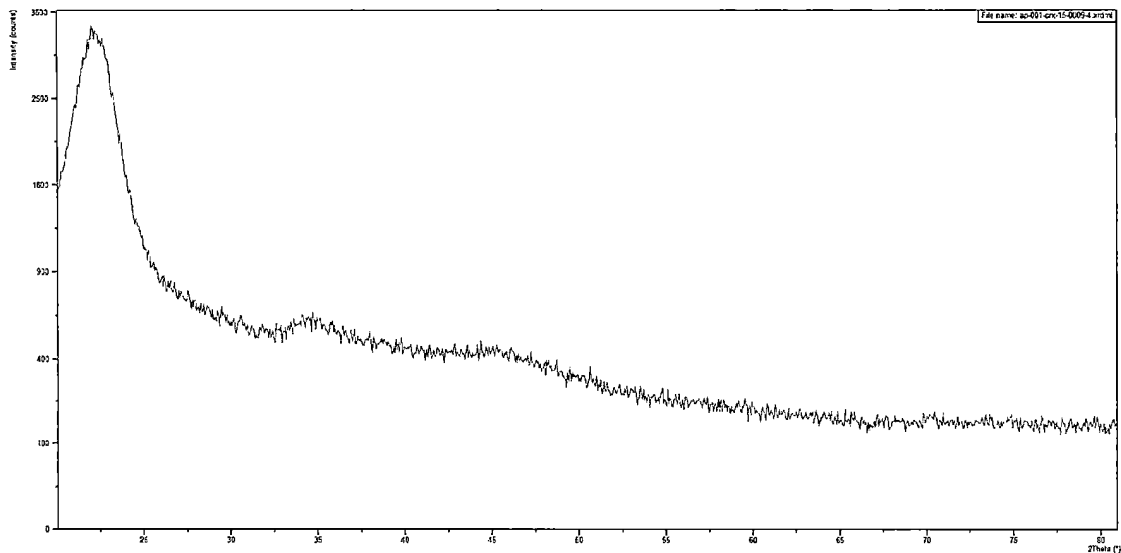


Figure 8 : diffraction des rayons X sur le support témoin en bois

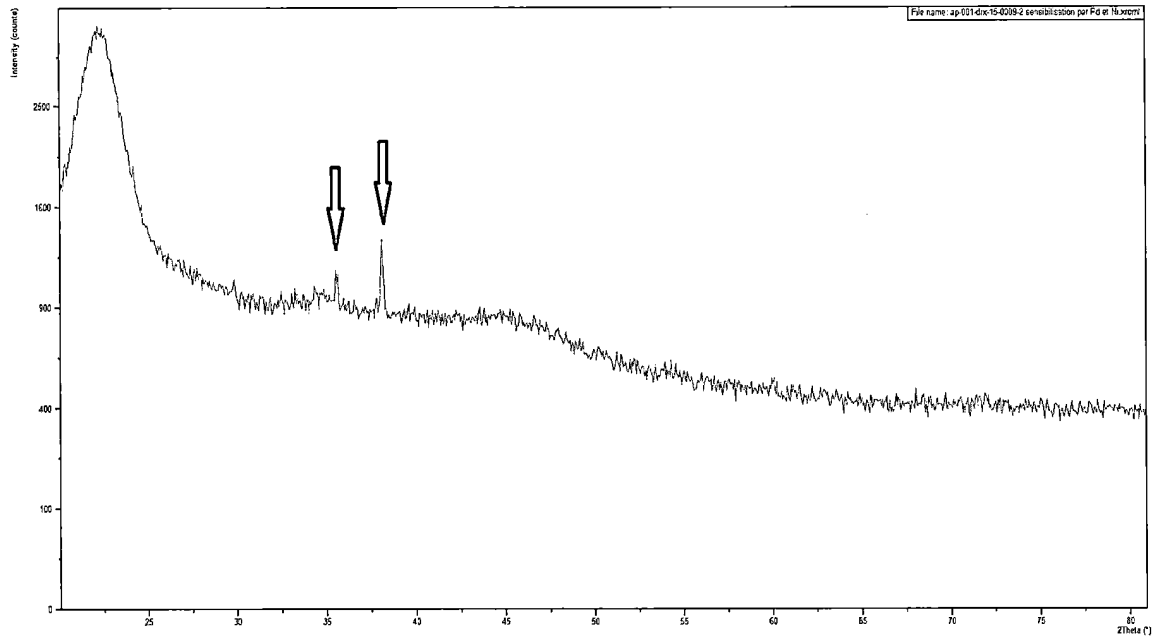


Figure 9: diffraction des rayons X sur un support en bois après activation et conversion

