

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 42876 B2** (51) Cl. internationale : **C09D 5/08; C09D 183/00**

(43) Date de publication :
30.09.2020

(21) N° Dépôt :
42876

(22) Date de Dépôt :
20.07.2018

(71) Demandeur(s) :
• **OUBAHA MOHAMED, (MA)**
• **SAID BENAHAJJOU, 72 Rue Abou Ishak Chirazi Apt 43 Res Cinto Maarif 20000 Casablanca (MA)**

(72) Inventeur(s) :
SAID BENAHAJJOU ; OUBAHA MOHAMED

(74) Mandataire :
SAID BENAHAJJOU

(54) Titre : **REVÊTEMENTS MULTIFONCTIONNELS A PERFORMANCES STABLES POUR LA PROTECTION DE SUBSTRATS METALLIQUES**

(57) Abrégé : L'invention concerne le développement de nouveaux revêtements hybrides pour la protection de substrats métalliques. Cette nouvelle famille de revêtements hybrides est préparée par voie sol-gel à partir de précurseurs trialkoxysilanes, silanes multipodaux, d'alkoxydes de métaux de transition et de diluants organiques. Ces matériaux sont préparés par le procédé sol-gel et les formulations présentées ont été optimisées pour permettre la conservation dans le temps aussi bien de la stabilité de la viscosité des solutions que des propriétés de protections de surfaces métalliques visées. Ces revêtements qui déposés sur des supports métalliques 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.

Revêtements multifonctionnels à performances stables pour la protection de substrats métalliques.

Domaine de l'invention

L'invention concerne le développement de nouveaux revêtements hybrides pour la protection de substrats métalliques. Cette nouvelle famille de revêtements hybrides est préparée par voie sol-gel à partir de précurseurs trialkoxysilanes, silanes multipodaux, d'alkoxydes de métaux de transition et de diluants organiques. Ces matériaux sont préparés par le procédé sol-gel et les formulations présentées ont été optimisées pour permettre la conservation dans le temps aussi bien de la stabilité de la viscosité des solutions que des propriétés de protections de surfaces métalliques visées. Ces revêtements qui déposés sur des supports métalliques 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.

Contexte de l'invention

Les surfaces métalliques sont couramment employées en tant que matériaux structurels dans les industries de l'électrotechnique, du bâtiment, des transports et du médical [1]. Les métaux les plus utilisés sont le fer, l'aluminium, le cuivre, le titane et le zinc [1].

Après l'aluminium, le fer est le deuxième métal le plus abondant dans la croûte terrestre, et sa production excède la production de tous les autres métaux mis ensemble. 98 % du fer est employé pour la fabrication de l'acier sous toutes formes, qui est lui-même utilisé principalement dans les industries du bâtiment et des transports. La production mondiale de l'acier connaît une croissance régulière depuis 1996 (750 millions de tonnes) et à dépasser en 2016 les 1600 millions de tonnes [2].

L'aluminium est le métal le plus abondant dans la croûte terrestre et le deuxième métal le plus produit après le fer. Ses bonnes conductivités électriques et thermiques associées avec son haut rapport résistance mécanique / poids, l'ont rendu un excellent matériau pour les industries de l'électronique et du transport. Par exemple, les avions modernes sont composés de 75 à 80% d'aluminium pour la fabrication des composants de fuselage, matériel de surface, construction d'ailes et autres pièces structurelles. L'industrie automobile globale (à l'exclusion de la Chine) a consommé 2,87 millions de tonnes d'aluminium en 2014. Ce chiffre est prévu de dépasser les 4,49 millions de tonnes d'ici 2020. Les facteurs clés de cette croissance sont l'augmentation globale de la production de véhicules automobiles et l'augmentation de l'utilisation de l'aluminium dans les voitures modernes. La raison principale de cette tendance est liée au désir à la fois chez les manufacturiers et les utilisateurs de réduire le poids des voitures modernes, en remplaçant les pièces structurelles en acier lourdes, pour réduire significativement la consommation de carburants. Pour cette raison de plus en plus de pièces automobiles sont fabriquées à partir d'aluminium : radiateurs, roues, pare-chocs, pièces de suspension, blocs-cylindres de moteur, corps de transmission ainsi que les parties structurelles comme les essieux, capots et portes. En

conséquence depuis les années 1970 la part de l'aluminium dans le poids global d'une voiture moyenne est passé en moyenne de 35 kilos à 152 kilos. Les projections à l'horizon 2025 prévoient une augmentation du poids moyen de l'aluminium par voiture à 250 kg [1].

En raison de sa conductivité élevée et son bas coût de production, le cuivre est le métal le plus utilisé pour des applications électriques. Plus que tout autre métal, le cuivre a la capacité de s'allier avec d'autres éléments métalliques pour former des alliages, comme par exemple avec l'aluminium, l'étain, le nickel, l'acier et le zinc. Il est cependant, extrêmement sensible à la corrosion environnementale.

Le titane et ses alliages ont un rapport résistance mécanique/poids très élevé tout en présentant une résistance à la corrosion acceptable, due à la formation d'une couche mince d'oxyde très résistante. Il est principalement employé dans les industries aérospatiales et médicales où la résistance mécanique, la légèreté et la résistance à la corrosion sont essentielles. Son inconvénient principal est cependant son coût élevé en comparaison à l'aluminium, au cuivre ou à l'acier.

Le zinc est principalement employé comme revêtement sacrificatoire pour protéger les matériaux ferreux (fer et acier) contre la corrosion en atmosphère ambiante. Le zinc est également employé comme alliage ou élément d'alliage pour la production des pièces de monnaies, fusibles électriques, ruban d'anode pour les canalisations enterrées et pour apporter des propriétés esthétiques relativement durables à un certain nombre de pièces métalliques, tels que des produits décoratifs, et fonctionnels, comme les poignées de porte et garnitures marines. Le zinc est résistant à l'eau mais est très sensible à la corrosion environnementale. Il est également sensible aux irradiations UV.

Par conséquent, les métaux les plus couramment utilisés décrits ci-dessus sont pour la plupart vulnérables à la corrosion et aux agressions environnementales et exigent souvent une préparation de surface qui doit être appliquée pour apporter une résistance à la corrosion nécessaire. Les préparations de surface généralement appliquées sont l'anodisation [3], les passivations [4], la phosphatation [5] et les revêtements polymères organiques fortement réticulés [4]. Ces traitements sont particuliers à un métal spécifique. De plus, le plus souvent ces traitements ne vérifient pas les règlements environnementaux actuels, ou parfois des résistances à la corrosion plus exigeantes, ou sont parfois économiquement difficiles à mettre en œuvre en milieu industriel.

