



(11) **EP 3 077 127 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
14.11.2018 Bulletin 2018/46

(51) Int Cl.:
B05D 7/00 (2006.01) **B05D 5/10** (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01) **C23C 22/56** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14825412.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2014/053179

(22) Date de dépôt: **04.12.2014**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2015/082859 (11.06.2015 Gazette 2015/23)

(54) **PRIMAIRE D'ADHERENCE POUR PEINTURE**

HAFTVERMITTLER FÜR LACK
ADHESION PRIMER FOR PAINT

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **VANCRAYBECK, Emilie**
F-95870 BEZONS (FR)
- **DENIAU, Guy**
F-78690 Les Essarts le Roi (FR)

(30) Priorité: **04.12.2013 FR 1362112**

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud**
31, rue des Poissonceaux
CS 40009
59044 Lille Cedex (FR)

(43) Date de publication de la demande:
12.10.2016 Bulletin 2016/41

(73) Titulaires:

- **Commissariat à l'Énergie Atomique**
et aux Énergies Alternatives
75015 Paris (FR)
- **Protec Industrie**
95870 Bezons (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-97/15700 FR-A1- 2 843 756
US-A- 6 037 008

(72) Inventeurs:

- **NOT, Christophe**
F-78820 JUZIERS (FR)

- **SAMIA MAHOUCHE-CHERGUI ET AL: "Aryl**
diazonium salts: a new class of coupling agents
for bonding polymers, biomacromolecules and
nanoparticles to surfaces", CHEMICAL SOCIETY
REVIEWS, vol. 40, no. 7, 1 janvier 2011
(2011-01-01), page 4143, XP055014827, ISSN:
0306-0012, DOI: 10.1039/c0cs00179a

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des films primaires d'adhérence pour peinture sur une surface métallique.

[0002] Elle se rapporte plus spécifiquement à l'utilisation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, comme primaire d'adhérence pour peinture sur une surface métallique.

[0003] Il est bien connu que, dans tous les domaines industriels comme par exemple, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, la construction etc., il est nécessaire de traiter les surfaces, en particulier les surfaces métalliques.

[0004] Un « traitement de surface » consiste en une ou plusieurs opérations mécanique, chimique, électrochimique ou physique ayant pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter aux conditions d'utilisation souhaitées. Notamment, un traitement de surface peut permettre d'améliorer l'aspect externe d'une surface (rugosité, couleur, brillance etc.), ou d'améliorer ou de maîtriser les caractéristiques, par exemple physiques ou mécaniques, d'une surface (résistance à la corrosion, adhérence d'un revêtement, conductibilité électrique, usure, frottement, etc.). Des exemples de traitements de surface pouvant ainsi être cités sont les nettoyages de surface (par exemple, le décapage), les revêtements métalliques (par exemple, le chromage), les traitements de conversion électrolytique (par exemple, l'anodisation) ou encore chimique (par exemple, la chromatisation).

[0005] La présente invention concerne plus particulièrement les traitements de surface permettant d'améliorer l'adhérence d'un revêtement de type peinture à la surface.

[0006] On entend ainsi par « primaire d'adhérence » tout produit permettant d'augmenter l'adhérence d'un revêtement, et plus particulièrement d'une peinture, à la surface sur laquelle il doit être appliqué. Une surface comprenant un primaire d'adhérence permet ainsi d'obtenir de meilleurs résultats, notamment en terme de résistance dans le temps de l'assemblage, qu'une surface ne comprenant pas de primaire d'adhérence. Un primaire d'adhérence selon l'invention ne nécessite aucune réaction d'une quelconque nature (par exemple chimique) pour l'application ultérieure du revêtement.

[0007] La plupart des traitements de surface utilisés jusqu'alors étaient des traitements à base de chrome hexavalent (Cr VI). Des traitements au chrome hexavalent étaient ainsi utilisés dans la plupart des industries de transformation des métaux. On peut, par exemple, citer comme traitements utilisant du chrome hexavalent :

- l'oxydation anodique chromique dans l'aéronautique et l'aérospatial,
- la passivation sur zinc dans la quincaillerie, l'automobile ou le bâtiment,
- le chromage dur dans l'aéronautique, l'automobile, les travaux public, le nucléaire,
- le chromage décoratif dans les accessoires automobile, les machines-outils, les instruments de précision, le matériel téléphonique,
- les revêtements lamellaires dans l'automobile, le militaire, la marine, la construction,
- le décapage sulfo-chromique dans la cosmétique, automobile et aéronautique,
- la chromatisation pour l'aéronautique, l'électricité et l'électronique.

[0008] Ces traitements de surface au chrome hexavalent sont en particulier utilisés pour traiter des surfaces métalliques avant l'application d'un revêtement de type peinture. L'utilisation de traitements à base de chrome hexavalent permet ainsi la formation de primaire d'adhérence pour peinture.

[0009] Par exemple, sur aluminium, des peintures sont généralement appliquées après oxydation anodique chromique non colmaté ou après des traitements de chromatisation. Ces traitements permettent en effet d'acquérir une bonne adhérence de la peinture, en particulier grâce à la structure de la surface après traitement. Notamment, l'oxydation anodique chromique provoque la création de structures hexagonales poreuses, permettant une bonne adhérence de la peinture. Dans l'aéronautique, le décapage sulfo-chromique est également souvent mis en oeuvre sur l'aluminium et/ou ses alliages afin d'éliminer les oxydes de surface, tout en protégeant la surface de la corrosion et en activant celle-ci pour l'application d'un revêtement ultérieur, notamment de type peinture.

[0010] Sur acier, la surface est généralement également parfaitement dégraissée et décapée avant application d'un revêtement de type peinture, avec des solutions pouvant contenir du chrome hexavalent, comme lors d'une passivation phosphochromique.

[0011] Dans de nombreux secteurs industriels utilisateurs de traitements de surface, les opérateurs pouvaient donc être exposés aux composés de chrome hexavalent, principalement rencontré sous forme de trioxyde de chrome ou acide chromique, bichromates et chromates. Or, le chrome hexavalent est cancérogène pour l'homme (les cancers les plus fréquents sont le cancer broncho-pulmonaire et le cancer des cavités nasales), mutagène et toxique (dit « CMR »), et présente d'autres risques toxiques sévères pour la santé tels que des risques de perforation de la cloison nasale, dermatoses de contact, asthme et irritation des voies respiratoires. Substituer ou à défaut, réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalent est une obligation prévue par le décret CMR du 1er février 2001. L'utilisation du chrome hexavalent a ainsi, à l'heure actuelle, été retirée dans les industries cosmétiques et alimentaires tandis que les secteurs du bâtiment,

de l'aéronautique ou du spatial disposent de dérogation pour l'utilisation des produits à base de chrome hexavalent.

[0012] Actuellement, des procédés alternatifs ont été développés pour substituer quelques uns des procédés nécessitant l'emploi de chrome hexavalent. On pourra ainsi se référer au document « Traitement de surface, substituer ou à défaut, réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalent » de la Caisse Régionale d'Assurance Maladie d'Ile de France, 3^{ème} trimestre 2010 (<http://www.cramif.fr/pdf/risques-professionnels/dte-220-traitement-de-surface.pdf>), qui fait état des principaux procédés de substitution des procédés à base de chrome hexavalent.

[0013] Par exemple, un procédé alternatif à la passivation chromatée sur zinc consiste à effectuer une passivation sur zinc à base de chrome trivalent (Cr III). Cependant, il est souvent nécessaire d'ajouter une couche de finition organo-minérale.

[0014] En ce qui concerne l'oxydation anodique chromique, des procédés pouvant être mis en place consistent à remplacer le trioxyde de chrome par des mélanges sulfo-tartriques ou sulfuriques. Aucune solution industrielle n'est cependant satisfaisante aujourd'hui industriellement.

[0015] Concernant les revêtements lamellaires, il est possible d'utiliser des revêtements de zinc obtenus par trempage ou centrifugation, exempts de chrome hexavalent. Il est alors nécessaire d'effectuer une étape ultérieure de cuisson.

[0016] Afin de remplacer la chromatisation, ou conversion sur aluminium, des formulations à base de chrome trivalent et de fluorure, ou à base d'alliage de nickel, de cobalt et de chromure trivalent, ou encore à base de zirconium, ont été développées.

[0017] Enfin, des primaires d'adhérence à base de groupements silanes ont également été proposés. De tels primaires d'adhérence sont généralement appliqués par un procédé sol-gel (cf. par exemple, US 6,037,008 ou WO97/15700).

[0018] Il est à noter que les quelques solutions alternatives développées jusqu'à maintenant s'orientent toutes vers des procédés mettant en oeuvre des composés minéraux ou des composés à base de silanes.

[0019] En ce qui concerne d'autres procédés, comme la passivation sur acier inoxydable habituellement effectuée en utilisant du bichromate de potassium ou de sodium, il n'existe aucune solution alternative à l'utilisation de chrome hexavalent.

[0020] En outre, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de solution alternative commune permettant de remplacer efficacement l'utilisation du chrome hexavalent dans tous les traitements de surface mis en oeuvre pour former un primaire d'adhérence pour peinture sur une surface métallique.

[0021] De plus, les traitements de surfaces, connus jusqu'alors et mettant en oeuvre des composés minéraux, nécessitent tous l'application de peinture rapidement après ledit traitement de surface, en général au maximum dans les 24h de stockage non contrôlé, afin de conserver des performances d'adhérence optimales, notamment de grade 0 selon la norme NF EN ISO 2409.

[0022] Par exemple, l'application d'un primaire d'adhérence à base de groupements silanes par un procédé sol-gel nécessite une application du revêtement dans un délai court, généralement moins d'une heure après l'application du primaire d'adhérence.

[0023] Un traitement par décapage sulfo-chromique permet de retarder un peu l'application du revêtement. Toutefois, celui-ci doit quand même généralement être appliqué moins de 24 heures après le traitement.

[0024] Un traitement par oxydation anodique chromique nécessite généralement aussi l'application du revêtement moins de 24 heures après le traitement.

[0025] Un traitement par conversion chimique avec de l'alodine 1200 nécessite une application du revêtement un peu plus rapide, généralement moins de 16 heures après le traitement.

[0026] Un traitement par oxydation anodique sulfurique nécessite généralement aussi une application du revêtement moins de 16 heures après le traitement.

[0027] Enfin, un traitement par oxydation anodique sulfo-tartrique nécessite l'application du revêtement moins de 24 heures après le traitement.

[0028] Ceci oblige donc les utilisateurs à bien prendre en compte les contraintes de temps en résultant.