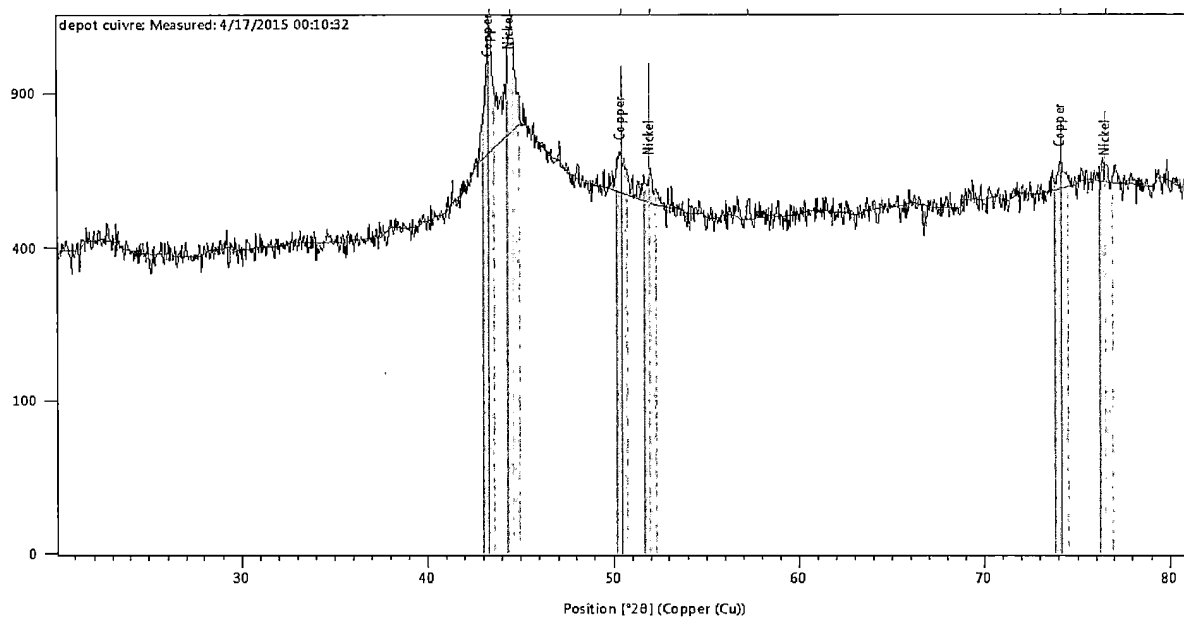


Figure 10: diffraction des rayons X sur un support en bois après activation, conversion et cuivrage