L'un des aspects les plus importants dans la formulation des revêtements anticorrosion réside dans l'utilisation de précurseurs non-toxiques et respectueux des nouvelles réglementations environnementales telle que la convention REACH [6]. Parmi les différentes technologies aujourd'hui proposées dans l'état de l'art, les revêtements hybrides sol-gel constituent probablement le domaine de recherche le plus actif [7], essentiellement lié à la diversité des précurseurs à la fois organiques et inorganiques et aux multitudes de combinaisons possibles de ces précurseurs et procédés de préparations et de mises en forme permettant sans cesse le développement de matériaux aux propriétés nouvelles.

Dans le domaine particulier de la protection de surfaces métalliques, l'apport d'une seule propriété, telle que la corrosion, peut être recherchée pour certaines applications. Toutefois, dans la plupart des cas, ce sont plusieurs propriétés qui sont le plus souvent recherchées. Pour l'aéronautique, parmi les propriétés les plus recherchées, la résistance chimique doit

être accompagnée d'une excellente résistance aux fluides hydrauliques, de propriétés adhésives remarquables pour l'adhésion des revêtements de finitions, tels que les peintures organiques, tout en présentant une excellente résistance thermique. Dans le domaine médical, la condition première est la biocompatibilité, qui elle-même doit s'accompagner d'une excellente résistance chimique et d'adhésion sur le substrat à protéger. Pour de nombreuses applications, les revêtements sont utilisés en tant que couche de finitions, pour lesquels l'aspect esthétique est essentiel en plus de la résistance chimique et aux irradiations UV.

De par la possibilité de mise en compatibilité de systèmes moléculaires aux fonctionnalités différentes au sein d'une même unité moléculaire, les matériaux sont d'excellents candidats pour offrir simultanément un ensemble de fonctionnalités au sein d'un même revêtement.

Une des voies possibles proposées dans cette invention consiste en la préparation par voie sol-gel de revêtements hybrides organiques et inorganiques à haute densité tout en présentant des groupements fonctionnels de surfaces capables de former de fortes liaisons adhérentes avec des surfaces aussi bien métalliques qu'organiques.

La nouvelle stratégie de la présente invention consiste en la préparation des revêtements hybrides par voie sol-gel en mettant en œuvre des combinaisons adéquates de **précurseurs non-toxiques trialkoxysilanes, silanes multipodaux et des métaux de transitions dilués par des solvants organiques**, permettant la conservation des propriétés rhéologiques et protectrices desdits revêtements hybrides. Cette nouvelle technologie est développée pour apporter des propriétés multifonctionnelles à un ensemble de surfaces métalliques. Lesdites propriétés multifonctionnelles sont la résistance chimique acide et alcaline, l'adhésion, la résistance aux irradiations UV, la résistance aux fluides hydrauliques et les propriétés esthétiques durables. Lesdits substrats métalliques sont l'aluminium, l'acier, le titane, le cuivre et le zinc.

WO2009069111A2 décrit la préparation d'un revêtement sol-gel combinant un seul alkoxy silane et un métal de transition complexé par un inhibiteur de corrosion. Ce document vise le développement d'un revêtement anticorrosion uniquement. Ce document utilise des molécules tétrazines en tant que stabilisateurs des métaux de transitions. Il ne mentionne pas l'utilisation de silane multimodaux en tant que formateurs de la matrice sol-gel et ne mentionne pas l'utilisation d'agents diluants du métal de transition. La durée de vie du sol-gel préparé n'est pas non-plus mentionnée. De plus, ce document n'indique pas la résistance aux rayonnements ultraviolets, la promotion d'adhésion de revêtements organiques sur substrats métalliques ou encore les propriétés esthétiques. Ce document ne mentionne pas la stabilité de la rhéologie et des performances des sol-gels mentionnés.

P.C. Rajath Varma et al., *Progress in Organic Coatings* 66 (2009) 406–411, décrit la préparation d'un revêtement sol-gel combinant un seul alkoxy silane et un métal de transition complexé par différents agents de chélation à savoir des acides organiques, l'acétylacétone et la 2,2' - bipyridine. Ce document vise le développement de revêtements anticorrosions pour la protection de l'alliage d'aluminium 2024-T3 uniquement. Ce document ne mentionne pas l'utilisation d'alkoxyde de zirconium seul sans agent de complexation ou avec un diluant organique. Ce document n'indique pas la résistance aux rayonnements ultraviolets, la promotion d'adhésion de revêtements organiques sur substrats métalliques ou encore les propriétés esthétiques. Ce document ne mentionne pas la stabilité de la rhéologie et des performances des sol-gels mentionnés.

WO2015001461 A1 décrit la préparation de revêtements anticorrosions sol-gels combinant deux alkoxy silanes (le tétraéthoxysilane et le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate) et un seul oxyde de métal de transition hydrolysable sélectionné parmi le Ti, Zr, Al, B, Sn, and V. Ce document n'indique pas l'utilisation d'alkoxyde de zirconium seul sans agent de complexation

ou avec un diluant organique. Ce document n'indique pas l'utilisation de silanes multipodaux. Ce document n'indique pas la résistance aux rayonnements ultraviolets, la promotion d'adhésion de revêtements organiques sur substrats métalliques ou encore les propriétés esthétiques. Ce document ne mentionne pas la stabilité de la rhéologie et des performances des sol-gels mentionnés. Ce document ne mentionne pas la stabilité de la rhéologie et des performances des sol-gels mentionnés.

CN 106118351 A décrit la préparation d'une peinture qui présente des propriétés simultanées de résistances aux rayonnements ultraviolets, de résistance à l'usure, de superhydrophobicité, et de résistances à la corrosion pour la protection des alliages de cuivre. Cette peinture est composée d'un mélange d'une résine époxydique, d'une émulsion d'acétate de vinyle, de benzotriazole, de silice mésoporeuse, de méthyltriméthoxysilane, de glycidoxypropyltriméthoxysilane (silane KH-560), d'un absorbeur UV (2-Hydroxy-4-octyloxybenzophenone, UV-531), de nanoparticules d'oxyde de titane, d'isopropanol, d'acide stéarique et de polyvinylpyrrolidone. Ce document ne mentionne ni l'utilisation de métaux de transitions ni de 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate ni de silane multipodaux.

