

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2018 (11.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/007749 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09D 5/24 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *B05D 7/00* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *C08K 7/06* (2006.01)

MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/051815

(22) Date de dépôt international :

04 juillet 2017 (04.07.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1656366 04 juillet 2016 (04.07.2016) FR

(71) **Déposant : ARIANEGROUP SAS** [FR/FR] ; Tour de Cristal, 7-11 Quai André Citroën, 75015 Paris (FR).

(72) **Inventeur : RAMEAU, Bruno** ; 42 Avenue Léon Blum
Appartement L19, 33700 Mérignac (FR).

(74) **Mandataire : SCHMIT, Christian M.** ; IPSIDE, 7, 9, allées
Haussmann, 33300 Bordeaux (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

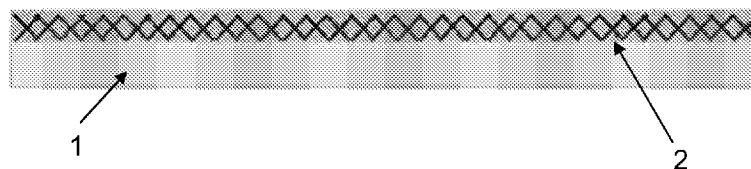
Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Title:** CORROSION PROTECTION COMPOSITION

(54) **Titre :** COMPOSITION DE PROTECTION ANTICORROSION

Fig. 1



(57) **Abstract:** The subject of the invention is a conductive corrosion protection coating varnish composition that comprises an oligomer or polymer that is a precursor of polyurethane, a UV crosslinking agent, silver nanowires and an agent for dispersing said nanowires. The invention additionally relates to a process for protecting a substrate by depositing a film of a composition of the invention for which the film is polymerized by UV irradiation to form a thin protective layer on the substrate.

(57) **Abstrégé :** L'objet de l'invention est une composition de vernis de revêtement de protection anticorrosion conducteur qui comporte un oligomère ou polymère précurseur du polyuréthane, un agent de réticulation sous UV, des nanofils d'argent et un agent de mise en dispersion desdits nanofils. L'invention concerne en outre un procédé de protection d'un substrat par dépôt d'un film d'une composition de l'invention pour lequel le film est polymérisé par irradiation UV pour constituer une couche mince protectrice sur le substrat.



WO 2018/007749 A1

COMPOSITION DE PROTECTION ANTICORROSION

Domaine de l'invention

La présente invention porte sur la protection anticorrosion des matériaux métalliques.

Elle concerne en particulier la protection des alliages d'aluminium et plus
5 particulièrement des solutions de protection alternatives à celles de type conversion chimique au chrome VI en bain et retouche de ces alliages.

La conversion chimique a notamment trois fonctions dans ses applications aéronautiques ou spatiales :

Elle assure une certaine protection contre la corrosion des alliages
10 d'aluminium, elle joue le rôle de promoteur d'adhérence pour des opération de revêtement par peinture ou éventuellement de collage, elle permet un contrôle de la résistance électrique superficielle des alliages d'aluminium, c'est à dire qu'elle permet d'assurer une certaine fourchette de conductivité superficielle des alliages d'aluminium qu'elle protège.

15 Dans ce cadre, la présente invention porte sur un revêtement fonctionnalisé pulvérisable en alternative aux traitement de conversion chimique, qui permet d'assurer les aspects anti corrosion et contrôle de la conductivité électrique superficielle.

Arrière plan technologique

20 Un procédé connu permettant une conversion chimique pour le domaine aéronautique, spatial et défense est basé sur le produit de la société Henkel connu sous la référence Alodine 1200®. ce procédé utilisé dans le domaine aéronautique et spatial, permet de répondre à une exigence de conductivité électrique et de résistance à la corrosion, qui n'existe pas en général dans
25 d'autres domaines technique. La particularité de ce procédé spéciaux réside dans

sa double fonction dans le cadre d'applications spatiales, particularité que l'on retrouve pas ou peu dans l'aéronautique.

La problématique qui a conduit à la présente invention est celle de l'obsolescence des produits chimiques liées au règlement de la Communauté
5 Européenne n° 1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18/12/2006 dit REACh pour Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (enRegistrement, Evaluation, Autorisation et restriction des produits Chimiques).

Ce règlement conduit en particulier à interdire l'utilisation de tous les
10 produits comportant du chrome VI du fait de leur classification en tant que substance Cancérigène Mutagène et Reprotoxique de catégorie 3 : or cet élément était jusque là le constituant le plus efficace et constitué l'élément de base de toutes les solutions permettant d'assurer la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium, qu'il s'agisse de traitements de surface chimiques,
15 électrochimiques ou de revêtements de type peinture ou vernis.

Le chrome VI sous la forme de trioxyde de chrome est le composant de base des conversions chimiques chromiques. Cette substance a été ajouté à l'Annexe XIV du règlement REACh en Mars 2013 et va donc être assujettie à des restrictions d'emplois lié à la règlementation REACh en Août 2017.

20 Le cas particulier concerné par la présente invention est celui des traitements dits de « conversion chimique » qui permettent de « chromater » la surface des alliages d'aluminium par une simple opération de trempage – ou en retouche locale « au tampon » - dans une solution chimique adaptée. Un des produits le plus utilisé pour ce faire est l'Alodine 1200® fournie par la société
25 Henkel.

Les performances qu'offrent les couches de conversion chimique au chrome VI sont multiples : conduction électrique, auto cicatrisation grâce au chrome VI (action active), couche barrière à la corrosion (action passive) et promotion d'adhérence pour des revêtements ultérieurs type peinture ou collage.

30 La chromatation est un traitement de conversion chimique formant une couche protectrice de chromates complexes en surface du substrat et améliorant sensiblement la tenue à la corrosion atmosphérique des pièces traitées.

Il peut être appliqué par immersion en bain ou par aspersion sur les pièces traitées à partir d'une solution constituée de sels de chrome VI sous la forme de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- et CrO_4^{2-} ou d'un mélange de sels de chrome hexavalent et trivalent, d'anions activateurs tels que fluorures, chlorures, sulfates, phosphates...

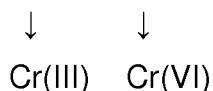
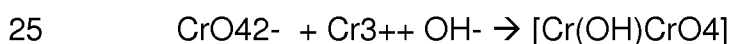
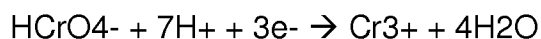
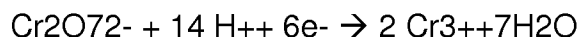
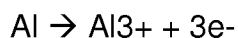
5 qui déterminent les caractéristiques, la vitesse de formation et les propriétés du film, d'anions réducteurs (acétates, formiates, oxalates...) qui activent la cinétique de réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent, d'un acide qui peut être la source d'anions activateurs permettant de dépassiver la surface du substrat métallique.

10 Sur alliage d'aluminium, la couche de chromatisation a pour objectif d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau, d'assurer la continuité de la conductivité électrique à la surface du matériau tout en restant compatible avec des opérations ultérieures telles que peinture ou collage.