[0029] Par conséquent, il existe un réel besoin d'une solution alternative aux procédés à base de chrome hexavalent pour former un primaire d'adhérence pour peinture sur les surfaces métalliques.

[0030] Le but de la présente invention est donc de pallier les inconvénients précités inhérents au chrome hexavalent cancérigène, mutagène et toxique en proposant un procédé pouvant former un film primaire d'adhérence pour peinture en alternative de l'utilisation du chrome hexavalent.

[0031] Un autre but de l'invention est de proposer une solution écartant les contraintes d'application rapide de la peinture après traitement de la surface, liées jusqu'ici à la perte dans le temps des performances adhésives des surfaces avec les traitements de surface actuels.

[0032] Il est ainsi du mérite des inventeurs d'avoir trouvé qu'il était possible d'utiliser un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, en alternative des procédés à base de chrome hexavalent, comme primaire d'adhérence pour peinture sur une surface métallique.

[0033] Un objet de l'invention concerne donc l'utilisation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par

greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, comme primaire d'adhérence pour peinture sur une surface métallique. Dans le cas du greffage d'un sel d'aryle diazonium seul, le film organique polymérique résultant est un film polyarylène, tandis qu'on obtient un film copolymérique dans le cas du greffage d'un sel d'aryle diazonium en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire.

[0034] L'utilisation d'un film organique polymérique selon l'invention diffère ainsi des solutions alternatives développées jusqu'alors pour remplacer les traitements de surface à base de chrome hexavalent, qui mettaient toutes en oeuvre des composés minéraux.

[0035] Le greffage d'un film organique polymérique, conforme à l'invention, sur une surface, ayant subi ou non un autre traitement de surface préalable, permet d'obtenir une surface stable dans le temps, à la fois en terme de performances d'adhérence à la peinture et en terme de résistance contre la corrosion. L'utilisation d'un film organique polymérique selon l'invention permet ainsi de se dispenser d'une application rapide de la peinture, c'est-à-dire dans les 24h suivant le traitement de la surface dans la plupart des traitements de surface connus jusqu'alors.

[0036] On entend par « surface métallique » (pouvant être appelée plus simplement par la suite « surface »), une surface ou une partie de surface comprenant un élément métallique, ou un alliage comprenant un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Un métal de la surface métallique peut être un métal réducteur ou non réducteur et il peut être noble comme le platine, l'iridium, le platine irridié ou l'argent, ou non-noble comme le cuivre, le plomb, l'étain, le nickel, le fer, le chrome, le zinc, le titane, l'aluminium, le palladium, le cadmium, le vanadium, le molybdène ou encore le tungstène. On peut également citer, comme exemple d'alliage métallique pouvant former la surface métallique, un alliage métallique comme un alliage argent-or, argent-palladium, cuivre-nickel, molybdène-vanadium ou encore molybdène-tungstène, ou un alliage métallique de type acier, inoxydable ou non, par exemple un acier inoxydable type 316. De préférence, la surface métallique comprend de l'aluminium, de l'acier ou du titane.

[0037] Au moins un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec un monomère polymérisable par voie radicalaire, est de manière générale compris dans une solution, ladite solution étant mise en contact avec la surface métallique afin que le film organique polymérique soit greffé de manière covalente sur la surface métallique.

[0038] De manière générale, le solvant de la solution peut être un solvant protique, avantageusement choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaires tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges, ou un solvant aprotique comme par exemple le diméthylformamide, l'acétate d'éthyle, le diméthylacétide, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, ou le tétrahydrofurane, ou un mélange de solvants.

[0039] Selon un mode de réalisation, le solvant est de l'eau. De manière particulièrement avantageuse, le pH de la solution aqueuse est inférieur à 7, typiquement inférieur ou égal à 2,5. En effet, les sels d'aryle diazonium ont une bonne stabilité dans une solution aqueuse acide. Il est recommandé de travailler à un pH compris entre 1,6 et 2,2. Si nécessaire, le pH de la solution peut être ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un ou plusieurs agents acidifiants bien connus de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'acides minéraux ou organiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc.

[0040] On peut utiliser un sel d'aryle diazonium ou un mélange de sels d'aryle diazonium. Dans un mode de réalisation particulier, le film organique polymérique est obtenu par greffage d'un sel d'aryle diazonium.

[0041] La solution peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Tout type de tensioactif connu de l'homme du métier pourra être ajouté dans la solution. Ainsi, un ou plusieurs tensioactifs peuvent être choisis parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs zwitterioniques ou encore les tensioactifs non-ioniques.

[0042] De manière préférentielle, le sel d'aryle diazonium est soluble dans le solvant utilisé. Au sens de l'invention, le sel d'aryle diazonium est considéré comme soluble dans un solvant donné s'il demeure soluble jusqu'à une concentration de 0,5 M, i.e. que sa solubilité soit au moins égale à 0,5 M, dans les conditions normales de température et de pression. La solubilité est définie comme la composition analytique d'une solution saturée en fonction de la proportion d'un soluté donné dans un solvant donné. Elle peut notamment s'exprimer en molarité. Une solution contenant une concentration donnée de composé sera considérée comme saturée lorsque la concentration sera égale à la solubilité du composé dans ce solvant. Ainsi la solubilité peut être finie comme elle peut être infinie. Si la solubilité du composé est infinie, le composé est soluble en toute proportion dans le solvant considéré.

[0043] Selon un autre mode de réalisation particulier, le sel d'aryle diazonium peut avoir une faible solubilité dans le solvant, notamment un solvant aqueux comme l'eau. Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, la solution peut comprendre, de manière avantageuse, un ou plusieurs tensioactifs et/ou une ou plusieurs molécules cage.

[0044] On entend ainsi par « molécule cage » un composé capable d'inclure partiellement ou totalement un composé hôte, en l'occurrence un sel d'aryle diazonium utilisé, entraînant une modification des propriétés physico-chimiques, comme la solubilité, du composé hôte. On peut ainsi citer comme exemple de molécules cages pouvant être utilisées une cyclodextrine, un macrocycle tétrapyrrolique, un cryptophane, ou encore un clathrate hydrate.

[0045] Le choix du ou des sel(s) d'aryle diazonium utilisé pourra notamment être effectué en fonction du film organique polymérique greffé souhaité.

[0046] Un sel d'aryle diazonium utilisé dans la présente invention peut par exemple être choisi parmi les composés de formule (I) :



dans laquelle :

- A⁻ représente un anion monovalent et
- R représente un groupe aryle.

[0047] A titre d'exemple, l'anion monovalent A⁻ des composés de formule (I) peut notamment être choisi parmi les anions inorganiques, notamment un ion halogénure, comme par exemple I⁻, Br⁻ ou Cl⁻, ou un ion halogénoborate, comme un ion tétrafluoroborate, un ion hydrogénosulfate, un ion dihydrogénophosphate, un ion nitrate ou encore un ion chlorate. L'anion monovalent A⁻ peut également être choisi parmi les anions organiques tels que les alcoolates, les carboxylates, les perchlorates et les sulfates.

[0048] Le groupe aryle R des composés de formule (I) ci-dessus peut comprendre, de manière non limitative, un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéro-aromatiques, ce cycle ou l'un au moins de ces cycles pouvant être mono- ou polysubstitué. Un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques peut comprendre chacun de 3 à 8 atomes, le ou les hétéroatomes pouvant être N, O, P ou S. Le ou les substituants peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, O, F, Cl, P, Si, Br ou S et/ou des groupes alkyles.

[0049] De manière préférentielle, R est choisi parmi les groupes aryles substitués par des groupements attracteurs d'électrons tels que NO₂, CO, CN, CO₂H, les esters et les halogènes. Les groupes R de type aryle particulièrement préférés sont les radicaux nitrophényle et phényle.

[0050] Comme composé de formule (I), il est particulièrement avantageux d'utiliser le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le chlorure de 2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-benzoylbenzènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-acétamidophényldiazonium, le tétrafluoroborate de l'acide 4-phénylacétique diazonium, le sulfate de 2-méthyl-4-[(2-méthylphényl)diazényl]benzènediazonium, le chlorure de 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitro-naphtalènediazonium, et le tétrafluoroborate de naphtalènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthyl-phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-diéthylaminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-heptadécylfluorooctylphényldiazonium.

[0051] De manière particulièrement préférée, le groupe aryle du sel d'aryldiazonium est un groupe phényle, éventuellement mono- ou polysubstitué, de préférence par un groupe nitro, de sorte que le film organique polymérique qui est greffé soit un film d'un polyphénylène. Ce film peut notamment être un film d'un poly(nitrophénylène) si le groupe aryle est substitué par un groupe nitro, un film d'un poly(heptadécylfluorooctylphénylène) si le groupe aryle est substitué par un heptadécylfluorooctyle, ou un film d'un poly(méthoxyphénylène) si le groupe phényle est substitué par un groupe méthoxy.

[0052] La quantité de sel d'aryle diazonium présente dans la solution peut varier en fonction du souhait de l'utilisateur. Cette quantité est notamment liée à l'épaisseur de film organique polymérique désirée, par exemple de 5 à 500 nm, ainsi qu'à la quantité de sel(s) d'aryle diazonium qu'il est souhaitable d'intégrer au film. Ainsi, pour obtenir un film greffé sur l'ensemble de la surface utilisée, il faut employer une quantité minimale de sel d'aryle diazonium que l'homme du métier saura déterminer, notamment par des calculs d'encombrement moléculaire.

[0053] Le film primaire d'adhérence est formé lorsque la surface est recouverte par au moins un film organique polymérique greffé. Il est bien entendu possible d'employer tout moyen d'analyse pour contrôler la présence du primaire d'adhérence et déterminer son épaisseur, de tels moyens peuvent notamment être des mesures de spectrométrie infrarouge ou de spectroscopie de photoélectrons X et UV.

[0054] Comme précédemment mentionné, la solution mise en contact avec la surface métallique peut comprendre au moins un sel d'aryle diazonium lui-même, éventuellement en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire. La concentration en sel(s) d'aryle diazonium dans la solution est, de préférence, comprise entre 10⁻⁴ à 5.10⁻¹ mol/L, de préférence entre 10⁻³ et 10⁻¹ mol/L et, de préférence encore, entre 5.10⁻³ et 5.10⁻² mol/L.

[0055] La solution peut alternativement comprendre des précurseurs d'au moins un sel d'aryle diazonium, auquel cas ce sel d'aryle diazonium est formé *in situ* par réaction entre les précurseurs. Les précurseurs sont avantageusement présents dans la solution en des quantités suffisantes pour que leur réaction puisse conduire à la présence dans la solution du sel d'aryle diazonium en une concentration allant de 10⁻⁴ à 5.10⁻¹ mol/L, de préférence de 10⁻³ à 10⁻¹ mol/L et, de préférence encore, de 5.10⁻³ à 5.10⁻² mol/L.