L'état de l'art comme décrit ci-dessus n'indique donc pas la préparation de matériaux sol-gels présentant simultanément une résistance aux rayonnements ultraviolets, résistance à la corrosion et la promotion d'adhésion de revêtements organiques appliqués sur des substrats métalliques ainsi que les propriétés esthétiques. Ils n'indiquent pas non-plus la stabilité des matériaux qu'ils proposent ou leurs durées de vie et d'utilisations et les performances qui y sont associées dans le temps. Par conséquent, il y a besoin réel de nouveaux revêtements multifonctionnels combinant simultanément la résistance aux irradiations ultraviolettes, la résistance à la corrosion et la promotion d'adhésion de revêtements de finitions pour la protection des alliages en aluminium.

Détail de l'invention

Les revêtements décrits dans cette invention sont exempts de systèmes chromatisés et offrent aux substrats métalliques une résistance améliorée à la corrosion, à l'exposition aux rayonnements ultraviolets et à l'adhésion de revêtements de finitions tout en maintenant leurs propriétés rhéologiques et performances protectrices dans le temps. Ces revêtements sont préparés à partir de combinaisons de précurseurs trialkoxysilanes, silanes multipodaux, de métaux de transitions et de diluants organiques. Ces revêtements sont applicables à la fois aux substrats métalliques 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, à l'exposition aux fluides hydrauliques, aux irradiations UV et permettre une esthétique durable ainsi qu'une stabilité des performances temporelles dans le temps, supérieure aux technologies similaires proposées dans l'art antérieur, aussi bien en terme de stabilité à l'état liquide qu'en terme de performances en état de revêtements. Les revêtements fabriqués produisent des systèmes protecteurs stables et uniformes présentant les propriétés mécaniques requises pour la plupart des applications. Ces revêtements peuvent être déposés à des épaisseurs allant de 2 à 50 microns.

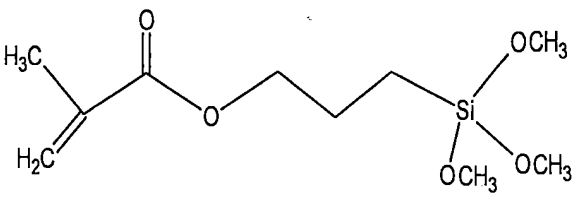
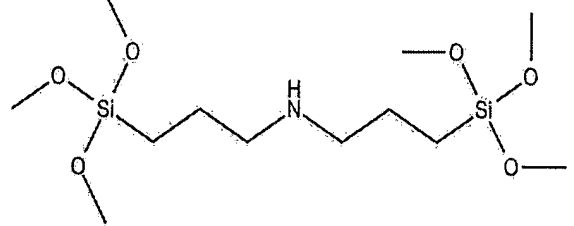
En plus d'offrir la protection anticorrosion, l'esthétique, la résistance thermique et aux effets environnementaux, cette technologie est écologique et offre les avantages suivants :

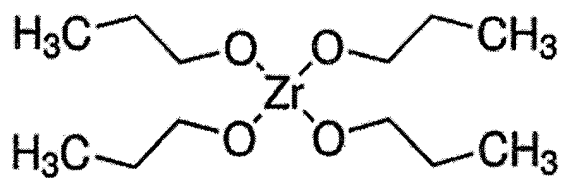
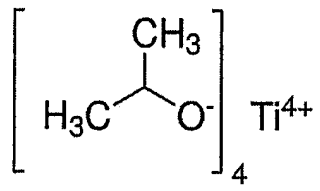
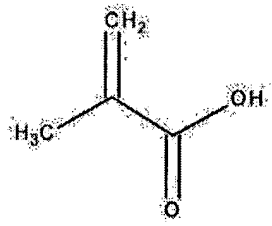
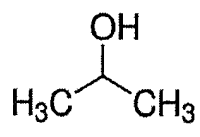
- Résistance à l'exposition UV: Cet avantage est essentiel pour les industries aérospatiales, automobiles, ferroviaires et navales, en particulier si le revêtement est utilisé comme couche de finition.
- Adhésion aux revêtements organiques: Cette propriété permet l'adhésion des primaires et revêtements 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.
- Stabilité des sols – De façon irrémédiable, la viscosité des matériaux sol-gels à l'état liquide augmente due à la polycondensation des systèmes nanoparticulaires présents en concentration significatives dans les sols. Notre technologie a été optimisée afin d'éviter le phénomène de polycondensation au moyen de diluants organiques. Celle-ci permet de maintenir la taille des nanoparticules et la rhéologie des sols constant ainsi que les performances protectrices visées.

Pour se faire, la présente invention implique le développement de matériaux hybrides à partir de combinaisons de précurseurs hybrides trialkoxydes, de silane multipodaux et de métaux de transitions dilués au moyen de solvants organiques.

Les revêtements sol-gel de l'invention décrite dans ce document sont préparés par une combinaison de 8 précurseurs chimiques dont les structures sont schématisées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 :

Précurseurs	Structures
3-triméthoxysilylpropylméthacrylate (MAPTMS)	
Bis(3-Triméthoxysilylpropyl)amine (BTPA)	

Propoxyde de Zirconium (ZP)	
Propoxyde de Titane (TP)	
Acid Méthacrylique (AM)	
Alcool isopropylique (IPA)	
Eau distillée à pH 7	H ₂ O