Les mécanismes de chromatisation sont les suivants.

15 L'alliage d'aluminium immergé dans la solution de chromatisation est le siège de réactions d'oxydoréduction. Il se produit simultanément la dissolution (oxydation) du métal et la réduction d'une première partie du chrome hexavalent en chrome trivalent. La seconde partie du chrome hexavalent partie conduit à la précipitation de complexes du chrome de type $[\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4]$.

20 Les transformations chimiques sont les suivantes:



D'après Wenping Zhang, "*Formation and Corrosion inhibition mechanisms of chromate conversion coatings on Aluminium and AA2024 T3*", Thèse, The Ohio State University, 2002, la couche formée est un oxyde mixte $[\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4]$ de structure complexe avec des CrIII insolubles à l'origine de l'effet barrière de la couche contre l'environnement agressif extérieur, des CrVI solubles à l'origine de l'effet auto cicatrisant de la couche et des interstices constitués d'eau libre et

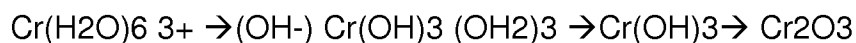
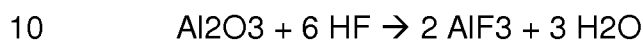
30

formant des « canaux aqueux », responsables du transport des CrVI à travers la couche.

Sur des alliages d'aluminium de série 2000 et 7000, la couche formée a une épaisseur moyenne de 0,2 à 0,9 µm avec localement des épaisseurs plus faibles lorsqu'il y a des intermétalliques à base de Cu, Mg sous-jacents qui perturbent les réactions d'oxydoréduction. La couche est de couleur jaune irisée avec une surface micro-fissurée à cause du phénomène de déshydratation.

D'autres procédés existent comme :

- La conversion chimique au chrome trivalent :



On retrouve ci-dessus les réactions successives du bain qui conduisent à la création d'un oxyde de chrome III. La couche finale formée est constituée de chrome trivalent ainsi que d'additifs (Zr, Ce,...)

Le cérium porté par les complexes de zirconium (zéolithes) joue le rôle d'inhibiteur actif par cicatrisation de la zone endommagée lors de l'amorçage d'une pique de corrosion. De plus, le zirconium et le cérium créent une couche passive de protection à la corrosion en extrême surface de l'aluminium.

20 - Les procédé Sol Gel

Des projets visent à développer un sol gel monocouche en remplacement de l'anodisation ou chromatation associé à un primaire de peinture.

Les sol gels sont créés à partir de réaction d'hydrolyse et de polycondensation entre une substance organique et une substance minérale afin de créer un matériau hybride à matrice organominérale.

Celui-ci a la particularité de se former à température proche de l'ambiante (20-150°C) et par simple polymérisation de précurseurs moléculaire en solution d'obtenir des matériaux vitreux sans étape de fusion. Les sol gels peuvent être applicable au trempé, par pulvérisation ou par centrifugation.

30 La synthèse est effectuée à partir d'alcoolates de formule $\text{M}(\text{OR})_n$ où M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

La synthèse sol gel conduit à l'élaboration à basse température de solides amorphes transparents et denses dans lesquels des espèces moléculaires

organiques peuvent être introduites. La richesse des précurseurs sol gel permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques dont les propriétés peuvent être contrôlées. Les sol gels sont déposés par pulvérisation, dépôt centrifuge ou au trempé.

5 L'exigence de conductivité électrique est spécifique aux applications spatiales ou aux équipements de bord des avions. De ce fait, les solutions existantes sont développées principalement pour des problématiques anticorrosion. Les résultats en particulier en terme de conductivité électrique, mais pas seulement, sont non maîtrisés, non robustes et difficilement reproductibles.

10 Les solutions alternatives commerciales ou en développement sont très souvent à base de chrome III ; or même le Chrome III est à terme (10 ans) potentiellement obsolète vis-à-vis de la réglementation REACH bien qu'il soit moins toxique. La constitution même des substances chimiques à base de chrome III nécessite l'utilisation de substances à base de chrome VI.

15 Il faut en outre que l'industrialisation des procédés de protection permette le traitement à faible coût de pièces de grandes dimensions, ce à quoi ne se prêtent pas bien les mises en œuvre nouvelles au trempé ou par dépôt par centrifugation.

Le document FR 2 818 294 A1 concerne un électrolyte destiné à produire un dépôt de cuivre ou d'alliage de cuivre sur de l'aluminium ou un alliage
20 d'aluminium et incorporant un agent complexant basique ayant au moins une fonction amine pour réaliser un traitement anticorrosion conducteur.

Le document GB 869 433 A concerne un bain de dépôt chimique ou électrolytique de cuivre sur de l'aluminium qui comprend une solution alcaline aqueuse d'un amine soluble dans l'eau.

25 Le document EP 0 375 179 A2 concerne un bain de dépôt de cuivre acide pour l'électrodéposition de cuivre.

Les documents US 3,775,265, US 2,872,346 et US 3,775,264 décrivent des procédés d'électrodéposition de cuivre sur de l'aluminium en immergeant une pièce en aluminium dans un bain d'électrodéposition aqueux alcalin contenant du
30 cuivre et un amine.

Le document US 6,835,459 B2 décrit une composition anticorrosion conductrice et soudable pour réaliser un revêtement de surface comportant des pigments conducteurs en poudre.

Le document DE 3 640 662 A1 se rapporte a une tôle d'acier traitée en surface, à résistance élevée a la corrosion pourvue de couches de dépôt en surface comprenant un film de dépôt de zinc ou de dépôt d'alliage de zinc en tant que film de dépôt de sous-couche, un film de chromate, forme sur le dépôt de
5 sous-couche et un film d'une composition de résine, forme sur le film de chromate.

Le document CA 2 317 524 A1 concerne des compositions de revêtement anticorrosion soudables pour revêtir une surface métallique comportant une base de résine polyuréthane, résine époxyde et résine azotée et de charges conductrices. Les compositions procurent une protection anticorrosion
10 satisfaisante sans revêtement chrome et préférablement avec des techniques de prétraitement sans chrome.

Le document DE 3 412 234 A1 concerne un primaire consistant en un mélange de 70 à 95% en masse de zinc, aluminium, graphite et/ou sulfure de molybdène et de pigments inhibiteurs de corrosion et 5 à 30% en masse d'un liant
15 organique.

EP 0 573 015 A1, décrit une feuille acier revêtue de zinc ou d'alliage de zinc et pourvue d'un film chromate et d'un film supérieur de revêtement d'une résine organique.

Le document EP 0 380 024 A, décrit une feuille d'acier plaquée avec une
20 composite organique adaptée à une électrodéposition cationique.

Le document DE 19951133 A1 décrit un procédé et un agent de revêtement d'une surface métallique comportant un liant organique et une poudre conductrice.

Le document US 6,126,730 B1, A décrit une composition de revêtement comportant une résine liante, un lubrifiant organique un pigment phosphore de fer
25 conducteur et des pigments inorganiques notamment anticorrosion. La composition de revêtement peut être déposée sur une feuille métallique pourvue d'un plaquage à base de zinc ou d'aluminium après que la feuille métallique ait subi un traitement de conversion chimique tel qu'un traitement de chromatisation.