[0056] Ainsi, par exemple, il est possible d'obtenir la formation en solution d'un sel d'aryle diazonium comme le chlorure de 4-carboxyphényldiazonium, par réaction d'une arylamine, en l'espèce l'acide 4-aminobenzoïque, avec du nitrite de sodium en milieu acide.

[0057] La mise en contact de la solution comprenant au moins un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, avec la surface métallique peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment en fonction de la technique de greffage de film organique polymérique utilisée. De manière non limitative, la surface peut être immergée simplement dans la solution, ou alors la solution peut être pulvérisée sur la surface, par exemple à l'aide d'un pistolet électrostatique. La durée de mise en contact entre la solution et la surface métallique pour le greffage du film organique polymérique est en général très courte, par exemple de l'ordre de quelques minutes, voire d'une minute.

[0058] Les techniques de greffage covalent de film organique polymérique sur une surface conductrice ou semi-conductrice, notamment par réduction d'un sel d'aryle diazonium, ont fait l'objet de nombreuses recherches et sont bien connues de l'homme du métier. On peut ainsi se référer à la thèse « Greffage de films organiques par polymérisation radicalaire électro-amorcée en milieu aqueux dispersé » de Lorraine Tessier, Université Pierre et Marie Curie, octobre 2009, dans laquelle de nombreuses techniques de greffage sont mentionnées.

[0059] Toute technique de greffage, notamment par réduction d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, connue et adaptée à la présente invention, pourra ainsi être utilisée pour former un primaire d'adhérence pour peinture. L'homme du métier pourra par exemple choisir le procédé de greffage selon la surface métallique à recouvrir.

[0060] L'homme du métier pourra adapter, selon la technique de greffage utilisée, les paramètres et les conditions opératoires devant être mises en place.

[0061] Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne ainsi le greffage d'un film organique polymérique sur une surface métallique par réduction électrochimique du ou des sels d'aryles diazonium. Les procédés conduisant à la formation de film organique polymérique par électrogreffage sont connus de l'art antérieur. On peut par exemple se référer, pour ce procédé, au document « M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, Journal of the American Chemical Society 1992, 114, 5883-5884 ».

[0062] Ce procédé consiste en général à réduire, par un courant cathodique, les cations diazonium de sel d'aryle diazonium, en solution dans un solvant, en radicaux aryle. Les radicaux aryles ainsi formés peuvent ensuite réagir, de manière covalente, avec la surface sur laquelle doit être réalisé le greffage et former une couche organique de groupes aryle sur cette surface, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes fonctionnels si le groupe aryle du ou des sel(s) d'aryle diazonium que l'on utilise est substitué par ce ou ces groupes fonctionnels.

[0063] En pratique, le greffage par réduction électrochimique de sels d'aryle diazonium peut être réalisé dans une cellule d'électrolyse comportant deux électrodes : une première électrode de travail, notamment la cathode, constituant la surface métallique destinée à recevoir le film, et une anode.

[0064] L'épaisseur du film organique polymérique peut être contrôlée par la concentration initiale en espèces électroactives, la valeur du potentiel maximum imposé et le temps de polarisation, ce dernier pouvant varier soit directement, c'est le temps d'une électrolyse, soit par le biais d'une vitesse de balayage en voltampérométrie, ou encore par le nombre de balayages dans le cas d'une voltampérométrie cyclique. En fonction des conditions expérimentales, l'épaisseur des films greffés par réduction électrochimique peut donc varier d'une monocouche de groupements aryles, dans le cas d'une utilisation de sel(s) d'aryle diazonium seul(s), à quelques centaines de nanomètres, éventuellement constitué de copolymères dans le cas d'une utilisation de sel(s) d'aryle diazonium en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire. Par ce procédé, le film est solidement greffé sur la surface.

[0065] Cette technique étant bien connue, l'homme du métier saura choisir le solvant adapté. Par exemple, le solvant utilisé pour ce procédé est de préférence un solvant organique comme un alcool, par exemple de l'éthanol ou du méthanol, l'acétonitrile ou le diméthylformamide, de préférence l'acétonitrile, mais il peut également s'agir d'un solvant aqueux, de préférence acide.

[0066] Un autre mode de réalisation particulier de l'invention concerne le greffage d'un film organique polymérique sur une surface métallique par réduction chimique d'au moins un sel d'aryle diazonium. On peut par exemple se référer, pour ce procédé, au document « Grafting polymers on surfaces: A new powerful and versatile diazonium salt-based one-step process in aqueous media, V. Mevellec, et al. Chemistry of Materials, 2007, 19(25), 6323 ».

[0067] Pour ce procédé, un réducteur chimique, par exemple l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), l'acide ascorbique, une poudre de fer ou l'hydroquinone, est en général ajouté à la solution de sel d'aryle diazonium.

[0068] Le choix de la combinaison sel d'aryle diazonium/réducteur chimique sera avantageusement effectué en fonction de leurs compatibilités.

[0069] Cette technique étant également bien connue, l'homme du métier saura choisir le solvant adapté. Le solvant utilisé pour ce procédé peut, par exemple, être un solvant organique comme un alcool, par exemple de l'éthanol ou du méthanol, l'acétonitrile ou le diméthylformamide, de préférence l'acétonitrile, mais il peut également s'agir d'un solvant aqueux, de préférence acide.

[0070] Selon ce procédé de réduction chimique de sel d'aryle diazonium, la mise en contact entre la surface métallique et la solution de sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, est effectuée par immersion de la surface dans la solution.

[0071] D'autres procédés pouvant amorcer la réduction de sels d'aryle diazonium peuvent être utilisés afin d'effectuer le greffage de films organiques polymériques, comme par exemple le chauffage, l'éclairement sous rayons ultra-violet, la technique du bail milling ou encore l'ultrasonication.

[0072] Un autre mode de réalisation particulier concerne le greffage spontané d'un film organique polymérique. Selon ce mode de réalisation particulier, la simple mise en contact, soit par immersion soit par pulvérisation, entre la surface métallique et la solution de sel d'aryle diazonium remplace l'application d'un courant cathodique, l'introduction d'un réducteur chimique en solution ou de tout autre composant. Le greffage spontané des sels d'aryle diazonium sur les surfaces est un cas particulier du greffage électrochimique, et ne peut être effectué que pour certains matériaux, qui ont un potentiel de circuit ouvert, i.e. le potentiel adopté spontanément lors d'une immersion seule dans la solution comprenant le(s) sel(s) d'aryle diazonium, suffisamment cathodique dans une solution de sel d'aryle diazonium. En effet, il a été observé que ce greffage spontané se produisait car la surface, qu'elle soit conductrice ou semi-conductrice d'électricité, est, à son potentiel de circuit ouvert, suffisamment réductrice pour réduire spontanément les sels d'aryle diazonium, selon le même mécanisme que celui observé lors de la réduction électrochimique.

[0073] Ainsi, ce mode de réalisation particulier est de préférence appliqué sur une surface métallique comprenant un métal choisi parmi l'acier, le cobalt, le palladium, l'aluminium, le chrome, le titane, le nickel, le fer, le zinc ou le cuivre, de préférence choisi parmi le cobalt, le palladium, l'aluminium, le titane, le nickel, le fer, le zinc ou le cuivre. De préférence, la surface métallique comprend de l'aluminium, du titane ou du fer ou comprend de l'acier, de l'aluminium ou du titane.

[0074] Un autre mode de réalisation particulier concerne le greffage d'un film organique polymérique sur une surface métallique par réduction électro-assistée du sel d'aryle diazonium.

[0075] En général, ce procédé consiste en la mise en contact, notamment par immersion, de la surface avec une solution comprenant au moins un sel d'aryle diazonium dans un solvant organique (par exemple, le diméthylformamide, l'acétate d'éthyle, le diméthylacétide, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane ou des alcools comme l'éthanol ou le méthanol) ou dans un mélange de solvants aqueux et organique, tel qu'un mélange eau/éthanol, dans un rapport volumique allant de 30:70 à 50:50 et de préférence acide (par exemple par addition de HCl ou H₂SO₄ pour un pH compris entre 1 et 2), l'ajout de protons favorisant la croissance du film. Pendant cette mise en contact, la surface conductrice ou semi-conductrice est également mise en contact physique avec un élément en un matériau conducteur de l'électricité présentant un potentiel standard d'oxydo-réduction inférieur au potentiel standard d'oxydo-réduction présenté par cette surface. La mise en contact avec l'élément conducteur modifie le travail de sortie de la surface par un contact ohmique, c'est-à-dire par un contact ayant une très faible résistance de contact. Ce contact ohmique permet l'extraction d'électrons de la surface, provoquant la réduction du sel d'aryle diazonium en radicaux aryle.

[0076] Selon ce mode de réalisation particulier, même les métaux non réducteurs, comme les aciers inoxydables, peuvent conduire au greffage spontané des sels de diazonium.

[0077] Le film organique polymérique greffé par n'importe quelle technique de greffage sur la surface métallique permet ainsi de créer un primaire d'adhérence pour peinture. Le choix du procédé de greffage pourra, par exemple, être effectué selon la surface à recouvrir, et notamment selon la composition métallique.

[0078] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le film organique polymérique est obtenu par un greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, choisi parmi une réduction électrochimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium, une réduction chimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium, un greffage spontané dudit au moins un sel d'aryle diazonium et une réduction électro-assistée dudit au moins un sel d'aryle diazonium.

[0079] Ces procédés de formation de films organiques polymériques par réduction de sel d'aryle diazonium ne sont nullement limitatifs. Tout autre procédé de greffage d'un film organique polymérique à une surface métallique, non décrit dans la présente demande et connu de l'homme du métier, peut également être utilisé dans le cadre de la présente invention afin de créer un primaire d'adhérence pour peinture.

[0080] Le film organique polymérique peut être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire.

[0081] Selon un mode de réalisation particulier, le film organique polymérique est obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul. Le film organique polymérique résultant est un film polyarylène. Selon ce mode de réalisation particulier, le film organique polymérique peut être obtenu par tout procédé connu de l'homme du métier, par exemple par un des procédés décrits ci-dessus. Ainsi, le film organique polymérique peut être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul, ledit greffage étant effectué par un procédé choisi parmi une réduction électrochimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium, une réduction chimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium, un greffage spontané dudit au moins un sel d'aryle diazonium ou une réduction électro-assistée dudit au moins un sel d'aryle diazonium.