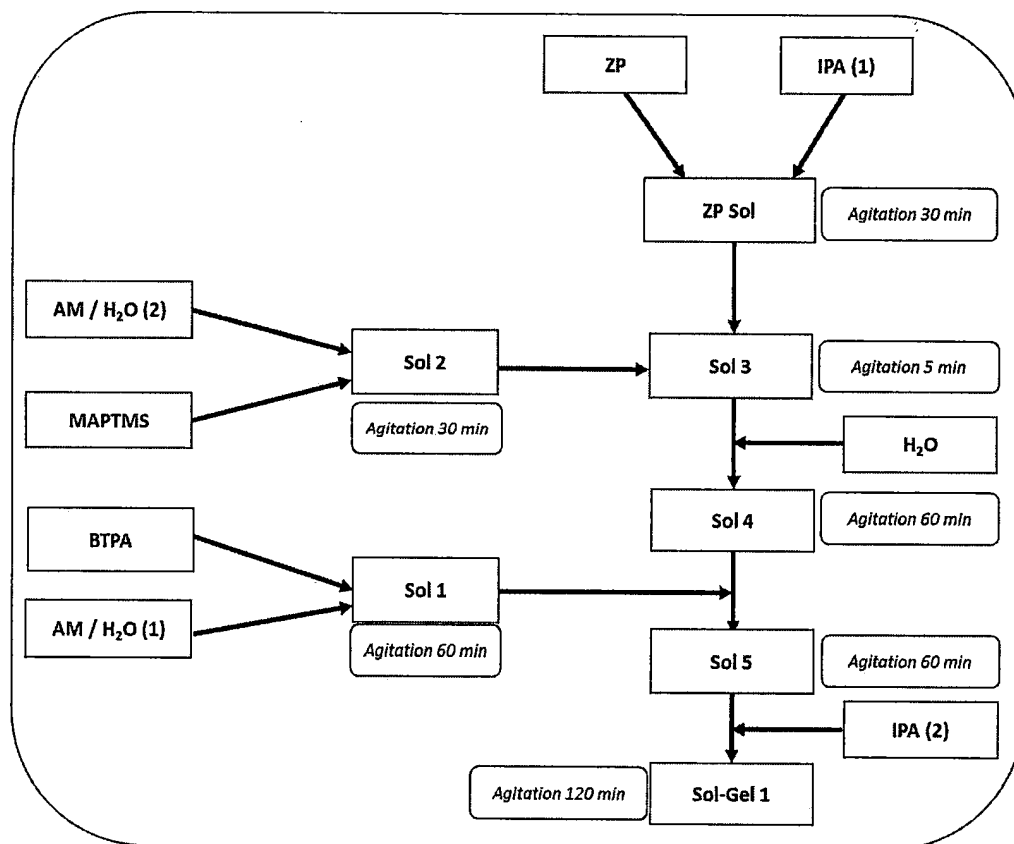
Exemples de préparations du revêtement hybride sol-gel

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

La figure 1 représente le protocole de synthèse du matériau hybride sol-gel 1. Ce protocole implique une synthèse en sept étapes :

- (1) Hydrolyse du BTPA en milieu AM (1) et agitation pendant 60 minutes (Sol 1)
- (2) Hydrolyse du MAPTMS en milieu AM (2) et agitation pendant 30 minutes (Sol 2) ;
- (3) Dilution du ZP au moyen de l'IPA (1) et agitation pendant 30 minutes (ZP sol) ;
- (4) Mélange des Sol 2 et ZP Sol et agitation pendant 5 minutes (Sol 3) ;
- (5) Hydrolyse neutre et agitation pendant 60 minutes (Sol 4)
- (6) Mélange du Sol 1 et du Sol 4 et agitation pendant 60 minutes (Sol 5) ;
- (7) Ajout d'IPA (2) et agitation pendant 120 minutes pour obtention du Sol – Gel 1.

Figure 1 : Représentation du protocole de préparation du Sol – Gel 1.



Les proportions de chaque produit chimique utilisé pour la préparation du sol-gel 1 sont indiquées dans le tableau T1.

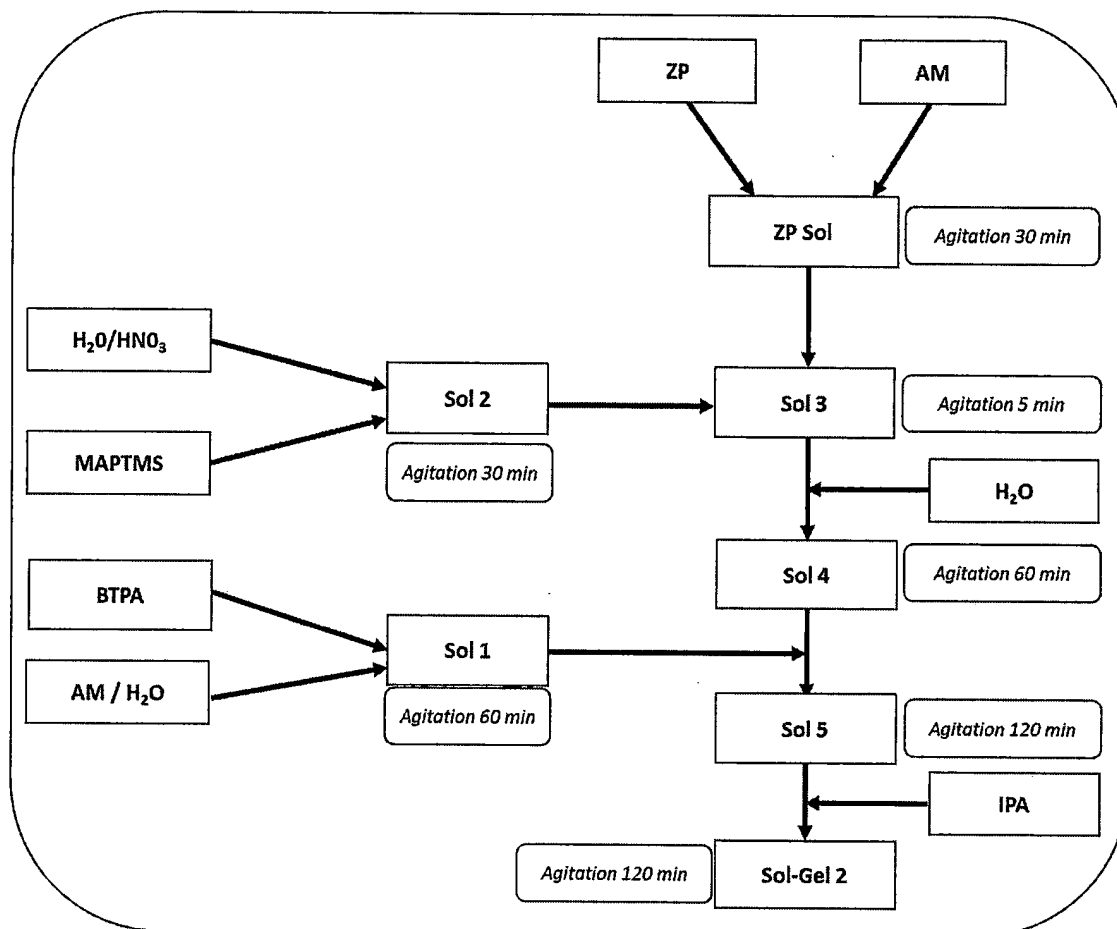
Tableau T1 : Formulation du sol-gel 1

Précurseurs	Quantité (grammes)
MAPTMS	15
BTPA	0,13
ZP	4,94
AM / H ₂ O (1)	0,02
AM / H ₂ O (2)	0,8
H ₂ O (pH =7)	1,3
IPA (1)	3
IPA (2)	3,7

La figure 2 représente le protocole de synthèse du matériau hybride sol-gel 2. Ce protocole implique une synthèse en sept étapes :

- (1) Hydrolyse du BTPA en milieu AM et agitation pendant 60 minutes (Sol 1)
- (2) Hydrolyse du MAPTMS en milieu HNO_3 (0,1 mol/l) et agitation pendant 30 minutes (Sol 2) ;
- (3) Dilution du ZP au moyen de l'AM et agitation pendant 30 minutes (ZP sol) ;
- (4) Mélange des Sol 2 et ZP Sol et agitation pendant 5 minutes (Sol 3) ;
- (5) Hydrolyse neutre du Sol 3 et agitation pendant 60 minutes (Sol 4) ;
- (6) Mélange du Sol 1 et du Sol 4 et agitation pendant 60 minutes (Sol 5) ;
- (7) Ajout d'IPA 2 et agitation pendant 120 minutes pour obtention du Sol – Gel 2.