Le document US 4,186,036 décrit un perfectionnement d'un revêtement
30 soudable pour des substrats métalliques comprenant une résine époxy ou phénolique de fort poids moléculaire, un pigment électro-conducteur tel que le zinc et un diluant.

Le document US 4,775,600 concerne une plaque d'acier traitée en surface et à fort pouvoir de résistance à la corrosion. La plaque comporte un dépôt d'un film de zinc ou d'alliage de zinc comme dépôt de sous couche, un film chromate formé sur la sous couche et un film d'une résine sur le film chromate.

- 5 Le document US 3,998,771 décrit une composition anticorrosion à base de résine époxy et de poussière de zinc.

Le document US 6,375,726 B1 traite de la protection anticorrosion et du traitement de surface de substrats aluminium, alliages d'aluminium. Les substrats aluminium sont traités avec une solution aqueuse acide contenant une faible mais
10 efficace quantité d'un sel trivalent de chrome tel qu'un sulfate de chrome trivalent.

Brève description de l'invention

L'objectif de l'invention est de proposer une solution alternative au procédé décrit ci-dessus dont les propriétés attendues sont la protection à la corrosion, la continuité électrique, la promotion d'adhérence des primaires notamment de
15 peinture et de collage sur des substrats, par exemple métalliques et notamment aluminium et éventuellement sur des composites.

Le cahier des charges général de la protection comprend donc des exigences relatives à la résistance à la corrosion en milieu salin neutre pour une durée supérieure ou égale à 72h (selon ISO9227), une résistance à la corrosion
20 en immersion de 120h dans une solution de NaCl à 5%, une résistance de métallisation de surface inférieure ou égale à 5mΩ sous 200 psi (selon MIL-DTL-81706B) ou du moins équivalente à l'Alodine 1200®; la conservation des propriétés pour des températures pouvant aller de -5°C à 150°C et un taux d'hygrométrie compris entre 60-100% à 20°C.

- 25 En outre le procédé appliqué devra être robuste et pérenne (répétabilité et maîtrise de l'épaisseur déposée) et respecter les réglementations en vigueur tel que REACh.

les matériaux métalliques susceptibles de recevoir cette protection sont des alliages d'aluminium, en particulier les séries 2xxx, 5xxx, 6xxx et 7xxx et
30 l'épaisseur maximale du revêtement ne doit pas excéder 10µm.

Pour la présente invention il est choisi de prendre une base capable d'assurer la protection anticorrosion sous forme de barrière passive étanche et

d'incorporer un agent de conduction électrique à cette base sans dégrader son pouvoir anticorrosion.

Plus précisément, l'invention concerne une composition de vernis de revêtement de protection anticorrosion conducteur qui comporte un oligomère ou polymère précurseur du polyuréthane, un agent de réticulation sous UV, des
5 nanofils d'argent et un agent de mise en dispersion desdits nanofils.

Avantageusement, l'agent de mise en dispersion est un alcool.

Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de mise en dispersion est de l'alcool isopropylique.

10 Le précurseur comprend avantageusement un mercapto-ester.

L'agent réticulant est préférablement un cyanurate triallylique.

Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant est un isocyanurate triallylique.

La composition peut notamment comprendre 35% à 60% de mercapto-ester
15 et 15 à 25% de cyanurate triallylique.

L'agent dispersant peut notamment présenter une viscosité adaptée à un dépôt par pulvérisation.

La dispersion contient avantageusement de 3% à 5% de nanofils d'argents dans l'agent de mise en dispersion.

20 L'invention concerne en outre un procédé de protection d'un substrat par dépôt d'un film d'une composition selon l'invention pour lequel le film est polymérisé par irradiation UV pour constituer une couche mince protectrice sur le substrat.

Le procédé dans le cas d'un multicouche peut comporter une première
25 étape de dépôt d'une couche dudit précurseur et de l'agent réticulant, une deuxième étape de dépôt d'une couche d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent et une troisième étape de dépôt d'une couche d'un mélange du précurseur, de l'agent réticulant et d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent pour réaliser un film multicouche puis comportant une étape de
30 polymérisation du film par irradiation UV.

Pour la deuxième étape, une couche d'une dispersion de nanofils d'argents dans de l'alcool isopropylique peut être déposée uniformément sur l'ensemble de la première couche.

Pour la troisième étape une couche d'un mélange comprenant le polymère, l'agent réticulant et des nanofils d'argents dans de l'alcool isopropylique peut avantageusement être déposée par pulvérisation.

Avantageusement, au moins une partie des dépôts se fait par pulvérisation
5 de la composition ou d'au moins une partie de ses constituants.

De manière complémentaire ou alternative au moins une partie des dépôts se fait par électrodéposition de la composition ou d'au moins une partie de ses constituants.

Pour la première étape le précurseur et l'agent réticulant sont
10 avantageusement déposés par électrodéposition sous forme de gouttelettes sur le substrat métallique.

Une étape de polymérisation par irradiation UV est préférablement intercalée entre la première et la deuxième étape.

Les composants oligomère ou polymère précurseur du polyuréthane, agent
15 de réticulation sous UV, nanofils d'argent et agent de mise en dispersion desdits nanofils sont avantageusement mélangés pour réaliser la composition et pulvérisés pour réaliser un film monocouche sur le substrat, ledit film étant polymérisé sous irradiation UV.

Avantageusement, le film est réalisé avec une épaisseur inférieure à 10µm
20 et supérieure à 1 µm et préférablement supérieure à 5 µm.

Selon un mode de réalisation avantageux, le substrat est soumis à une opération préalable de préparation de surface par dégraissage et décapage chimique ou mécanique.

Le film est préférablement polymérisé sous irradiation UV pour constituer
25 une couche mince protectrice étanche conducteur sur le substrat.

Selon un mode de réalisation préféré, le substrat est métallique et plus particulièrement de l'aluminium ou un alliage d'aluminium.

Selon un mode de réalisation alternatif, le substrat est un matériau composite.

30 La proportion de nanofils d'argent dans la composition polymérisée est avantageusement de 10% à 20%.

L'invention propose enfin un vernis de protection étanche et conducteur pour substrat métallique ou composite réalisé selon le procédé de l'invention.

Brève description des dessins

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront apparents à la lecture de la description qui suit d'un exemple non limitatif de réalisation de l'invention en référence aux dessins qui représentent:

5 en figure 1: une vue schématique de côté d'un substrat recouvert d'un système monocouche de résine et de nanofils;

 aux figures 2 et 3: des vues de dessus sous microscope d'un revêtement de l'invention;

 aux figures 4 à 7: des photos de dessus de substrats revêtus pour
10 différentes épaisseurs de revêtements et différentes concentrations de nanofils;

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

L'invention vise à définir un revêtement de protection couche mince ayant les fonctionnalités des systèmes de conversion chimique actuels obsolètes à base de CrVI ou CrIII, conductivité électrique, anti corrosion, mais sans chrome et
15 sans substances visées par les réglementations Française, UE, Canada, REACh.