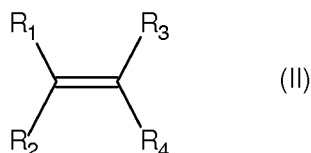
[0082] Selon un autre mode de réalisation particulier, le film organique polymérique est obtenu par greffage d'au moins

un sel d'aryle diazonium en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire. Le film organique polymérique résultant est un film copolymérique.

[0083] Selon ce mode de réalisation particulier, le solvant est de préférence un solvant protique, notamment choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaires tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges. Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le solvant protique peut être utilisé en mélange avec un solvant aprotique étant entendu que le mélange résultant présente les caractéristiques d'un solvant protique.

[0084] Les monomères polymérisables par voie radicalaire correspondent aux monomères susceptibles de polymériser en condition radicalaire après initiation par un amorceur. Dans le cadre de la présente invention, c'est le sel d'aryle diazonium qui sert d'amorceur. Parmi ces monomères, les monomères vinyliques sont particulièrement concernés, notamment les monomères décrits dans la demande de brevet français n° FR 05 02516 ainsi que dans la demande de brevet français FR 2 860 523, délivrée sous le n° FR 03 11491. Les monomères particulièrement concernés sont les monomères solubles en toute proportion dans le solvant considéré. Cependant, les monomères solubles jusqu'à une certaine proportion dans le solvant, i.e. la valeur de leur solubilité dans ce solvant est finie, peuvent également être utilisés pour la présente invention. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, les monomères polymérisables par voie radicalaire sont donc choisis parmi les monomères solubles en toute proportion dans le solvant protique.

[0085] Selon une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, le ou les monomères vinyliques sont choisis parmi les monomères de formule (II) suivante :



dans laquelle les groupes R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome monovalent non métallique tel qu'un atome d'halogène ou un atome d'hydrogène, ou un groupe chimique saturé ou insaturé, tel qu'un groupe alkyle, aryle, un groupe $-COOR_5$ dans lequel R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 , nitrile, carbonyle, amine ou amide.

[0086] Parmi les composés de formule (II) ci-dessus, on peut en particulier citer l'acide acrylique, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate de glycidyle ; le crotononitrile, le pentènenitrile, le crotonate d'éthyle et leurs dérivés ; les acrylamides et notamment les méthacrylamides d'aminoéthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle, les cyanoacrylates, les di-acrylates et di-méthacrylates, les tri-acrylates et tri-méthacrylates, les tétra-acrylates et tétra-méthacrylates (tels que le pentaérythritol tetraméthacrylate), le styrène et ses dérivés, le parachloro-styrène, le pentafluoro-styrène, la N-vinyl pyrrolidone, la 4-vinyl pyridine, la 2-vinyl pyridine, les halogénures de vinyle, d'acryloyle ou de méthacryloyle, le di-vinylbenzène (DVB), et plus généralement les agents réticulants vinylique ou à base d'acrylate, de méthacrylate, et de leurs dérivés. L'acide acrylique et le méthacrylate d'hydroxyéthyle sont particulièrement préférés pour leur bonne solubilité dans les solvants protiques, notamment dans l'eau.

[0087] Parmi les dérivés du crotononitrile, du pentènenitrile et du crotonate d'éthyle, on peut envisager d'autres composés tels que des esters, les acides correspondants ou les acides aminés liés par leur fonction amine, aisément accessibles par de simples réactions chimiques connues de l'homme du métier.

[0088] Selon l'invention, et sauf indication contraire, les conditions normales de pression et de température (CNPT) correspondent à une température de 25°C et à une pression de 1.10^5 Pa.

[0089] La quantité de monomère polymérisable par voie radicalaire présent dans la solution électrolytique peut varier en fonction du souhait de l'expérimentateur. Selon une forme de réalisation avantageuse, cette concentration est comprise entre environ 0,1 M et 5 M.

[0090] Selon ce mode de réalisation particulier mettant en oeuvre une solution d'au moins un sel d'aryle diazonium en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, il est particulièrement avantageux d'avoir au moins un tensioactif dans la solution. L'intérêt du tensioactif réside dans sa capacité à former des micelles dans le solvant qui favorisent la croissance de macroradicaux, en les isolants du milieu extérieur, assurant ensuite la croissance du film. Ainsi, tout type de tensioactif connu de l'homme du métier et adapté au présent procédé pourra être ajouté dans la solution. Un ou plusieurs tensioactifs peuvent être choisis parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs zwitterionique ou encore les tensioactifs non-ioniques. Parmi les tensioactifs préférés selon l'invention on peut citer les tensioactifs anioniques tels que les sulfonates, les ammoniums quaternaires et les tensioactifs non ioniques tels que les polyoxyéthylènes.

[0091] La quantité de tensioactifs éventuellement présente dans la solution est variable, et elle doit notamment être

suffisante pour permettre la formation du film organique copolymérique. La quantité minimum de tensioactif peut être facilement déterminée en échantillonnant des solutions électrolytiques de composition identique mais de concentration variable en tensioactif. De manière générale la concentration en tensioactif est telle que la concentration micellaire critique (CMC) soit atteinte et qu'il puisse y avoir ainsi formation de micelles. La CMC d'un tensioactif peut être déterminée par les méthodes connues de l'homme du métier, par exemple par des mesures de tensions de surface. La concentration en tensioactif au sein de la solution est typiquement au moins égale à la CMC (Concentration Micellaire Critique) et généralement comprise entre 0,5 mM et 5 M environ, de préférence entre 0,1 mM et 150 mM environ. La concentration recommandée en tensioactif est usuellement de 10 mM.

[0092] Selon ce mode de réalisation particulier, le film organique polymérique peut être obtenu par tout procédé connu de l'homme du métier et adapté au présent cas. De préférence, le greffage dudit au moins un sel d'aryle diazonium en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire est effectué par un procédé choisi parmi une réduction électrochimique du sel d'aryle diazonium ou par une réduction chimique du sel d'aryle diazonium, notamment telles que décrites ci-dessus. La mise en contact est ainsi avantageusement effectuée par immersion de la surface métallique dans la solution.

[0093] D'une manière générale, le film organique polymérique greffé, c'est-à-dire soit le film polyarylène soit le film copolymérique, présente l'avantage de ne pas contenir d'ion métallique lourd, comme le chrome hexavalent, sous quelque degré d'oxydation que ce soit. Les sels de diazonium utilisés pour le greffage du film organique polymérique ne sont pas, en outre, des composés toxiques.

[0094] Tout type de peinture adapté pourra être appliqué en revêtement sur la surface métallique. Le type de peinture appliqué sera en général adapté selon la nature du groupement chimique porté par le(s) sel(s) de diazonium.

[0095] De manière illustrative et nullement limitative, il peut s'agir d'une peinture de finition, par exemple de type époxy, par exemple une peinture époxy base aqueuse, ou une peinture de type vinylique, acrylique ou polyuréthane, de préférence en base aqueuse. La peinture peut également être une peinture primaire, c'est-à-dire une sous-couche qui améliore l'adhérence de la peinture de finition. Il s'agit par exemple d'un primaire époxydique. Il peut également s'agir d'un primaire de type vinylique, acrylique ou polyuréthane. Selon une alternative, la peinture primaire est de base aqueuse, par exemple de type époxy P60 (peinture primaire époxydique hydrodiluable à base de chromate de strontium, commercialisée par Mapaero). Selon une autre alternative, la peinture primaire est de base organique, par exemple base cétone comme le type CA7521 (commercialisée par Pittsburgh Plate Glass).

[0096] Ainsi, tous les domaines dans lesquels des revêtements de peinture sont appliqués sont concernés par la présente invention. L'utilisation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, comme primaire d'adhérence pour peinture sur surface métallique peut ainsi par exemple concerner les domaines de l'aéronautique, l'aérospatial, l'automobile, le nucléaire, la construction etc.

[0097] De manière avantageuse, un film organique polymérique greffé peut remplacer des traitements de surface, en particulier ceux habituellement mis en oeuvre pour former un primaire d'adhérence avant peinture, ou bien être utilisé en complément de ceux-ci. Un film organique polymérique greffé, conforme à la présente invention, peut par exemple remplacer ou être utilisé en complément d'une oxydation anodique chromique ou un décapage sulfo-chromique, une conversion chimique avec ou sans chrome, une passivation, ou une étape de réactivation mise en oeuvre après un de ces traitements de surface.

[0098] Les traitements de surface connus jusqu'ici, et mettant en oeuvre des composés minéraux, notamment les traitements de surface à base de chrome hexavalent, nécessitent une application rapide de la peinture, généralement dans les 24h au maximum, après que le traitement de surface ait été effectué, faute de quoi le primaire d'adhérence formé par le traitement n'est plus efficace et une étape de réactivation par un nouveau traitement de surface est nécessaire. En d'autres termes, l'application de la peinture doit se faire dans les 24h qui suivent le traitement de la surface (en stockage non contrôlé) pour conserver une adhérence de la peinture de grade 0. Or, il a été mis en évidence qu'une surface métallique, comprenant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, présente une très bonne adhérence à la peinture, classée au grade 0, que ce soit en voie sèche ou humide, selon la norme NF EN ISO 2409 (Avril 2003), et ce quelque soit le délai d'application de la peinture après greffage du primaire d'adhérence à la surface.

[0099] L'utilisation d'un primaire d'adhérence conforme à l'invention présente donc l'avantage de fournir une surface stable dans le temps, en particulier pendant une durée minimale de 500h. L'application de la peinture peut ainsi se faire au-delà du délai de 24h (en stockage non contrôlé), jusqu'ici recommandé, sans perte de performance de l'adhérence de la peinture. On peut donc aisément stocker des surfaces greffées d'un primaire d'adhérence conforme à l'invention avant d'appliquer la peinture.

[0100] La présente invention présente ainsi l'avantage de supprimer les contraintes de temps habituellement présentes après les traitements de surface appliqués sur des surfaces métalliques, en fournissant une surface stable dans le temps, en particulier pendant une durée minimale de 500h, après greffage du primaire d'adhérence selon l'invention. L'application d'un primaire d'adhérence conforme à l'invention sur une surface métallique ne nécessite pas une application proche, voire immédiate de la peinture et il n'est pas nécessaire de réactiver la surface métallique, aucune

contrainte de temps n'étant présente pour appliquer la peinture après formation du primaire d'adhérence sur la surface métallique.

[0101] Le primaire d'adhérence selon l'invention pourra par exemple être utilisé lors de la fabrication de pièces mécaniques, pour lesquelles des opérations de finition ou de montage doivent être effectuées par le fabricant de la pièce avant l'application de peinture. L'utilisation du primaire d'adhérence selon la présente invention évite les étapes de réactivation, voire de détraitement et retraitement, nécessaires une fois dépassé le délai de quelques heures pour appliquer la peinture après un traitement de surface à l'aide de composés minéraux.