Figure 2 : Représentation du protocole de préparation du Sol – Gel 2.



Les proportions de chaque produit chimique utilisé pour la préparation du sol-gel 3 sont indiquées dans le tableau T2.

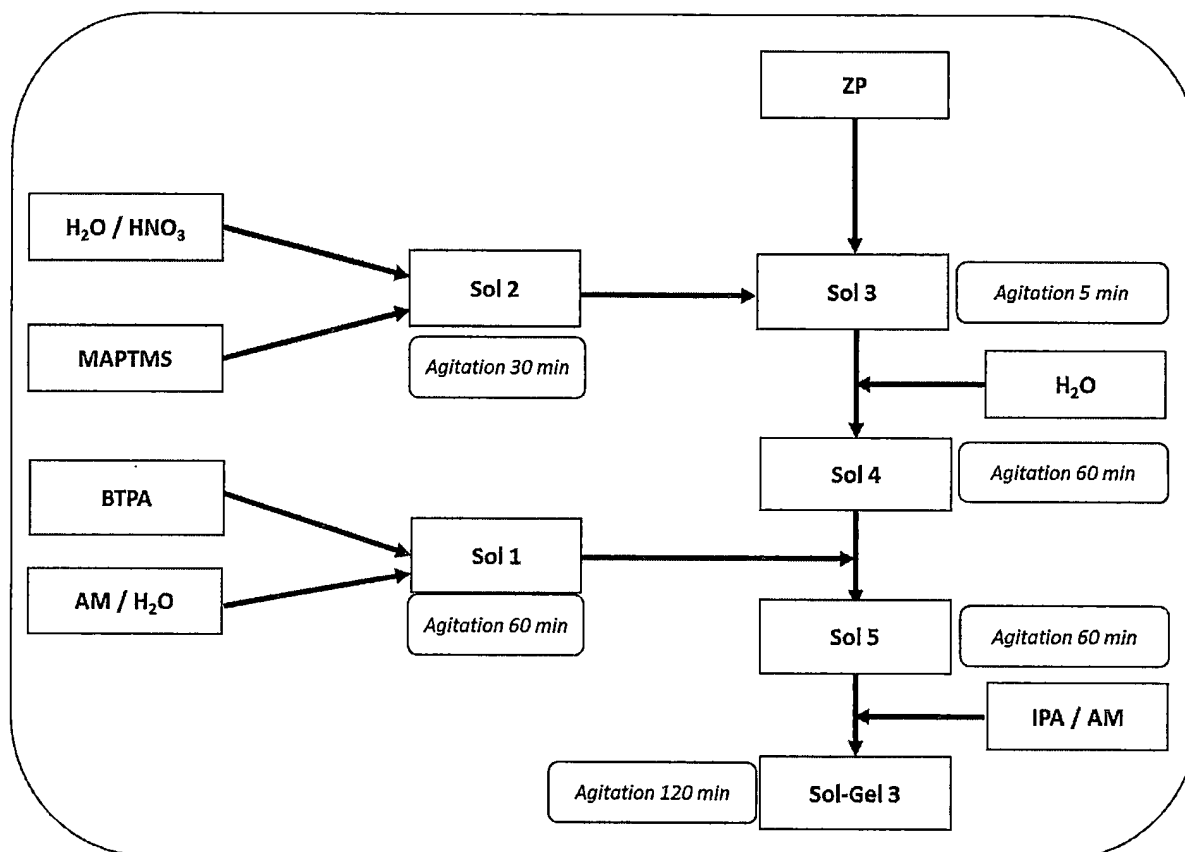
Tableau T2 : Formulation du Sol-Gel 2

Précurseurs	Quantité (grammes)
MAPTMS	15
BTPA	0.13
ZP	4.94
AM	1.32
$\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ (0,1M)	0.8
AM / H_2O	0.02
H_2O (pH =7)	1.3
IPA	6.7

La figure 3 représente le protocole de synthèse du matériau hybride sol-gel 3. Ce protocole implique une synthèse en six étapes :

- (1) Hydrolyse du BTPA en milieu AM et agitation pendant 60 minutes (Sol 1)
- (2) Hydrolyse du MAPTMS en milieu HNO₃ (0,1 mol/l) et agitation pendant 30 minutes (Sol 2) ;
- (3) Mélange du Sol 2 et du précurseur ZP et agitation pendant 5 minutes (Sol 3) ;
- (4) Hydrolyse neutre et agitation pendant 60 minutes (Sol 4) ;
- (5) Mélange des Sol 1 et Sol 4 et agitation pendant 60 minutes (Sol 5) ;
- (6) Ajout d'IPA et agitation pendant 120 minutes pour obtention du Sol – Gel 3.

Figure 3 : Représentation du protocole de préparation du Sol – Gel 3.



Les proportions de chaque produit chimique utilisé pour la préparation du sol-gel 3 sont indiquées dans le tableau T3.