L'invention propose en particulier un traitement unique pour l'ensemble des familles d'aluminium avec une mise en œuvre hors bain permettant une application sur tout type de pièces basé sur l'utilisation de substances non toxiques pour l'homme et l'environnement avec une polymérisation sous UV.

20 L'invention porte avant tout sur le respect des points suivants par le revêtement:

 la résistance à la corrosion en milieu salin neutre qui doit être supérieure ou égale à 72h (selon ISO9227),

 la résistance à la corrosion en immersion dans une solution de NaCl à 5%
25 qui doit être supérieure ou égal à 120h,

 une résistance de métallisation de surface inférieure ou égale à 5mΩ sous 200 psi selon MIL-DTL-81706B ou équivalent à la résistance électrique de contact (surfactive et transverse) de la conversion chimique chrome VI.

 Une adhérence selon ISO2409 de grade zéro avant vieillissement,

30 l'épaisseur maximale du revêtement ne doit pas excéder 10μm,

 La littérature et les expérimentations menées par les inventeurs montrent que le test de corrosion en immersion est plus agressif qu'une exposition au brouillard salin neutre, le matériau se dégradant plus rapidement en immersion.

Il y a lieu de noter que le revêtement de l'invention qui reste un revêtement de faible épaisseur est toutefois nettement plus épais que le revêtement obtenu par chromatation, une contrainte étant toutefois de ne pas dépasser une épaisseur de couche de protection d'une dizaine de microns, une contrainte supplémentaire
5 étant de proposer une protection de mise en oeuvre simple ne nécessitant notamment pas d'étuve ou de four pour réaliser la protection.

L'invention porte sur l'architecture d'un revêtement de type vernis étanche adapté à une polymérisation par UV, les paramètres d'applications de ce revêtement ainsi que les propriétés anti corrosion et conductrices du revêtement.

10 Le principe de la présente invention est un revêtement mono ou multicouche constitué à base de matériau nanostructuré déposé par pulvérisation. L'architecture du revêtement peut varier en fonction des propriétés attendues.

Elle prévoit en particulier de déposer un vernis ou une résine étanche chargée en nanofils d'argent sur un substrat tel qu'un substrat métallique et en
15 particulier un substrat d'aluminium ou d'alliage d'aluminium et de réaliser une protection anticorrosion conductrice.

La figure 1 correspond à un système monocouche de résine et de nanofils d'argent 2 déposé sur un substrat 1. Le dépôt de la résine avec les nanofils d'argent est réalisé par pulvérisation et les essais ont été effectués en mélangeant
20 de la résine et une suspension de nanofils dans de l'alcool pour des proportions telles qu'après évaporation de l'alcool, les concentrations massiques en nanofils dans la résine soient de 5, 10, 15, 20%.

La résine utilisée est une résine polymérisable par UV ce qui correspond à une polymérisation à froid, sans chauffer la pièce ou la passer en autoclave ce qui
25 a l'avantage de simplifier son procédé de fabrication.

La résine est choisie de façon à jouer le rôle d'interface entre le revêtement nanostructuré et le substrat d'aluminium et est choisie de façon à jouer le rôle d'une couche barrière passive de protection de l'aluminium contre la corrosion.

Elle doit pour cela présenter une forte adhérence et réaliser une couche sur
30 l'aluminium totalement hermétique à l'air et à l'eau pour une épaisseur inférieure à une dizaine de microns.

Les nanofils conducteurs sont choisis pour accroître la conductivité électrique du revêtement sans créer de ponts par lesquels l'air ou l'eau peuvent atteindre la surface d'aluminium.

Le procédé de mise en œuvre du système monocouche comprend une
5 préparation de la surface du matériau à protéger par dégraissage et décapage chimique ou mécanique, un dépôt par projection ou électrodéposition de la couche de résine chargée en nanofils d'argents, puis la polymérisation de cette résine sous UV.

L'argent est un matériau noble qui bénéficie de bonne propriété de
10 conductivité électrique et de résistance à la corrosion.

Ce revêtement, les moyens et outils mis en œuvres et les paramètres clés associés au procédé sont innovants pour l'application visée ainsi que pour le domaine d'activité aéronautique, spatial et défense car ils permettent d'obtenir une combinaison de propriétés antagonistes (anti corrosion et conducteur) dans des
15 épaisseurs très fines comprises entre 2 et 10µm.

La pulvérisation ou l'électrodéposition permettent d'éviter les contraintes de dimensionnement et d'entretien de bains de traitement de surface.

Ce procédé est adaptable au besoin en fonction des pièces par automatisation à l'aide d'un robot comportant une ou plusieurs tête de
20 pulvérisation. Il permet donc de traiter des pièces de petite dimension, comme des pièces de grandes dimensions avec une grande précisions.

La pulvérisation peut se faire avec un pistolet de pulvérisation avec une buse de 0,8mm de diamètre et une arrivée de gaz de 1/8", avec de l'azote ou de l'air comprimé comme gaz propulseur.

25 Pour la résine, les exemples sont réalisés avec une résine de nature chimique à base de 35% à 60% de mercapto-ester et de 15 à 25% de cyanurate triallylique polymérisable par UV, par exemple une résine telle que connue sous la référence NOA 73® de la société Noland Optical Adhesive. Son utilisation dans l'industrie électronique montre un grand intérêt pour ses propriétés d'adhérence,
30 sa facilité de mise en œuvre et sa possibilité d'être déposé par différents procédés pour de fines épaisseurs.

Les nanofils d'argents conducteurs testés sont utilisé en mélange avec de l'alcool isopropylique, isopropanol de type 2-Propanol, de type NGAP NF Ag-

3103-IPA de la société Espagnole Nanogap. Ces nanofils d'argents sont d'une qualité supérieur et permettent d'obtenir des rendements de conductivité électrique intéressants. La longueur des nanofils est de 20 à 35 microns, leur diamètre de 105 à 145 nm.

5 La formulation monocouche est fabriquée à partir d'un mélange de résine telle que définie ci-dessus dans laquelle sont ajoutés des nanofils conducteurs en dispersion dans de l'isopropanol. Le mélange initial noanofils/alcool contient entre 3,80 à 4,20% massique de nanofils et le mélange est réalisé en sorte d'avoir un
10 niveau de conductivité recherché.

La préparation est réalisée à température ambiante par mélange proportionnel entre la résine et les nanofils.

Par exemple, pour préparer le revêtement avec une base de 5% en nanofils après évaporation de l'isopropanol il faut mélanger 1,7548g de résine et 2,30g de
15 nanofils en dispersion à 4% (2,30g de dispersion donnent 0,0923g de nanofils NGAP NF Ag-3103-IPA conducteurs dans l'isopropanol). L'ensemble est homogénéisé par ultrasons pendant 25 min.

Avant de réaliser le dépôt du revêtement, les éprouvettes sont préalablement déshuilées, dégraissées à l'aide d'alcool (par exemple de
20 l'isopropanol) et rincées ensuite à l'eau déminéralisée, puis séchées. Cela permet de travailler sur un substrat propre et réactif.