[0102] En outre, il a été mis en évidence qu'une surface greffée d'un primaire d'adhérence selon l'invention, et sur laquelle un revêtement de type peinture a été appliqué, est également résistante à la corrosion sur une longue durée, en particulier sur une durée d'au moins 500h, voire d'au moins 2000h, avec un test au brouillard salin selon la norme NF EN ISO 9227 (Septembre 2012).

[0103] Un objet de l'invention concerne enfin un procédé d'application d'une peinture sur une surface métallique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- traitement de ladite surface métallique par formation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire,
- application de la peinture sur ledit film organique polymérique formé sur la surface métallique.

[0104] Le traitement de la surface métallique par formation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, peut se faire comme précédemment décrit, notamment par tout procédé de greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium décrit ou connu de l'homme du métier.

[0105] Des exemples non limitatifs de réalisation de l'invention sont décrits ci-après.

FIGURES

[0106]

Figure 1 : Spectres infra-rouge des couches polynitrophénylène (PNP) obtenues sur acier inoxydable a) après 20s de chronoampérométrie, b) après 60s de chronoampérométrie.

Figure 2 : Spectres d'échantillons obtenus par analyse XPS a) acier inoxydable non traité (« inox vierge ») et b) acier traité (« inox traité ») en chronoampérométrie (60s) après rinçage ultrasons/DMF.

EXEMPLE 1 : Greffage de films de polynitrophénylène sur surface métallique par différents procédés de réduction de sel d'aryle diazonium.

[0107] Les expériences qui suivent ont été réalisées dans des conditions normales de pression, en utilisant une solution comprenant un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoborate (NBDT), et de l'eau. Le pH de la solution a été ajusté entre 1 et 2 par ajout d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 50% (en volume). Les films formés sont des films de polynitrophénylène (PNP).

[0108] En ce qui concerne la réduction par voie électro-assistée (cf. point b), le sel d'aryle diazonium (NBDT) a été dissous à $8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ dans un mélange de solvant eau/éthanol (50/50 en volume) acide (H_2SO_4 pour un pH compris entre 1 et 2).

[0109] Des surfaces métalliques en acier inoxydable ou en aluminium ont été utilisées.

a) Réduction électrochimique

[0110] Le dispositif électrochimique employé était constitué d'un redresseur de courant et de deux électrodes immergées dans une cellule électrochimique.

[0111] Concernant les électrodes, la cathode est la surface métallique en acier inoxydable et l'anode est une plaque de graphite (graphite S100,500*250*7mm) ou une plaque d'acier inoxydable, de type Z10-CNT-18-11. Un générateur de courant (alimentation stabilisée à découpage secteur 12V-10A/1A, équipé compteur T+j au 1/1000ème AH, Type MX_12-10/DS-1) est utilisé. Les électrodes sont immergées dans la solution précédemment décrite. Une imposition du courant chronoampérométrique avec une différence de potentiel de 1.7 V durant 1 min a été utilisée.

[0112] Une chronoampérométrie de 20s ou de 60s a ainsi été appliquée.

[0113] Afin de s'assurer du caractère covalent du greffage du sel de diazonium sur la surface métallique, les échantillons sont soumis aux ultrasons (US) dans du diméthylformamide (DMF). Cette opération permet également, d'éliminer la

matière précipitée en surface au cours de la synthèse.

[0114] Afin de déterminer l'identité chimique d'un matériau, les échantillons sont analysés par spectroscopie IR couplée à la technique d'ATR (« attenuated total reflectance »).

[0115] Certains échantillons ont également été analysés par spectrométrie des photoélectrons X (XPS).

[0116] Le tableau 1 présente les principales bandes d'absorption IR d'un film de polynitrophénylène (PNP).

Tableau 1 : Attribution des bandes d'absorption IR d'un film de polynitrophénylène (PNP) synthétisé par électroinitiation.

Nombre d'onde en cm^{-1}	Vibrations	Attributions
1600	$\nu\text{C}=\text{C}$	cycle aromatique ($\Phi\text{-NO}_2$)
1530	$\nu\text{as NO}_2$	groupement nitro ($\Phi\text{-NO}_2$)
1350	$\nu\text{s NO}_2$	groupement nitro ($\Phi\text{-NO}_2$)

[0117] Les figures 1 et 2 donnent les résultats des analyses IR et XPS obtenus sur le film de polynitrophénylène synthétisé par réduction électrochimique du NBDT.

[0118] Les résultats obtenus sont satisfaisants comme le montre la figure 1. En effet, on retrouve les trois bandes d'absorption caractéristiques du polynitrophénylène identifiées dans le tableau 1, montrant ainsi que le greffage a bien eu lieu. La bande à 1350cm^{-1} est la plus intense (bande la plus caractéristique des groupements nitro).

[0119] Après 20s de chronoampérométrie, l'épaisseur du film de PNP formé était de 5-10nm. Après 60s, elle était de 25-35 nm.

[0120] Ainsi, la surface métallique, avec analyse par spectrométrie infrarouge, a mis évidence des intensités des bandes IR caractéristiques du polynitrophénylène de 3 à 5 fois plus importantes après 60s de chronoampérométrie qu'après 20s de chronoampérométrie.

b) Réduction électro-assistée

[0121] Un protocole à anode sacrificielle comme décrit dans la littérature, et notamment dans le document Mesnage et al. «Grafting polyphenyl-like films on metallic surfaces using galvanic anodes», RSC Adv., 2013, 3, 13901-13906, a été mis en place pour la réduction de sel de diazonium par voie électro-assistée.

[0122] La solution est portée à 60°C . La surface en acier inoxydable 316 L a été mise en contact ohmique avec une pièce de zinc ou de zirconium (anode) et immergée dans la solution durant 1 h. Après greffage, la surface a été séparée de l'élément conducteur, puis rincée successivement à l'eau, à l'éthanol, à l'acétone et au diméthylformamide sous ultrasons (5 minutes) et séché avec un flux d'azote.

[0123] Des analyses des différents échantillons ont été effectuées par spectrométrie IR et/ou par mesure d'angle de contact AC (goutte d'eau de $2\mu\text{L}$ déposée sur la surface), sachant que les angles de contact des lames d'acier inoxydable vierges (c'est-à-dire avant greffage) étaient de 55° , et/ou par mesure d'épaisseur.

[0124] Les différents paramètres testés ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : greffage de films de polynitrophénylène par assistance galvanique

Expériences		1	2	3
Solvant	ACN	X	X	
	EtOH/H ₂ O			X
anode				
	Zn		X	X
	Zr	X		
Caractérisation	IR	5,33%	9,8 %	1,3 %
	AC	54°	52°	-
	épaisseur	40 nm*	76 nm	25 nm*
*Valeurs estimées				

[0125] Le tableau 2 montre que le procédé par réduction électro-assistée peut être mis en oeuvre avec une grande diversité de combinaisons de paramètres opératoires. Il est très performant, notamment lorsque le sel d'aryldiazonium est dissous dans de l'acétonitrile. Toutefois, il peut également très bien fonctionner avec un mélange de solvants aqueux et organique tel qu'un mélange eau/éthanol 50:50 (en volume), notamment acidifié.

[0126] En outre, la valeur de l'angle de contact caractéristique d'un film de PNP traduit une certaine homogénéité du revêtement.

c) Réduction spontanée

[0127] L'aluminium se montre très réactif vis-à-vis du sel d'aryle diazonium (NBDT) et permet le greffage spontané d'un film.

[0128] Deux solutions (1) et (2) comprenant le sel d'aryle diazonium ont été préparées respectivement à partir de solutions d'acide H_2SO_4 à 0,5 mol/L et 2 mol/L.

[0129] Les solutions ont ensuite été pulvérisées sur différentes surfaces en aluminium.

[0130] Trois types d'aluminium ont ainsi été testés : Al2024T3, Al 5086 et Al 6061.

[0131] Des analyses des différents échantillons ont été effectuées par spectrométrie IR. Les résultats sont présentés dans le tableau 3. L'analyse se porte sur la bande de longueur d'onde de 1348 cm^{-1} , la plus caractéristique du NO_2 , ainsi que sur celle de longueur d'onde de 1525 cm^{-1} (cf. tableau 1).

Tableau 3 : Analyse infra-rouge (IR) du film de polynitrophénylène sur différents types d'aluminium par réduction spontanée.

	Type d'aluminium	Solution (1)		Solution (2)	
		1348 cm^{-1}	1525 cm^{-1}	1348 cm^{-1}	1525 cm^{-1}
Transmittance (Intensité des pics en %)	2024T3	3,5	2,73	5,07	3,62
		3,39	2,77	4,44	3,61
		3,68	2,9	3,15	2,65
		6,71	2,06	3,28	2,77
	5086	2,48	1,87	8,42	6,86
		1,20	1,07	8,03	6,51
	6061	4,48	3,66	5,55	4,47
		6,71	5,61	6,41	5,26
		5,47	4,6	3,18	2,66

[0132] L'intensité des bandes IR traduit, en première approximation l'épaisseur des revêtements greffés. Les résultats du tableau 3 montrent ainsi que le mode spontané conduit à des films greffés relativement épais (environ 40-50 nm), notamment pour la solution (2), en surface des différents types d'aluminium.

EXEMPLE 2 : Essais d'application de peinture sur des films de polynitrophénylène obtenus sur différentes surfaces métalliques par réduction électrochimique de sel d'aryle diazonium.

[0133] Le contrôle de l'adhérence a été réalisé dans ces essais par sectionnement (quadrillage), combiné à un test d'arrachement à l'adhésif selon la norme de référence NF EN ISO 2409 (Avril 2003). L'échelle va du grade 0 (aucun arrachement constaté) au grade 5 (plus de 65 % du revêtement est arraché). La norme aéronautique impose par exemple le grade 0 aux matériaux utilisés dans ce domaine.

[0134] Des essais au brouillard salin ont également été effectués. Les essais au brouillard salin sont particulièrement utiles pour détecter les discontinuités, du type pores ou autres défauts, de certains revêtements métalliques, organiques, d'oxydes anodiques ou de couches de conversion. Cette méthode permet également de vérifier une tenue en corrosion de la surface. L'essai au brouillard salin neutre, selon la norme de référence NF EN ISO 9227 (Septembre 2012), est une méthode selon laquelle une solution de chlorure de sodium à 5%, dans une gamme de pH de 6.5 à 7.2, est pulvérisée sur la surface testée dans un environnement contrôlée.