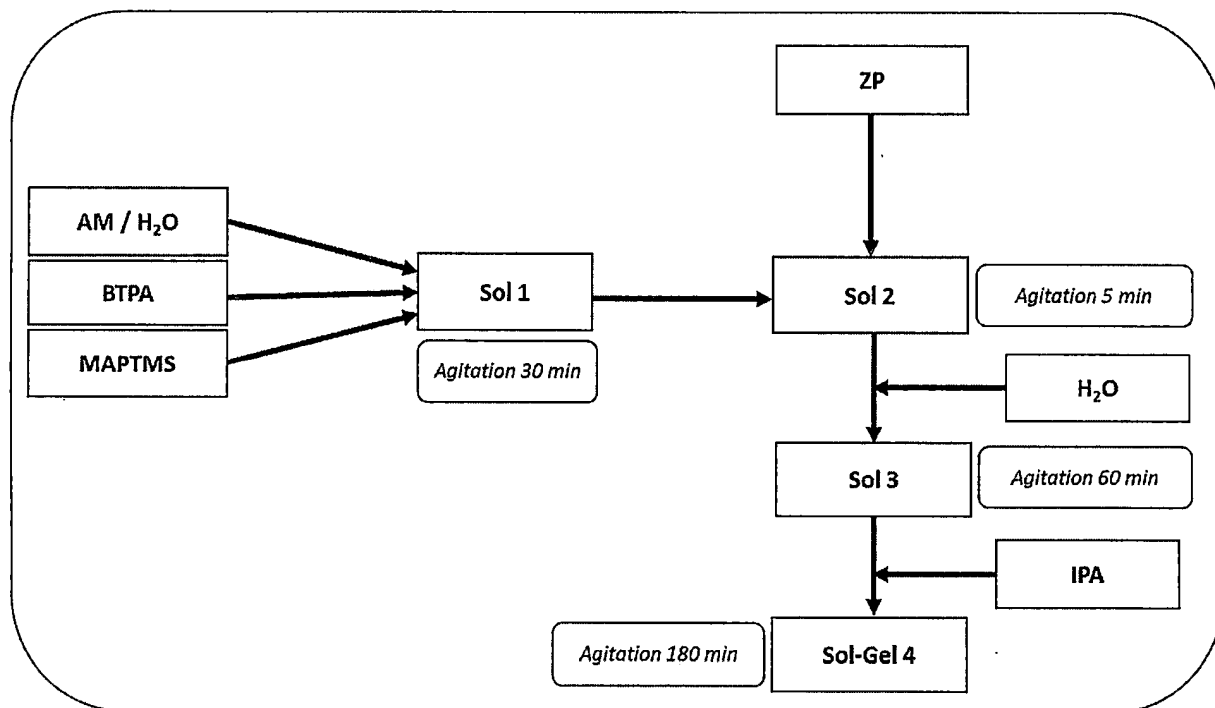
Tableau T3 : Formulation du Sol-Gel 3

Précurseurs	Quantité (grammes)
MAPTMS	15
BTPA	0.13
ZP	4.94
H ₂ O / HNO ₃ (0,1M)	0.8
AM / H ₂ O	0.02
H ₂ O (pH =7)	1.3
IPA / AM (50/50)	7

La figure 4 représente le protocole de synthèse du matériau hybride sol-gel 4. Ce protocole implique une synthèse en quatre étapes :

- (1) Co-Hydrolyse du MAPTMS et du BTPA en milieu AM et agitation pendant 30 minutes (Sol 1) ;
- (2) Mélange du Sol 1 et du précurseur ZP et agitation pendant 5 minutes (Sol 2) ;
- (3) Hydrolyse neutre et agitation pendant 60 minutes (Sol 3) ;
- (4) Ajout d'IPA et agitation pendant 180 minutes pour obtention du Sol – Gel 4.

Figure 4 : Représentation du protocole de préparation du Sol – Gel 4.



Les proportions de chaque produit chimique utilisé pour la préparation du sol-gel 4 sont indiquées dans le tableau T4.

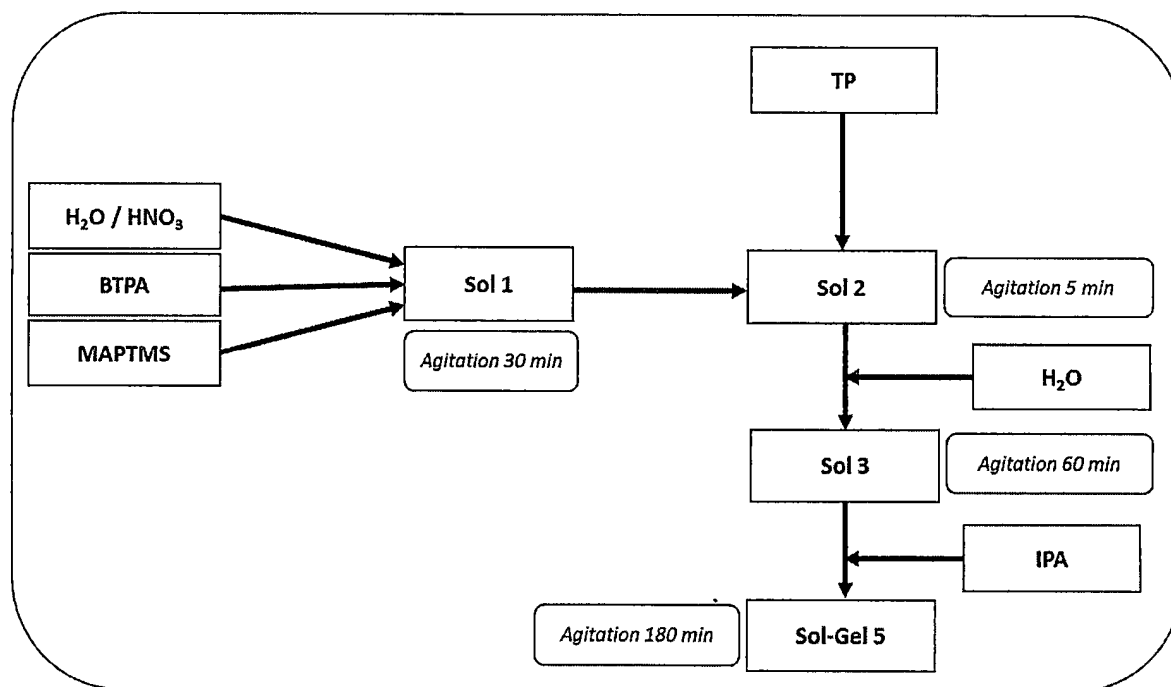
Tableau T4 : Formulation du Sol-Gel 4

Précurseurs	Quantité (grammes)
MAPTMS	15
BTPA	0.13
ZP	4.94
AM / H ₂ O	0.9
H ₂ O (pH =7)	1.3
IPA	6.7

La figure 5 représente le protocole de synthèse du matériau hybride sol-gel 5. Ce protocole implique une synthèse en quatre étapes :

- (1) Hydrolyse simultanée du MAPTMS et du BTPA en milieu HNO_3 (0,1 mol/l) et agitation pendant 30 minutes (Sol 1) ;
- (2) Mélange du Sol 1 et du précurseur TP et agitation pendant 5 minutes (Sol 2) ;
- (3) Hydrolyse neutre et agitation pendant 60 minutes (Sol 3) ;
- (4) Ajout d'IPA et agitation pendant 180 minutes pour obtention du Sol – Gel 5.