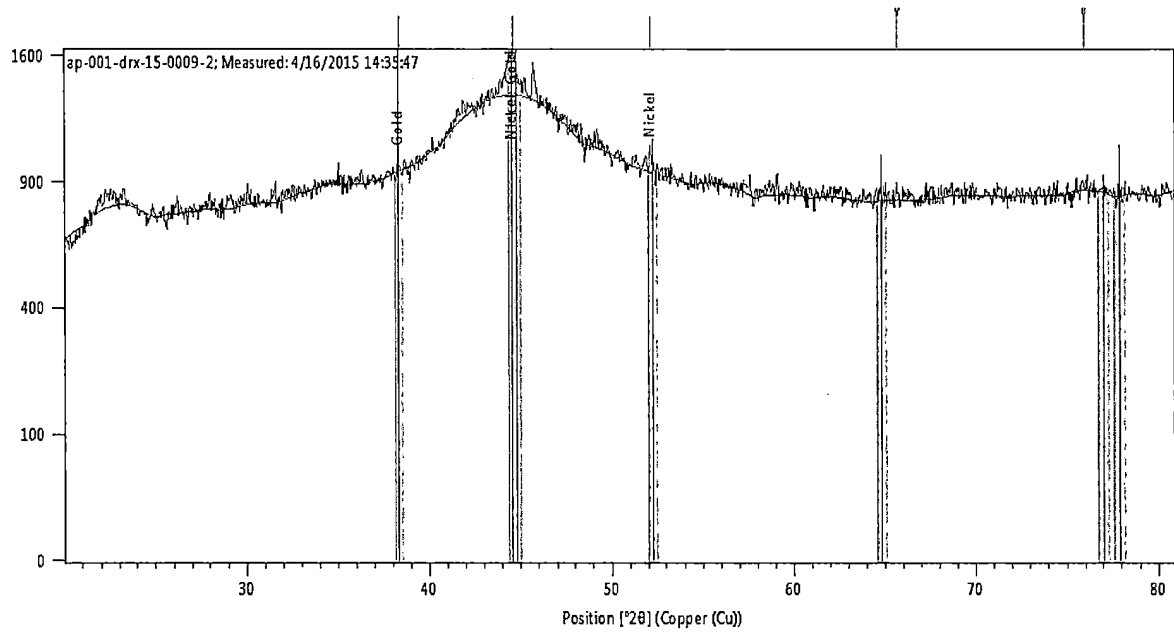


Figure 11: diffraction des rayons X sur un support en bois après activation, conversion, cuivrage et finition en Or

ROYAUME DU MAROC

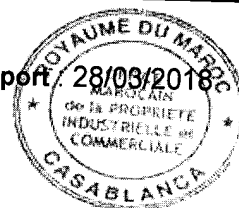
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



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 : 41533	Date de dépôt : 24/11/2017
Déposant : UNIVERSITE IBN TOFAIL	
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT MÉTALLIQUE DU BOIS PAR VOIE CHIMIQUE	
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. BRINI	Date d'établissement du rapport: 28/03/2018
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
3 Pages
- Revendications
6
- Planches de dessin
7 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C23C18/30, C23C18/32, C23C18/38, C23C18/54

CPC : C23C18/1879, C23C18/32, C23C18/38, C23C18/54

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
A	US2454610A; HAROLD NARCUS [US]; 23-11-1948 Document en entier	1-6
A	CN101148757A; UNIV BEIJING FORESTRY [CN]; 26-03-2008 Document en entier	1-6
A	WO2014063636A1; BYD CO LTD [CN]; 01-05-2014 Document en entier	1-6
A	US3442683A; IBM [US]; 06-05-1969 Document en entier	1-6
A	US3925578A; PHOTOCIRCUITS DIVISION OF KOLLMORGEN CORPORATION [US]; 09-12-1975 Document en entier	1-6
A	US3437507A; MC DONNELL DOUGLAS CORP [US]; 08-04-1969 Document en entier	1-6

***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 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-6 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: US2454610A
D2: CN101148757A
D3: WO2014063636A1
D4: US3442683A
D5: US3925578A
D6: US3437507A

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-6, 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 un procédé d'application d'un film de cuivre à la surface d'un article isolant comprenant le nettoyage de la surface de l'article, l'immersion de l'article dans une solution acide contenant de l'oxyde de titane, le rinçage, l'immersion de l'article dans une solution contenant du palladium et un acide tel que l'acide chlorhydrique puis le passage direct de l'article dans une solution contenant du cuivre, du nickel et un agent réducteur.

L'objet de la revendication diffère de D1 en ce que les étapes du procédé de métallisation du bois ne sont pas identiques à celles décrites dans D1.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif de métallisation du bois.

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

Bien que le document D2 divulgue une composition de revêtement liquide pour la métallisation d'un matériau en bois et un procédé de préparation de ladite composition de revêtement comprenant les étapes consistant à traiter la surface du matériau en bois, activation de la surface dudit matériau en bois par un métal noble choisi parmi l'or, le palladium et le platine, à réduire et à revêtir la surface dudit matériau en bois par l'application d'une solution contenant du nickel et hypophosphite de sodium comme un agent réducteur, l'homme du métier ne trouve aucune incitation dans l'art antérieur lui permettant de combiner les enseignements de D1 avec D2 et ainsi concevoir un procédé de métallisation du bois tel que décrit dans la présente demande.

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 2-6 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.