[0135] Une surface métallique traitée avant peinture par un procédé d'oxydation anodique chromique non colmaté

permet d'obtenir une bonne tenue à la corrosion, en particulier une durée d'exposition sans décollement ni corrosion supérieure à 2000h.

[0136] Cependant, pour obtenir ces performances, il est nécessaire d'appliquer la peinture sous un délai de 24h après un procédé d'oxydation anodique chromique non colmaté. Au-delà, les pores formés à la surface "se ferment" dans le temps, ce qui diminue les performances d'adhérence peinture. Une étape de réactivation de la surface doit alors être effectuée. Généralement, passé un délai de 168h, un dégraissage et un retraitement de la surface, par exemple par un autre procédé d'oxydation anodique chromique non colmaté, sont obligatoires.

[0137] Un essai a montré qu'un primaire d'adhérence (film polyarylène) conforme à l'invention permet d'avoir une adhérence de grade 0 de la peinture à la surface métallique en aluminium brut, c'est-à-dire ayant simplement été dégraissée, greffée d'un primaire d'adhérence, 500h au moins après formation du primaire d'adhérence sur la surface métallique.

[0138] Six essais de revêtement d'une peinture époxy à base aqueuse (P60, peinture primaire époxydique hydrodiluable à base de chromate de strontium) et d'une peinture de finition époxy (F70, peinture époxydique hydrodiluable satinée) ont été effectués sur trois types de surfaces métalliques différentes ayant été recouvertes de films primaires d'adhérence obtenus par greffage de polynitrophénylène après réduction électrochimique du NBDT.

[0139] Trois surfaces métalliques ont ainsi été testées : une surface en aluminium 2024 (alliage d'aluminium comprenant de l'aluminium, environ 4,5% de cuivre, 1,5% de magnésium et 0,5% de manganèse), une surface en titane TA6V (alliage de titane comprenant du titane, 6% aluminium et 4% de vanadium) et une surface en acier inoxydable.

[0140] L'essai a porté sur différents états des surfaces greffées du primaire d'adhérence selon l'invention, tels que de l'aluminium brut (« aucun » traitement), de l'aluminium avec conversion chimique avec chrome VI (conversion utilisant de l'alodine 1200) et sans chrome VI, du titane brut et du titane avec anodisation sulfurique (OAT) et de l'acier inoxydable avec passivation à base de bichromate de potassium. Des surfaces greffées d'un film organique polymérique ont ainsi également subi, en plus du greffage d'un film PNP conforme à l'invention, des traitements connus à base de chrome hexavalent (conversion chimique avec alodine 1200, passivation) et des traitements alternatifs connus sans chrome hexavalent (OAT, conversion chimique sans chrome hexavalent).

[0141] Chaque essai a été apprécié selon l'aspect de la surface après greffage du primaire d'adhérence selon l'invention et avant application de la peinture, l'adhérence de la peinture à sec (effectué sur échantillon sec), l'adhérence de la peinture par voie humide (effectué sur échantillon humide) et la tenue en brouillard salin (notamment indicatif de la corrosion).

[0142] Les résultats, après peinture, sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractérisation de surfaces peintes, ayant subi ou non un traitement de surface préalable, et ayant été greffées d'un film PNP conforme à l'invention.

Caractérisation	Aluminium brut 2024	Aluminium brut 2024	Aluminium brut 2024	Titane TA6V	Titane TA6V	Acier Inox
Traitement de la surface	Conversion avec chrome VI	aucun	Conversion sans chrome VI	aucun	OAT	passivation
Aspect surface après greffage du primaire d'adhérence	-	jaune	Incolore mat	Jaune mat	Incolore mat	Jaune
Adhérence peinture à sec	Grade 0	Grade 0	Grade 0	Grade 0	Grade 0	Grade 0
Adhérence humide	Grade 0	Grade 0	Grade 0	Non déterminé	Non déterminé	Non déterminé
Tenue en brouillard salin	>2000 H	>2000h	>500h	Non déterminé	Non déterminé	>2000 H

[0143] Les résultats du tableau 4 montrent que les surfaces, ayant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par greffage de sels d'aryle diazonium, et n'ayant pas subi d'autre traitement, présentent une résistance à la corrosion supérieure à 500h, voire à 2000h.

[0144] En outre, en terme d'adhérence, les essais sans traitement préalable avec ou sans chrome ont produit des surfaces caractérisées par un grade 0, selon la norme NF EN ISO 2409 (Avril 2003). Un primaire d'adhésion conforme à l'invention permet ainsi d'obtenir des performances d'adhérence équivalentes, voire meilleures, par rapport aux per-

formances obtenues avec un traitement de surface connu supplémentaire.

[0145] Les films organiques polymériques, en l'occurrence un film de polynitrophénylène dans ces essais, obtenus par greffage de sel d'aryle diazonium, permettent donc de former un primaire d'adhérence sur les surfaces métalliques pouvant ainsi remplacer, de façon simple, les traitements de surface au chrome hexavalent, ou les traitements de surface alternatifs déjà connus de l'homme du métier.

[0146] Les essais décrits mettent par exemple en évidence qu'un film organique polymérique greffé peut remplacer en tant que promoteur d'adhérence une conversion avec ou sans chrome, notamment sur aluminium, une anodisation sulfurique (OAT), notamment sur titane, une passivation à base de bichromate de potassium, notamment sur de l'acier inoxydable, ou une étape de réactivation mise en place après un de ces traitements.

[0147] Un essai a été effectué après application de peinture (P60 et F70) sur une surface métallique en aluminium 2024, greffée d'un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par greffage de sels d'aryle diazonium (NBDT), et n'ayant pas subi d'oxydation anodique non colmaté.

[0148] Après plus de 2000h d'exposition, il n'apparaît aucun décollement, aucune apparition de cloques autour de la rayure.

[0149] A titre indicatif, les exigences aéronautiques pour les traitements d'oxydation anodique non colmaté avec peinture sont de 1000 h à 3000h d'exposition sans corrosion, sans cloque et sans pelage du revêtement organique de peinture au-delà de 1.25 mm de chaque côté des rayures.

EXEMPLE 3 : Greffage de films de polynitrophénylène sur aluminium par réduction électrochimique et application de peinture sur les films de polynitrophénylène obtenus.

[0150] Le dispositif électrochimique employé était constitué d'un redresseur de courant et de deux électrodes immergées dans une cellule électrochimique.

[0151] Concernant les électrodes, la cathode est une surface métallique en aluminium 2024 usinée de 125 mm x 80 mm, préalablement dégraissée au bicarbonate de soude ou par jet d'acétone puis rincée à l'eau, et l'anode est une plaque de graphite (130mmx120mm) dont la dimension doit être supérieure à la surface à recouvrir. Un générateur de courant (alimentation stabilisée à découpage secteur 12V-10A/1A, équipé compteur T+j au 1/1000ème AH, Type MX_12-10/DS-1) est utilisé. Les électrodes ont été immergées à température ambiante dans une solution comprenant un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoborate ou tétrafluoroborate de 4-nitrophényl-diazonium (NBDT), et de l'eau et de l'acide sulfurique H_2SO_4 à 50% (volumique) ajouté de manière à ajuster la concentration en H_2SO_4 souhaitée. Après rinçage, la surface a été séchée par air comprimé.

[0152] Les différents paramètres concernant les solvants utilisés pour la préparation de la surface avant greffage, la concentration en nitrobenzène diazonium tétrafluoborate ([NBD]), en acide sulfurique ($[H_2SO_4]$), la tension appliquée, l'intensité finale, la durée de traitement et le solvant utilisé pour le rinçage après traitement sont détaillés dans le tableau 5.

[0153] Après 48h, la surface a été mise en peinture avec une couche de primaire P60 (peinture primaire époxydique hydrodiluable à base de chromate de strontium, commercialisée par Mapaero). Après application de la couche de primaire P60, celle-ci est désolvantée pendant 10 min à température ambiante puis polymérisée à 60°C durant 15 min. Une couche de finition F70 (peinture époxydique hydrodiluable satinée, commercialisée par Mapaero) est ensuite appliquée directement et celle-ci est également polymérisée (80 °C, 60 min).

[0154] Pour la comparaison, une surface en aluminium 2024 préalablement dégraissée au bicarbonate de soude a été directement mise en peinture sans greffage de sels d'aryle diazonium (essai numéro 9 dans le tableau 5).

[0155] Toutes les synthèses conduisent à des revêtements visibles à l'oeil nu (épaisseur d'environ 30 à 50 nm).

[0156] Des tests d'adhésion ont été effectués entre 24h et 72h après la mise en peinture selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide.

[0157] Pour les tests d'adhérence sèche, l'échantillon est quadrillé manuellement avec un outil normé comportant six griffes métalliques espacées d'1 mm. Si on obtient le grade G0, un scotch normé est alors appliqué avec un rouleau puis arraché manuellement et le grade de nouveau observé.

[0158] Pour les tests d'adhérence humide, les échantillons ont été immergés durant 14 jours dans une eau déminéralisée (Température 23° +/-2°C, conductivité inférieure à 20µS/cm, pH compris entre 5 et 7). A la suite de cette immersion, les échantillons ont été séchés à l'air libre durant 24h, pour ensuite subir un essai de quadrillage tel que décrit pour le test d'adhérence sèche (6x 6 espacée de 1mm).

[0159] Les résultats des tests d'adhésion effectués selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide sont présentés dans le tableau 5.

[0160] Des tests de brouillard salin selon la norme ISO 9227 ont également été effectués entre 24h et 72h après la mise en peinture. Des rayures en forme de croix ont ainsi été effectuées manuellement à travers la peinture sur les échantillons à tester. Celles-ci ont ensuite été placées dans une enceinte climatique avec un angle d'inclinaison d'environ 20° par rapport à l'horizontale. Une solution de chlorure de sodium à 5%, dans une gamme de pH de 6.5 à 7.2, est pulvérisée sur la surface testée dans un environnement contrôlé. L'apparition de bulles ou de décollement de peinture

EP 3 077 127 B1

en fonction du temps d'immersion dans l'enceinte est alors observée.