Figure 5 : Représentation du protocole de préparation du Sol – Gel 5.



Les proportions de chaque produit chimique utilisé pour la préparation du sol-gel 5 sont indiquées dans le tableau T5.

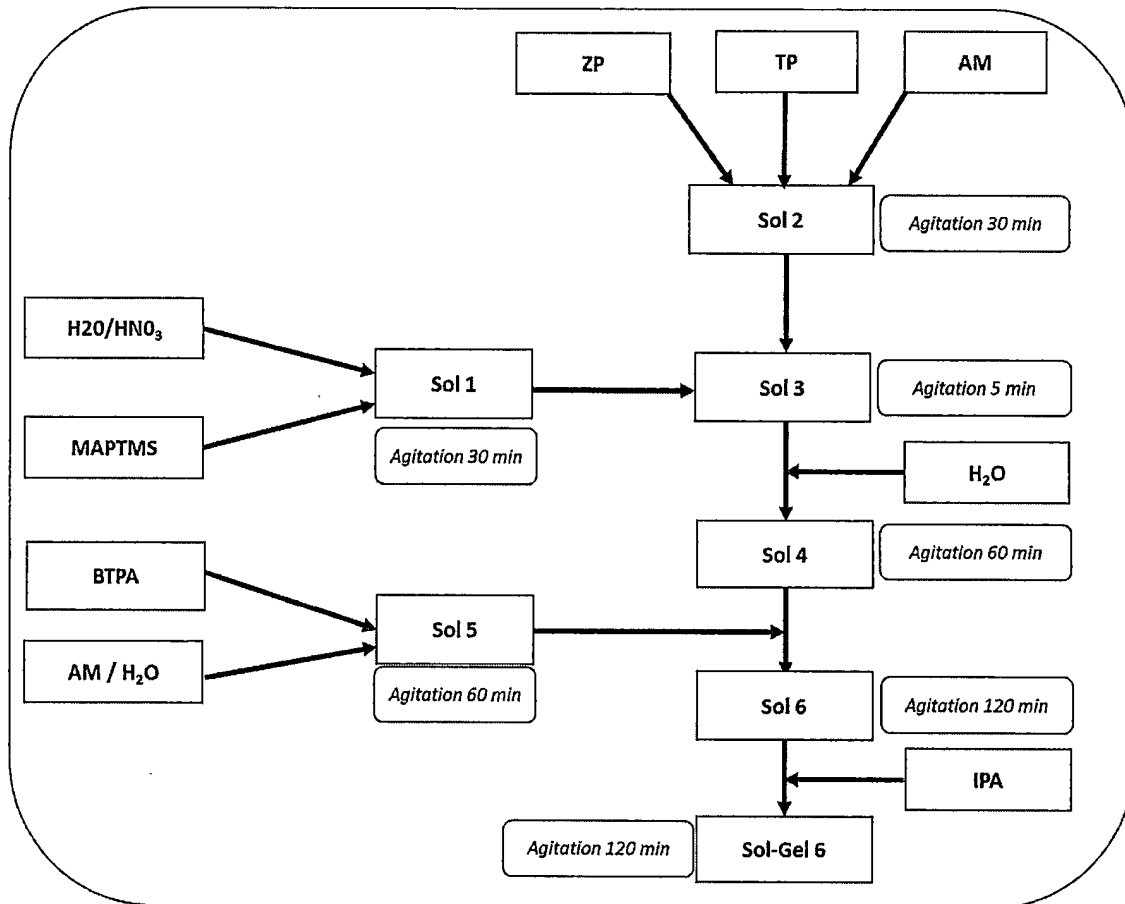
Tableau T5 : Formulation du Sol-Gel 5

Précurseurs	Quantité (grammes)
MAPTMS	15
BTPA	0.13
TP	4.3
$\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ (0,1M)	0.9
H_2O (pH =7)	1.3
IPA	6.5

La figure 6 représente le protocole de synthèse du matériau hybride sol-gel 2. Ce protocole implique une synthèse en sept étapes :

- (1) Hydrolyse du MAPTMS en milieu HNO₃ (0,1 mol/l) et agitation pendant 30 minutes (Sol 1) ;
- (2) Dilution du ZP et TP au moyen de l'AM et agitation pendant 30 minutes (Sol 2) ;
- (3) Mélange des Sol 1 et Sol 2 et agitation pendant 5 minutes (Sol 3) ;
- (4) Hydrolyse neutre et agitation pendant 60 minutes (Sol 4) ;
- (5) Hydrolyse du BTPA en milieu AM et agitation pendant 60 minutes (Sol 5)
- (6) Mélange du Sol 4 et du Sol 5 et agitation pendant 60 minutes (Sol 6) ;
- (7) Ajout d'IPA et agitation pendant 120 minutes pour obtention du Sol – Gel 6.

Figure 6 : Représentation du protocole de préparation du Sol – Gel 6.



Précurseurs	Quantité (grammes)
MAPTMS	15
BTPA	0.13
ZP	2.47
TP	2.14
AM	1.32
H ₂ O / HNO ₃ (0,1M)	0.8
AM / H ₂ O	0.02
H ₂ O (pH =7)	1.3
IPA	6.7

Tableau 2:

Test	Résultat
Brouillard salin – ISO 9227	Pas de piqûre de corrosion Pas de changement visible Pas de délamination
CASS – ISO 9227	Pas de piqûre 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 délamination