Le système monocouche de la figure 1 comporte une solution de nanofils d'argents (4.01% massique dans l'isopropanol) mixé durant 35 minutes par ultrasons, puis mélangé à la résine à quatre différentes concentrations 5,10,15,
25 20%.

La dispersion de nanofils d'argent et la résine sont placées dans un agitateur durant 5 minutes afin d'obtenir une solution homogène. Ensuite, la solution homogène est appliquée par pulvérisation à l'aide d'un pistolet à godet sous azote pur ou air comprimé à 4 bar sur le substrat aluminium.

30 L'épaisseur du film est contrôlée en continu durant la dépose par un réglage du procédé de dépose et un contrôle de la viscosité du revêtement.

. Après polymérisation sous UV à l'aide de 2 LED UV de longueur d'onde UV 365nm 4,3 volts 0,7A durant 12h, l'épaisseur du revêtement est contrôlée par microscopie.

Le revêtement obtenu a été évalué pour les propriétés attendues du cahier des charges en ce qui concerne la résistance électrique de contact, l'adhérence avant vieillissement, la résistance à la corrosion du substrat recouvert du revêtement aux différentes concentrations précitées. Les essais ont porté sur plusieurs épaisseurs (revêtement 1 à 5 pour chaque concentration) pour montrer l'impact de ces paramètres sur les propriétés du revêtement et ainsi sélectionner la formulation la plus proche du besoin. Les résultats sont regroupés dans le tableau système monocouche ci-dessous.

La résistance de contact est mesurée avec un banc de mesure de résistance électrique de contact surfacique selon MIL DTL 81706B

La résistance intrinsèque au système de mesure est de 0.28 Ω . Cette valeur doit être soustraite des résultats mesurés dans les tableaux ci-dessous.

C= Concentration en nanofils d'argent (20% massique)

Pour l'aluminium brut la résistance transverse est de 0,28 Ohm

$R = R_c/S$ [Ω]

R : Résistance de contact en ohms

R_c : Résistance spécifique de contact en ohms . cm²

S : Surface de contact en cm²

Pour des points de mesure à 1 cm de distance on obtient

éprouvette	Epaisseur du revêtement [μm]	Résistance de contact (1cm) [Ω]
Aluminium nu	NA	0
Alodine 1 face	0,3 à 0,9 nm	0.47
Alodine sur 2 faces	0,3 à 0.9 nm / face	0.30
Revêtement 20%	1 à 5 μm	0.05

Le tableau montre qu'il existe une faible résistivité de surface sur la plupart des échantillons mesurés. Les résultats présentent une bonne reproductibilité d'une mesure à l'autre.

Pour le système monocouche, les meilleurs résultats de résistivité électrique de contact par rapport au cahier des charges obtenus sont situés pour une concentration massique en nanofils d'argent comprise entre 15% et 20%. Les propriétés d'adhérence et de polymérisation UV par réticulation sous longueur d'onde UV des radicaux libres présents dans le revêtement sont maintenues. La gamme optimale de concentration en nanofils d'argent se situe dans cet intervalle de concentrations.

Le test d'adhérence avant vieillissement est réalisé selon la norme ISO-2409 et on constate que le système monocouche présente des résultats de grade 0 avant vieillissement conforme aux exigences. Un test d'immersion en solution saline (5% massique en NaCl durant 120 heures) est réalisé sur l'ensemble de l'éprouvette d'aluminium revêtue.

Une inspection visuelle de la surface est réalisée après chaque immersion pour évaluer le niveau de corrosion.

La résine de type polyuréthane possède des propriétés anticorrosive, d'adhérence et de résistance à la rayure. Le test en immersion est un test agressif qui permet d'accélérer les phénomènes de corrosion pour juger de l'efficacité du revêtement en fonction des différentes concentrations et épaisseurs mis en jeu en nanofils d'argent au sein de la résine.

Chacun des échantillons a été réalisé à la main à l'aide d'un pistolet de pulvérisation. L'épaisseur du revêtement a été mesurée après chaque application en comparatif avec la zone non traitée en aluminium nu.

La partie de l'éprouvette en aluminium nu a été masquée durant l'application du revêtement avec un ruban adhésif pour éviter tout dépôt du revêtement. Le ruban adhésif de masquage a été retiré après irradiation UV du revêtement et la zone nue sert de référence de comparaison pour l'évaluation de la résistance à la corrosion.

Les figures 2 et 3 représentent la répartition de nanofils d'argent 6 obtenue dans les vernis.

Les figures 4 à 7 représentent, diverses épaisseurs de revêtement et de concentration de nanofils d'argent selon l'architecture 1 pour laquelle un mélange résine nanofils est pulvérisé sur le substrat, les éprouvettes étant ensuite soumises au test de corrosion.

- 5 Pour tous ces essais, en partie supérieure, repère 8 sur la figure 4, se trouve la bande d'aluminium nu corrodée. En partie basse, repère 9 sur la figure 4 se trouve le revêtement anti corrosion et conducteur.

La figure 4 correspond à un mélange résine avec 5% de nanofils d'argent pour des épaisseurs de la gauche vers la droite de 18, 11, 5,5, 1,4 et 1,5 microns.

- 10 La corrosion commence à se développer pour une épaisseur de revêtement inférieure à 5 μm .

- La figure 5 correspond à un mélange résine avec 10% de nanofils d'argent pour des épaisseurs E1, E2, E3, E4, E5 de la gauche vers la droite de 17 μm , 5,6 μm , 1 μm , et 2,5 μm et la corrosion est présente aussi pour les épaisseurs au
15 dessous 5 microns.

Comme pour la figure 4, la partie supérieure correspond à de l'aluminium nu corrodé et la partie inférieure au revêtement anti corrosion et conducteur.

- La figure 6 correspond selon le même arrangement à un mélange résine + 15% de nanofils d'argent pour des épaisseurs E6, E7, E8, E9, E10 de la gauche
20 vers la droite de 9,8 μm , 5,3 μm , 2,1 μm , 1,7 μm et 1,1 μm .

La figure 7 correspond selon le même arrangement à un mélange résine + 20% de nanofils d'argent pour des épaisseurs E11, E12, E13, E14, E15 de 9,2 μm , 9 μm , 4,8 μm , 3,6 μm , 1,5 μm .

- Dans l'ensemble des essais, il apparaît que la corrosion a tendance à se
25 déclarer pour une épaisseur de revêtement inférieure à 5 microns. Comme la rugosité de l'échantillon présente des aspérités de surface pouvant aller jusqu'à 11 microns un défaut de couverture de l'aluminium sur l'ensemble de sa surface pour des épaisseurs inférieures à 5 microns est à considérer.

- Les films minces présentent tout de même de meilleures propriétés anti
30 corrosion que l'aluminium nu. La concentration en nanofils d'argent entre 15 et 20% massique ne dégrade pas les propriétés anti corrosion de la résine.