[0161] Les résultats des tests au brouillard salin effectués sur certains échantillons selon la norme ISO 9227, comme décrit à l'exemple 2, sont également présentés dans le tableau 5.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 5

	Paramètres						Tests de caractérisation			
Essai	[NBD] (mM)	[H ₂ SO ₄] (M)	Tension	Intensité finale (A)	Temps (min)	Préparation de surface	Rinçage	Adhérence sèche	Adhérence humide	Brouillard Salin
1	5	0.1	2.5V	0.05	2	Bicarbonate	Eau	G0	G0	/
2	5	0.1	2.5V	0.05	6	Bicarbonate	Acétone	G0	G0	/
3	3.7	1	2.2V	0.115	2	Acétone	Acétone	G0	G0	>2000h
4	5	1	2 V	0.1	2	Acétone	Acétone	G0	G0	/
5	10	1	2 V	0.1	2	Acétone	Acétone	G0	G0	/
6	1	2	2 V	0.1	2	Acétone	Acétone	G0	G0	/
7	5	2	2 V	0.1	2	Acétone	Acétone	G0	G0	/
8	10	2	2V	0.1	2	Bicarbonate	Acétone	G0	G0	/
9	Sans traitement					Bicarbonate		G0	G0	1392h

[0162] Comme visible au tableau 5, les adhésions sèche et humide des surfaces en aluminium 2024, ayant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par réduction électrochimique de sels d'aryle diazonium, sont maximales (grade 0), comme pour l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention (essai n°9).

[0163] Par ailleurs, la tenue au brouillard salin est supérieure à 2000h pour les échantillons selon l'invention, i.e. les échantillons ayant un primaire d'adhérence, ce qui est supérieur aux exigences de la norme ISO 9227. En revanche, la tenue au brouillard salin de l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention (essai n°9) n'est que de 1392h, ce qui est inférieur aux exigences de la norme ISO 9227.

EXEMPLE 4 : Greffage de films de polynitrophénylène sur aluminium par réduction spontanée (immersion chimique) et application de peinture sur les films de polynitrophénylène obtenus.

[0164] Après dégraissage d'une surface en aluminium 2024 (usinée) (125 mm x 80 mn), la surface en aluminium est immergée à température ambiante (+/-20°C) dans une solution constituée d'un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ou tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium (NBDT), d'eau, et d'acide sulfurique H₂SO₄ à 50% (volumique) ajouté de manière à ajuster la concentration en H₂SO₄ souhaitée. Un greffage spontané s'effectue sur la surface d'aluminium 2024 grâce à la différence de potentiel électrochimique entre la surface et le sel de diazonium. Après rinçage, la surface a été séchée par air comprimé.

[0165] Les différents paramètres concernant les solvants utilisés pour la préparation de la surface avant greffage, la concentration en nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ([NBD]), en acide sulfurique ([H₂SO₄]), la durée de traitement et le solvant utilisé pour le rinçage après traitement sont détaillés dans le tableau 6.

[0166] Après 48h, la surface a été mise en peinture avec une couche de primaire P60. Après application de la couche de primaire P60, celle-ci est désolvantée pendant 10 min à température ambiante puis polymérisée à 60°C durant 15 min. Une couche de finition F70 est ensuite appliquée directement et celle-ci est également polymérisée (80 °C, 60 min).

[0167] Pour la comparaison, une surface en aluminium 2024 préalablement dégraissée au bicarbonate de soude a été directement mise en peinture sans greffage de sels d'aryle diazonium (essai numéro 9 dans le tableau 6).

[0168] Toutes les synthèses conduisent à des revêtements visibles à l'oeil nu (épaisseur d'environ 30 à 50 nm).

[0169] Des tests d'adhésion selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide et des tests au brouillard salin selon la norme ISO 9227 ont été effectués entre 24h et 72h après la mise en peinture comme décrit à l'exemple 3. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6

Essai	Paramètres					Tests de caractérisation		
	[NBD] mM	[H ₂ SO ₄]	Temps (min)	Préparation de surface	Rinçage	Adhérence sèche	Adhérence humide	Brouillard Salin
11	3.7	1	1	Acétone	Acétone	G0	G0	3816h
12	3.7	1	2	Acétone	Acétone	G0	G0	3816h
13	3.7	1	2	Acétone	Eau	G0	G0	3288h
14	3.7	1	2	Bicarbonate	Acétone	G0	G0	/
15	3.7	2	2	Acétone	Acétone	G0	G0	/
9	Sans traitement			Bicarbonate		G0	G0	1392h

[0170] Comme visible au tableau 6, les adhésions sèche et humide des surfaces en aluminium 2024, ayant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par réduction spontanée de sels d'aryle diazonium (immersion chimique), sont maximales (grade 0), comme pour l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention (essai n°9).

[0171] Par ailleurs, la tenue au brouillard salin est bien supérieure à 2000h pour les échantillons selon l'invention, i.e. les échantillons ayant un primaire d'adhérence, ce qui est largement supérieur aux exigences de la norme ISO 9227. En revanche, la tenue au brouillard salin de l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention (essai n°9) n'est que de 1392h, ce qui est inférieur aux exigences de la norme ISO 9227.

[0172] Enfin, il a été vérifié que le délai d'attente entre le greffage de sels d'aryle diazonium et la mise en peinture ne modifiait pas les résultats concernant l'adhérence humide et l'adhérence sèche.

[0173] Ainsi, une solution comprenant un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (10 mM NBDT) a été préparée à partir d'une solution d'acide H₂SO₄ à 50% (volumique) (1M).

[0174] Après dégraissage à l'acétone et rinçage à l'eau, des surfaces métalliques en aluminium 2024 de 125 mm x 80 mm ont été immergées à température ambiante (+/-20°C) dans une solution de sel d'aryle diazonium telle que précédemment décrite. Un greffage spontané s'effectue ainsi sur la surface en aluminium 2024 grâce à la différence de potentiel électrochimique entre la surface et le sel de diazonium.

[0175] Environ 2 min après, les surfaces ont été rincées à l'eau, puis à l'acétone, puis de nouveau à l'eau afin de stopper la réaction, puis ont été séchées par air comprimé.

[0176] Les surfaces ont ensuite été mises en peinture de la même façon que décrit précédemment, après différents délais d'attente. Ainsi, une surface A a été mise en peinture 24h après le greffage spontané de sel d'aryle diazonium. Une surface B a été mise en peinture 30 jours après le greffage spontané de sel d'aryle diazonium.

[0177] Un test d'adhésion tel que décrit à l'exemple 3 a été effectué 24h après les mises en peinture selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide.

[0178] L'adhérence sèche et l'adhérence humide des surfaces A et B sont de grade G0 selon la norme ISO 2409, ce qui démontre que la surface ayant reçu un primaire d'adhérence selon l'invention est stable dans le temps et conserve ses performances adhésives. Il n'y a donc plus de contrainte d'application rapide de la peinture comme avec les procédés alternatifs connus.

[0179] Ce résultat est extrapolable aux autres types de surfaces métalliques, quelque soit la méthode de greffage de sel d'aryle diazonium, la surface obtenue étant structurellement la même dans tous les cas, c'est-à-dire une surface de film organique polymérique.

EXEMPLE 5 : Greffage de films de polynitrophénylène sur acier inoxydable par réduction électrochimique et application de peinture sur les films de polynitrophénylène obtenus.

[0180] Le dispositif électrochimique employé était constitué d'un redresseur de courant et de deux électrodes immergées dans une cellule électrochimique.

[0181] Concernant les électrodes, la cathode est une surface métallique en acier inoxydable Z10CNT 18-11 de 150 mm x 80 mm préalablement dégraissée au bicarbonate de soude puis rincée à l'eau et l'anode est une plaque de graphite (130mmx120mm) dont la dimension doit être supérieure à la surface à recouvrir. Un générateur de courant (alimentation stabilisée à découpage secteur 12V-10A/1A, équipé compteur T+j au 1/1000ème AH, Type MX_12-10/DS-1) est utilisé. Les électrodes ont été immergées à 20°C dans une solution comprenant un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoborate (3,7 mM NBDT), et de l'eau et de l'acide sulfurique H₂SO₄ à 50% (volumique) ajouté de manière à ajuster la concentration en H₂SO₄ souhaitée. Après rinçage, la surface a été séchée par air comprimé.

[0182] Les différents paramètres concernant les solvants utilisés pour la préparation de la surface avant greffage, la concentration en nitrobenzène diazonium tétrafluoborate ([NBD]), en acide sulfurique ([H₂SO₄]), la tension appliquée, l'intensité finale, la durée de traitement et le solvant utilisé pour le rinçage après traitement sont détaillés dans le tableau 7.

[0183] Après 48h, la surface a été mise en peinture avec une couche de primaire P60. Après application de la couche de primaire P60, celle-ci est désolvantée pendant 10 min à température ambiante puis polymérisée à 60°C durant 15 min. Une couche de finition F70 est ensuite appliquée directement et celle-ci est également polymérisée (80 °C, 60 min).

[0184] Pour la comparaison, une surface en acier inoxydable Z10CNT 18-11 préalablement dégraissée au bicarbonate de soude a été directement mise en peinture sans greffage de sels d'aryle diazonium (essai numéro 39 dans le tableau 7).

[0185] Toutes les synthèses conduisent à des revêtements visibles à l'oeil nu (épaisseur d'environ 30 à 50 nm).

[0186] Des tests d'adhésion selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide et des tests au brouillard salin selon la norme ISO 9227 ont été effectués entre 24h et 72h après la mise en peinture comme décrit à l'exemple 3. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7

Essai	Paramètres					Tests de caractérisation		
	État de surface	[H ₂ SO ₄] (M)	Tension	Intensité finale	Temps (min)	Rinçage	Adhérence sèche	Adhérence humide
31	Laminé	1	2.5	0.164	2	Eau	G0	G0
32	Laminé	1	2.4 / 1.7	0.174/0.0 24	2	Acétone	G0	G0
33	Laminé	1	1.7	0.011	5	Acétone	G0	G0
34	Laminé	1	1.4	0.02	10	Acétone	G0	G0
35	Usiné	2	1.4	0.02	2	Acétone	G0	G0
39	Laminé	sans traitement					G0	G1

[0187] Comme visible au tableau 7, les adhésions sèche et humide des surfaces en acier inoxydable Z10CNT 18-11, ayant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par réduction électrochimique de sels d'aryle diazonium, sont maximales (grade 0), alors que l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention ne présente qu'une adhésion humide de grade G1 (essai n°39).

[0188] Par ailleurs, la tenue au brouillard salin est supérieure à 2000h pour les échantillons selon l'invention, i.e. les échantillons ayant un primaire d'adhérence, ce qui est supérieur aux exigences de la norme ISO 9227.

EXEMPLE 6 : Greffage de films de polynitrophénylène sur acier inoxydable par réduction spontanée (immersion chimique) et application de peinture sur les films de polynitrophénylène obtenus.