Revendications

1. Un revêtement hybride sol-gel anticorrosion avec des performances rhéologiques, anticorrosives, adhésives et esthétiques stables dans le temps pour la protection de substrats métalliques bruts et anodisés et l'adhésion de revêtements organiques sur un substrat métalliques brut et anodisé. Le revêtement hybride sol-gel comprend :
 - a. Une composante organosiliciée trialkoxysilane hydrolysée dans un mélange acide et
 - b. Une composante organosiliciée multipodale hydrolysée dans un mélange acide et
 - c. Une composante métal de transition comportant un ou plusieurs métaux de transition dilués dans un solvant organique.
2. Le revêtement hybride sol-gel selon la revendication 1 dans lequel la composante organosiliciée comporte un trialkoxysilane sélectionné parmi le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, le 3-triéthoxysilylpropylméthacrylate, le 3-triméthoxysilylpropylacrylate, le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le 3-aminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane l'éthyltriéthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, le phényltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane, le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane et le 3-glycidyloxypropyltriéthoxysilane.
3. Le revêtement hybride sol-gel selon la revendication 1 dans lequel la composante organosiliciée comporte un silane multipodal sélectionné parmi le Bis(3-Triméthoxysilylpropyl)amine, le Bis(3-Triéthoxysilylpropyl)amine, le 2-cyanoéthyltriéthoxysilane, le Bis[3-(triéthoxysilylpropyl)]disulfide, le N,N'-Bis(3-triméthoxysilylpropyl)Urée, le N, N'- Bis [3-triéthoxysilylpropyl]Urée, le 1,2-Bis(triéthoxysilyl) éthylène, le 1,2-Bis(triméthoxysilyl)Décane, le Bis(triméthoxysilyléthyl)benzène, le 1,6-Bis(triméthoxysilyl)-2,5-Dimethylhexane, le 1,10-Bis(triméthoxysilyl)décane, le 1,8-Bis(triéthoxysilyl)octane, le Bis(triéthoxysilyl)méthane et le 1,2-Bis(triéthoxysilyl)éthane.
4. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 et 2 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins un trialkoxysilane sélectionné parmi le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, 3-triméthoxysilylpropylacrylate, le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane.
5. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 2 et 4 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins un alkoxy silane sélectionnés parmi le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate et le 3-triméthoxysilylpropylacrylate et le 3-aminopropyltriéthoxysilane.
6. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 2 et 4, 5 dans lequel la composante organosiliciée comporte le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate.
7. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 2 et 4 à 6 dans lequel le 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate est présent en proportion de 65 à 95%, soit 79.5%.

8. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 et 3 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins un silane multipodal sélectionné parmi le Bis(3-Triméthoxysilylpropyl)amine, le Bis(3-Triéthoxysilylpropyl)amine, 1,2-Bis(triméthoxysilyl)Décane, le Bis(triméthoxysilyléthyl)benzène
9. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 3 et 8 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins un silane multipodal sélectionné parmi le Bis(3-triméthoxysilylpropyl)amine, le Bis(3-triéthoxysilylpropyl)amine, 1,2-Bis(triméthoxysilyl)Décane.
10. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 3 et 8, 9 dans lequel la composante organosiliciée comporte au moins un silane multipodal sélectionné parmi le Bis(3-triméthoxysilylpropyl)amine, le Bis(3-triéthoxysilylpropyl)amine.
11. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 3 et 8 à 10 dans lequel la composante organosiliciée comporte le Bis(3-triméthoxysilylpropyl)amine.
12. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1, 2 et 4 à 6 dans lequel le Bis(3-triméthoxysilylpropyl)amine. est présent en proportion de 0.1 à 1%, soit 0.5%.
13. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 12 dans lequel lesdits organosiliciés sont hydrolysés au moyen d'un catalyseur acide, soit l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide pyvalique, l'acide iso-butyrique ou l'acide méthacrylique.
14. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 13 dans lequel la quantité chimique d'eau ajoutée au catalyseur acide par rapport à la quantité chimique de groupements alkoxydes des précurseurs siliciés est comprise entre 10 et 50 %, soit 25 %.
15. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel au moins un métal de transition est sélectionné 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 pentoxyde de niobium.
16. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comporte au moins un métal de transition parmi le propoxyde de zirconium, l'éthoxyde de tantale et le propoxyde de titane.
17. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 comporte au moins un métal de transition parmi le propoxyde de zirconium et le propoxyde de titane.
18. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel le métal de transition est le propoxyde de zirconium.
19. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans lequel le propoxyde de zirconium est présent en proportion de 5 à 40%, soit 20%.

20. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel le diluant organique est sélectionné parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et les acides organiques mentionnés dans la revendication 13.
21. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans lequel la quantité de diluant organique par rapport au volume du système dans lequel il est ajouté est compris entre 10 et 50 %, soit 30 %
22. Le revêtement hybride sol-gel selon les revendications 1 à 21 dans lequel la quantité chimique d'eau neutre ajoutée par rapport à la quantité chimique de groupements alkoxydes totale, comprenant les précurseurs siliciés et métaux de transition, est comprise entre 20 et 50 %, soit 31 %.
23. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 caractérisé en ce qu'il est appliqué à des substrats métalliques.
24. Le revêtement hybride sol-gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 caractérisé en ce que les substrats métalliques peuvent être des alliages en aluminium soit bruts, soit anodisés par l'acide sulfurique, l'acide chromique, les combinaisons d'acides sulfuriques et tartriques, l'acide oxalique et l'acide phosphorique.
25. 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 métallique, dans lesquels lesdits revêtements organiques sont sélectionnés parmi des vernis, primaires et peintures.
26. 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.

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 : 42876	Date de dépôt : 20/07/2018
Déposant : OUBAHA MOHAMED et SAID BENAHAJJOU	
Intitulé de l'invention : REVÊTEMENTS MULTIFONCTIONNELS A PERFORMANCES STABLES POUR LA PROTECTION DE SUBSTRATS METALLIQUES	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C09D5/08, C09D183/00 CPC : C09D5/08, C09D183/00	
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 : 27/08/2020
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 :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-26	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-26	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-26	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US2005020758A1
 D2: US6132808A
 D3: US6361592B1
 D4: WO2009069111A2

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-26, 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 et un procédé pour la préparation d'un revêtement liquide résistant à l'abrasion de manière à être appliqué sur un substrat métallique. Ladite composition de revêtement comprend une combinaison de silane époxy fonctionnel, de silane multipodale, un acide fort un solvant organique et un oxyde de métal choisi parmi l'oxyde de titane ou de zirconium. (paragraphe [0014], exemple 1A).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la composition de revêtement comprend un silane à base vinylique hydrolysée et silane dipodale symétrique hydrolysée et un alkoxyde de métaux de transition.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un revêtement anticorrosion, promoteur d'adhésion et anti UV.

Tenant compte des observations formulées par le déposant à l'encontre de la décision de rejet, la solution proposée par la présente demande peut être considérée comme impliquant une activité inventive, car aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni suggère une composition de revêtement telle que décrites dans la présente demande présentant un effet anticorrosif, anti-UV et promoteur d'adhésion. La présente invention utilise un propoxyde de zirconium mais D1 utilise un oxyde de métallique colloïdal. Egalement le silane multipodale selon sa structure chimique comprend un centre symétrique contenant un groupement amine. De plus la présente demande ne contient pas des additifs inorganiques et organiques à la composition du revêtement.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-26 implique 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.