Au final, les films de faible épaisseur améliorent les propriétés anti corrosion sur revêtement et l'addition de nanofils d'argent pour des concentrations

comprises entre 15 et 20% massique n'a pas d'impact sur les propriétés anti corrosion de la résine de type polyuréthane.

Au niveau des résultats, la résistance de contact est proche des systèmes actuels de conversion chimique.

- 5 La résistance est comprise entre 0 et 0,1 Ohms pour des épaisseurs < 5µm avec une concentration 15-20% en nanofils d'argent.

Les propriétés anti corrosion par immersion sont conformes pour des épaisseurs inférieures à 10µm avec une borne minimale de 1 µm: Pas de piqûres après 120h d'immersion à 5% NaCl.

- 10 La concentration en nanofils d'argents dans le revêtement est de 5 à 20% pour des épaisseurs comprises entre 5 et 10µm.

L'adhérence est conforme au résultat attendu c'est à dire pas de perte d'adhérence selon le test de la norme ISO 2409 ce qui correspond au grade 0 selon cette norme.

- 15 En température, il n'y a pas de modification du revêtement entre -5°C et 60°C.

- Le procédé peut être rendu multicouche en réalisant une première étape de dépôt d'une couche dudit précurseur et de l'agent réticulant, une deuxième étape de dépôt d'une couche d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent et
20 une troisième étape de dépôt d'une couche d'un mélange du précurseur, de l'agent réticulant et d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent pour réaliser un film multicouche.

La réalisation d'un film multicouche peut être faite comme suit:

- une première étape de dépôt d'une couche dudit précurseur et de l'agent
25 réticulant, une deuxième étape de dépôt d'une couche d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent et une troisième étape de dépôt d'une couche d'un mélange du précurseur, de l'agent réticulant et d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent pour réaliser un film multicouche puis comportant une étape de polymérisation du film par irradiation UV.

- 30 Pour la deuxième étape, il est possible de déposer uniformément sur l'ensemble de la première couche une couche d'une dispersion de nanofils d'argents dans de l'alcool isopropylique.

La troisième étape peut comprendre le dépôt par pulvérisation d'une couche d'un mélange comprenant le polymère, l'agent réticulant et des nanofils d'argents dans de l'alcool isopropylique.

Le procédé comporte ensuite une étape de polymérisation du film par
5 irradiation UV.

L'invention qui a été développée pour une application aéronautique ou spatiale sur aluminium n'est pas limitée à l'exemple représenté et peut s'appliquer à tout domaine industriel qui nécessitent des fonctionnalités de protection anticorrosion, de conductivité électrique, de promotion à l'adhérence ou les
10 applications combinées et notamment le revêtement de l'invention peut être utilisée avec des substrats composites.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Composition de vernis de revêtement de protection anticorrosion conducteur caractérisé en ce qu'elle comporte un oligomère ou polymère précurseur du polyuréthane, un agent de réticulation sous UV, des nanofils d'argent et un agent de mise en dispersion desdits nanofils.
- 5 2 - Composition selon la revendication 1 pour laquelle l'agent de mise en dispersion est un alcool.
- 3 - Composition selon la revendication 2 pour laquelle l'agent de mise en dispersion est de l'alcool isopropylique.
- 4 - Composition selon la revendication 1, 2 ou 3 pour laquelle ledit
10 précurseur comprend un mercapto-ester.
- 5 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour laquelle l'agent réticulant est un cyanurate triallylique.
- 6 - Composition selon la revendication 5 pour laquelle l'agent réticulant est un isocyanurate triallylique.
- 15 7 - Composition selon les revendications 4 et 5 comprenant 35% à 60% de mercapto-ester et 15 à 25% de cyanurate triallylique.
- 8 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'agent dispersant présente une viscosité adaptée à un dépôt par pulvérisation.
- 20 9 - composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour laquelle la dispersion contient de 3% à 5% de nanofils d'argents dans l'agent de mise en dispersion.
- 10 - Procédé de protection d'un substrat par dépôt d'un film d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lequel le
25 film est polymérisé par irradiation UV pour constituer une couche mince protectrice sur le substrat.
- 11 - Procédé selon la revendication 10 comportant une première étape de dépôt d'une couche dudit précurseur et de l'agent réticulant, une deuxième étape de dépôt d'une couche d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent et
30 une troisième étape de dépôt d'une couche d'un mélange du précurseur, de l'agent réticulant et d'une dispersion comportant desdits nanofils d'argent pour

réaliser un film multicouche puis comportant une étape de polymérisation du film par irradiation UV.

12 - Procédé selon la revendication 11 pour lequel pour la deuxième étape, une couche d'une dispersion de nanofils d'argents dans de l'alcool isopropylique est déposée uniformément sur l'ensemble de la première couche.

13 - Procédé selon la revendication 11 ou 12 pour lequel selon la troisième étape une couche d'un mélange comprenant le polymère, l'agent réticulant et des nanofils d'argents dans de l'alcool isopropylique est déposée par pulvérisation.

14 - Procédé selon la revendication 11 ou 12 pour lequel au moins une partie des dépôts se fait par pulvérisation de la composition ou d'au moins une partie de ses constituants.

15 - Procédé selon la revendication 11 ou 12 pour lequel au moins une partie des dépôts se fait par électrodéposition de la composition ou d'au moins une partie de ses constituants.

16 - Procédé selon la revendication 15 pour lequel pour la première étape le précurseur et l'agent réticulant sont déposés par électrodéposition sous forme de gouttelettes sur le substrat métallique.

17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16 pour lequel une étape de polymérisation par irradiation UV est intercalée entre la première et la deuxième étape.

18 - Procédé selon la revendication 10 pour lequel les composants oligomère ou polymère précurseur du polyuréthane, agent de réticulation sous UV, nanofils d'argent et agent de mise en dispersion desdits nanofils sont mélangés pour réaliser la composition et pulvérisés pour réaliser un film monocouche sur le substrat, ledit film étant polymérisé sous irradiation UV.

19 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 18 pour lequel le film est réalisé avec une épaisseur inférieure à 10µm et supérieure à 1 µm et préférentiellement supérieure à 5 µm.

20 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 19 pour lequel le substrat est soumis à une opération préalable de préparation de surface par dégraissage et décapage chimique ou mécanique.

21 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 20 pour lequel le film est polymérisé sous irradiation UV pour constituer une couche mince protectrice étanche conducteur sur le substrat.

22 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 21 pour lequel le substrat est métallique et plus particulièrement de l'aluminium ou un alliage d'aluminium.

23 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 21 pour lequel le substrat est un matériau composite.

24 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 23 pour lequel la proportion de nanofils d'argent dans la composition polymérisée est de 10% à 20%.

25 - Vernis de protection étanche et conducteur pour substrat métallique ou composite réalisé selon le procédé de l'une quelconque des revendications 10 à 24.

Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

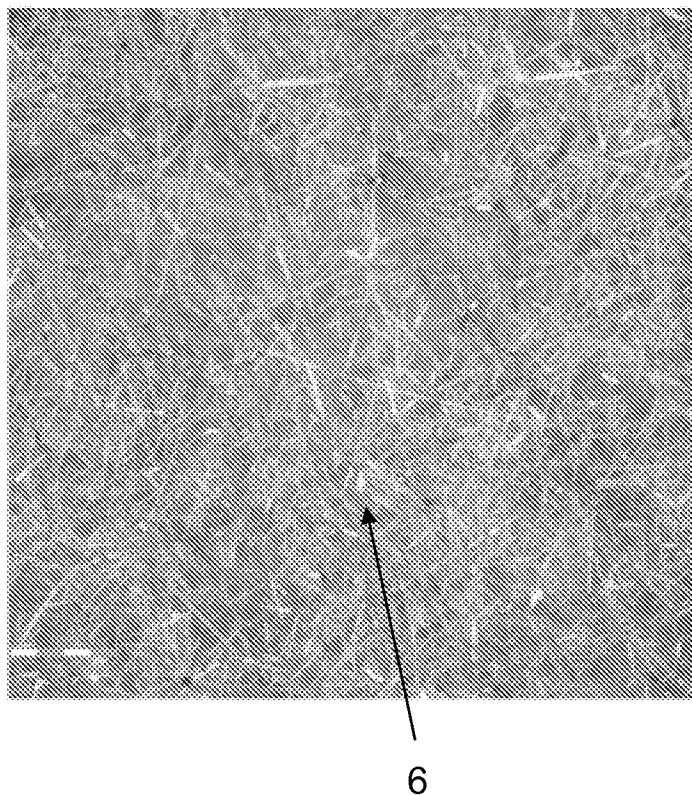


Fig. 4

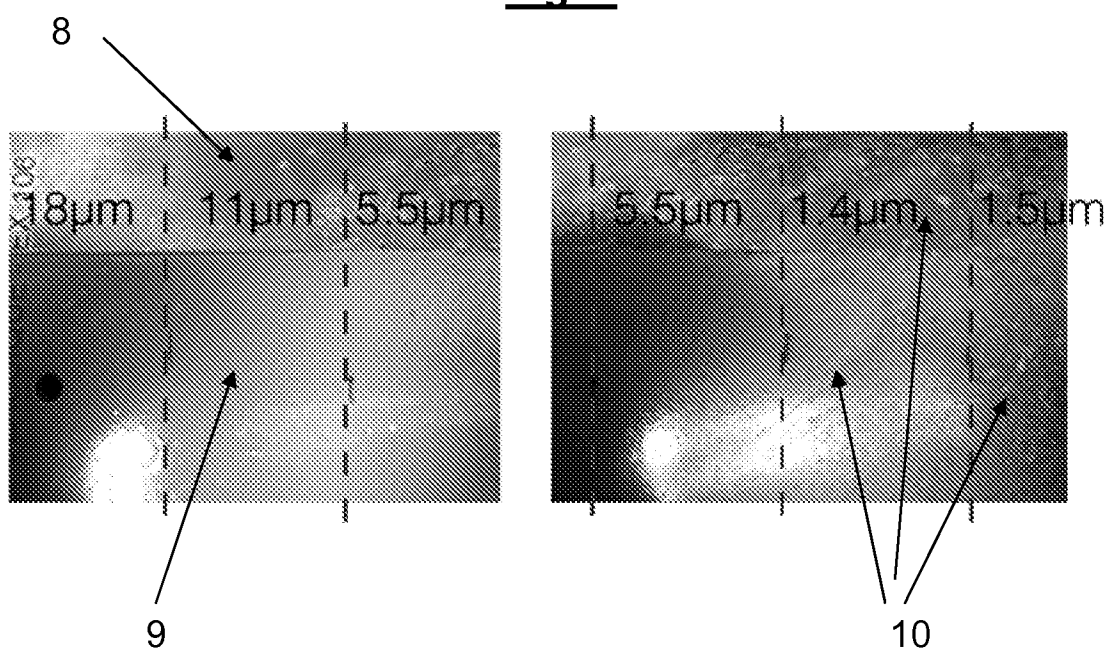
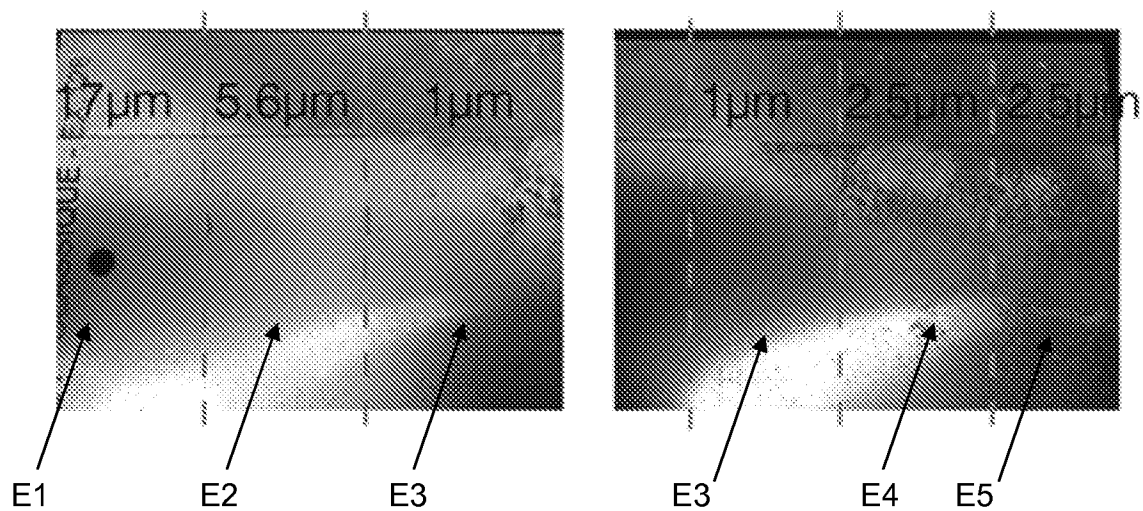
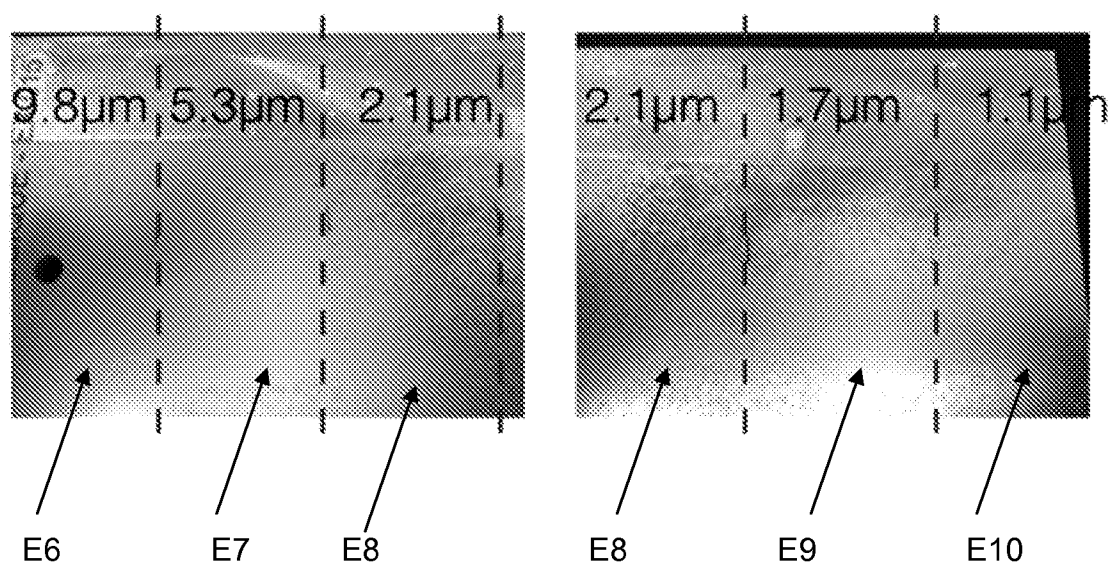
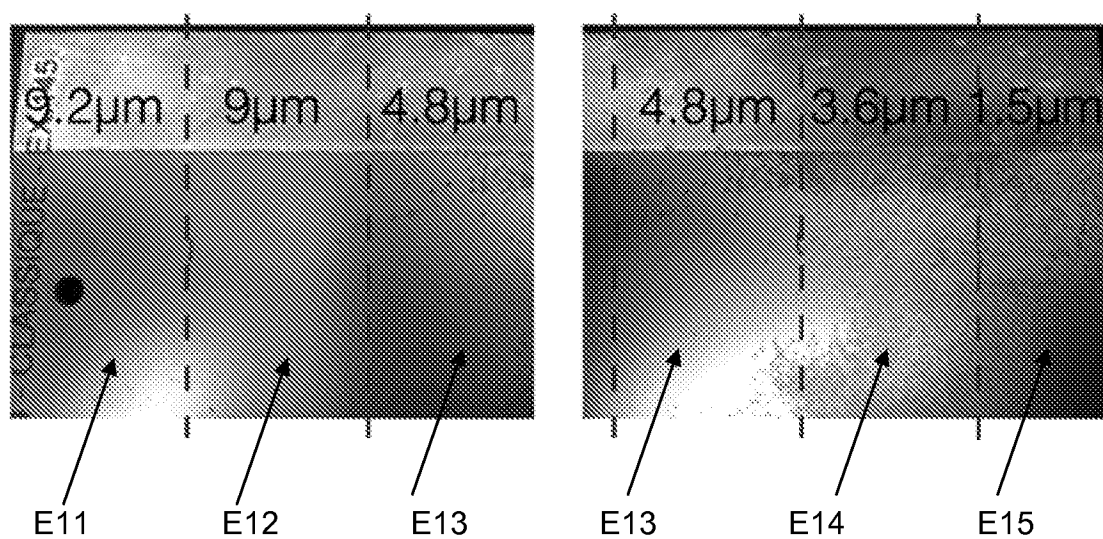


Fig. 5**Fig. 6****Fig. 7**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D5/24 B82Y30/00 C09D4/00 C09D5/08 C09D175/04 B05D7/00 C08K3/08 C08K7/06 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D B82Y C08K B05D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 1 947 701 A2 (CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP [US]; WINOTO ADRIAN [US]) 23 July 2008 (2008-07-23)</td> <td>1,2, 8-10,25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>page 18, paragraph 172 page 20, paragraph 196; table 1 claims 1-5,15 page 12, paragraph 98 - paragraph 99 -----</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2015/218444 A1 (KANG HYUN A [KR] ET AL) 6 August 2015 (2015-08-06) claims 1-5 -----</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104 882 190 A (GUANGZHOU INST ADVANCED TECHNOLOGY CAS; SHENZHEN INST OF ADV TECH CAS) 2 September 2015 (2015-09-02) claims 1-3,8 page 5, paragraph 21 - paragraph 25 -----</td> <td>1-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 1 947 701 A2 (CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP [US]; WINOTO ADRIAN [US]) 23 July 2008 (2008-07-23)	1,2, 8-10,25	Y	page 18, paragraph 172 page 20, paragraph 196; table 1 claims 1-5,15 page 12, paragraph 98 - paragraph 99 -----	1-25	Y	US 2015/218444 A1 (KANG HYUN A [KR] ET AL) 6 August 2015 (2015-08-06) claims 1-5 -----	1-25	A	CN 104 882 190 A (GUANGZHOU INST ADVANCED TECHNOLOGY CAS; SHENZHEN INST OF ADV TECH CAS) 2 September 2015 (2015-09-02) claims 1-3,8 page 5, paragraph 21 - paragraph 25 -----	1-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	EP 1 947 701 A2 (CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP [US]; WINOTO ADRIAN [US]) 23 July 2008 (2008-07-23)	1,2, 8-10,25															
Y	page 18, paragraph 172 page 20, paragraph 196; table 1 claims 1-5,15 page 12, paragraph 98 - paragraph 99 -----	1-25															
Y	US 2015/218444 A1 (KANG HYUN A [KR] ET AL) 6 August 2015 (2015-08-06) claims 1-5 -----	1-25															
A	CN 104 882 190 A (GUANGZHOU INST ADVANCED TECHNOLOGY CAS; SHENZHEN INST OF ADV TECH CAS) 2 September 2015 (2015-09-02) claims 1-3,8 page 5, paragraph 21 - paragraph 25 -----	1-25															
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 27 September 2017		Date of mailing of the international search report 09/10/2017															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mill, Sibel															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051815

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1947701	A2	23-07-2008	EP	1947701 A2		23-07-2008
			EP	1947702 A2		23-07-2008

US 2015218444	A1	06-08-2015	US	2015218444 A1		06-08-2015
			US	2016289557 A1		06-10-2016

CN 104882190	A	02-09-2015	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051815

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	C09D5/24 B05D7/00	B82Y30/00 C08K3/08	C09D4/00 C08K7/06	C09D5/08 C09D175/04
ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D B82Y C08K B05D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	EP 1 947 701 A2 (CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP [US]; WINOTO ADRIAN [US]) 23 juillet 2008 (2008-07-23)			1,2, 8-10,25
Y	page 18, alinéa 172 page 20, alinéa 196; tableau 1 revendications 1-5,15 page 12, alinéa 98 - alinéa 99 -----			1-25
Y	US 2015/218444 A1 (KANG HYUN A [KR] ET AL) 6 août 2015 (2015-08-06) revendications 1-5 -----			1-25
A	CN 104 882 190 A (GUANGZHOU INST ADVANCED TECHNOLOGY CAS; SHENZHEN INST OF ADV TECH CAS) 2 septembre 2015 (2015-09-02) revendications 1-3,8 page 5, alinéa 21 - alinéa 25 -----			1-25
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
27 septembre 2017			09/10/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Mill, Sibel	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051815

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1947701 A2	23-07-2008	EP 1947701 A2 EP 1947702 A2	23-07-2008 23-07-2008
US 2015218444 A1	06-08-2015	US 2015218444 A1 US 2016289557 A1	06-08-2015 06-10-2016
CN 104882190 A	02-09-2015	AUCUN	