[0189] Après dégraissage d'une surface en acier inoxydable Z10CNT 18-11 de 150 mm x 80 mm (laminée), la surface en acier inoxydable est immergée à température ambiante (+/-20°C) dans une solution constituée d'un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ou tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium (NBDT), d'eau, et d'acide chlorhydrique HCl à 37% (massique) ajouté de manière à ajuster la concentration en HCl souhaitée. Un greffage spontané s'effectue sur la surface en acier inoxydable grâce à la différence de potentiel électrochimique entre la surface et le sel de diazonium. Après rinçage, la surface a été séchée par air comprimé.

[0190] Les différents paramètres concernant le solvant utilisé pour la préparation de la surface avant greffage, la concentration en nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ([NBD]), en acide chlorhydrique ([HCl]), la durée de traitement et le solvant utilisé pour le rinçage après traitement sont détaillés dans le tableau 8.

[0191] Après 48h, la surface a été mise en peinture avec une couche de primaire P60. Après application de la couche de primaire P60, celle-ci est désolvantée pendant 10 min à température ambiante puis polymérisée à 60°C durant 15 min. Une couche de finition F70 est ensuite appliquée directement et celle-ci est également polymérisée (80 °C, 60 min).

[0192] Pour la comparaison une surface en acier inoxydable préalablement dégraissée au bicarbonate de soude a été directement mise en peinture sans greffage de sels d'aryle diazonium (essai numéro 39 dans le tableau 8).

[0193] Toutes les synthèses conduisent à des revêtements visibles à l'oeil nu (épaisseur d'environ 30 à 50 nm).

[0194] Des tests d'adhésion selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide ont été effectués entre 24h et 72h après la mise en peinture comme décrit à l'exemple 3. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8

Essai	Paramètres					Tests de caractérisation	
	[NBD] (mM)	[HCl] (M)	Temps (min)	Préparation de surface	Rinçage	Adhérence sèche	Adhérence humide
40	3.7	2	2 min	Bicarbonate	Acétone	G0	G0
41	5	2	2 min	Bicarbonate	Acétone	G0	G0
42	10	2	2 min	Bicarbonate	Acétone	G0	G0
39	sans traitement			Bicarbonate		G0	G1

[0195] Comme visible au tableau 8, les adhésions sèche et humide des surfaces en acier inoxydable Z10CNT 18-11, ayant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par réduction spontanée de sels d'aryle diazonium (immersion chimique), sont maximales (grade 0), alors que l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention ne présente qu'une adhésion humide de grade G1 (essai n°39).

EXEMPLE 7 : Greffage de films de polynitrophénylène sur titane par réduction électrochimique et application de peinture sur les films de polynitrophénylène obtenus.

[0196] Le dispositif électrochimique employé était constitué d'un redresseur de courant et de deux électrodes immergées dans une cellule électrochimique.

[0197] Concernant les électrodes, la cathode est une surface métallique laminée en titane TA6V de 100 mm x 45 mm préalablement dégraissée au bicarbonate de soude ou par jet d'acétone puis rincée à l'eau et l'anode est une plaque de graphite (130mmx120mm) dont la dimension doit être supérieure à la surface à recouvrir. Un générateur de courant (alimentation stabilisée à découpage secteur 12V-10A/1A, équipé compteur T+j au 1/1000ème AH, Type MX_12-10/DS-1) est utilisé. Les électrodes ont été immergées à température ambiante dans une solution comprenant un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (NBDT), et de l'eau et de l'acide sulfurique H₂SO₄ à 50% (volumique) ajouté de manière à ajuster la concentration en H₂SO₄ souhaitée. La durée de traitement a été de 2

minutes. Après rinçage, la surface a été séchée par air comprimé.

[0198] Les différents paramètres concernant les solvants utilisés pour la préparation de la surface avant greffage, la concentration en nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ([NBD]), en acide sulfurique (H_2SO_4), la tension appliquée et l'intensité finale sont détaillés dans le tableau 7.

[0199] Après 48h, la surface a été mise en peinture avec une couche de primaire P60. Après application de la couche de primaire P60, celle-ci est désolvantée pendant 10 min à température ambiante puis polymérisée à 60°C durant 15 min. Une couche de finition F70 est ensuite appliquée directement et celle-ci est également polymérisée (80 °C, 60 min).

[0200] Pour la comparaison une surface laminée en titane TA6V préalablement dégraissée à l'acétone a été directement mise en peinture sans greffage de sels d'aryle diazonium (essai numéro 48 dans le tableau 7).

[0201] Toutes les synthèses conduisent à des revêtements visibles à l'oeil nu (épaisseur d'environ 30 à 50 nm).

[0202] Des tests d'adhésion selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide ont été effectués entre 24h et 72h après la mise en peinture comme décrit à l'exemple 3. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9

Essai	Paramètres						Tests de caractérisation	
	État de surface	[NBD] (mM)	[H_2SO_4] (M)	Tension appliqué	Intensité finale	Préparation de surface	Adhérence sèche	Adhérence humide
44	Laminé	10 mM	0.5M	2 V	0.012 A	Acétone	G0	G0
45	Laminé	1 mM	2 M	2,7 V	0.13 A	Bicarbonate	G0	G0
46	Laminé	10 mM	2 M	2,7 V	0.13 A	Bicarbonate	G0	G0
47	Laminé	3.7 mM	1 M	2,5 V	0.013 A	Acétone	G0	G0
48	Laminé	sans traitement				Acétone	G1	G5

[0203] Comme visible au tableau 9, les adhésions sèche et humide des surfaces en titane TA6V, ayant un primaire d'adhérence conforme à l'invention, c'est à dire un film de polynitrophénylène formé par réduction électrochimique de sels d'aryle diazonium, sont maximales (grade 0), alors que l'échantillon de référence n'ayant reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention ne présente qu'une adhésion sèche de grade G1 (essai n°39) et une adhésion humide de grade G5.

EXEMPLE 8 : Greffage de films de polynitrophénylène sur aluminium par réduction spontanée (pulvérisation) et application de peinture sur les films de polynitrophénylène obtenus.

[0204] Une solution comprenant un sel d'aryle diazonium commercial, du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (10 mM NBDT) a été préparée à partir d'une solution d'acide H_2SO_4 à 50% (volumique) (1M).

[0205] Après dégraissage au bicarbonate de soude et rinçage à l'eau, une surface métallique en aluminium 2024 de 125 mm x 80 mm a été pulvérisée de la solution de sel d'aryle diazonium à température ambiante.

[0206] Environ 2 min après le début de la pulvérisation, la surface a été rincée à l'eau, puis à l'acétone, puis de nouveau à l'eau afin de stopper la réaction. La surface a ensuite été séchée par air comprimé.

Application de peinture P60

[0207] Après 48h, la surface a été mise en peinture par application d'environ 15 à 25 μm d'une peinture primaire P60 (peinture primaire époxydique hydrodiluable à base de chromate de strontium). La surface a ensuite été désolvantée pendant 10 min à température ambiante puis polymérisée à 60°C durant 15 min. Une peinture de finition F70 (15 à 30 μm) est ensuite directement appliquée sur la surface et celle-ci est également polymérisée (80°C et 60min).

[0208] Un test d'adhésion tel que décrit à l'exemple 3 a été effectué 24h après la mise en peinture selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide.

[0209] L'adhérence sèche et l'adhérence humide sont de grade G0 selon la norme ISO 2409.

Application de peinture à base cétonne CA 7521

[0210] La peinture primaire à base cétonne CA7521 (commercialisée par Pittsburgh Plate Glass) est une peinture primaire époxy base organique sans chrome VI ayant une propriété inhibitrice de corrosion. C'est une peinture composée

de trois phases (Base/Activateur/Diluant), qui possède une faible teneur en composés organiques volatils (< 350g/L).

[0211] Environ 35 µm de peinture époxy à base cétone (PPG CA7521) a été appliqué sur la surface métallique. La surface a ensuite été séchée 30 min à l'air et 1h à 60 °C.

[0212] Un test d'adhésion a été effectué 24h après la mise en peinture selon la norme ISO 2409 en adhérence sèche et humide.

[0213] Le test d'adhérence a été effectué comme décrit à l'exemple 3.

[0214] Pour les tests d'adhérence humide, les échantillons ont été immergés durant 2 jours dans une eau déminéralisée (Température 23° +/-2°C, conductivité inférieure à 20µS/cm, pH compris entre 5 et 7). A la suite de cette immersion, les échantillons ont été séchés à l'air libre durant 24h, pour ensuite subir un essai de quadrillage (6x6 espacée de 1mm).

[0215] L'adhérence sèche et l'adhérence humide sont de grade G0 selon la norme ISO 2409. Par ailleurs, aucune bulle n'a été observée sur la surface après 2 jours d'immersion dans l'eau pour le test d'adhérence humide.

[0216] En comparaison, un échantillon a été préparé de la même façon que décrit précédemment mais n'a reçu aucun primaire d'adhérence selon l'invention.

[0217] Dès le deuxième jour d'immersion, des bulles sont observées à la surface, rendant celle-ci non-conforme aux exigences reconnues dans le domaine aéronautique.

Revendications

1. Utilisation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, comme primaire d'adhérence pour peinture sur une surface métallique.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit au moins un sel d'aryle diazonium est compris dans une solution, dont le solvant est un solvant protique, avantageusement choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaires tels que l'éthylène glycol, et leurs mélanges, un solvant aprotique comme par exemple le diméthylformamide, l'acétate d'éthyle, le diméthylacétide, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, ou le tétrahydrofurane, ou un mélange de solvants.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit au moins un sel d'aryle diazonium utilisé est choisi parmi les composés de formule (I) :



dans laquelle :

- A⁻ représente un anion monovalent et

- R représente un groupe aryle, comprenant de préférence un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques, ce cycle ou l'un au moins de ces cycles pouvant être mono- ou polysubstitué.

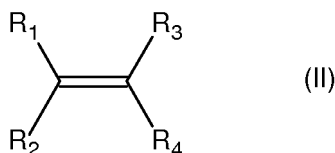
4. Utilisation selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le groupe aryle dudit au moins un sel d'aryle diazonium est un groupe phényle, éventuellement mono- ou polysubstitué, de préférence par un groupe nitro.

5. Utilisation selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** ledit au moins un sel d'aryle diazonium est choisi parmi le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le chlorure de 2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-benzoylbenzènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-acétamidophényldiazonium, le tétrafluoroborate de l'acide 4-phénylacétique diazonium, le sulfate de 2-méthyl-4-[(2-méthylphényl)diazényl]benzènediazonium, le chlorure de 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitronaphtalènediazonium, et le tétrafluoroborate de naphthalènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthyl-phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-diéthylaminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminométhylphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-heptadécylfluorooctylphényldiazonium.

6. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 5, **caractérisé en ce que** le greffage est effectué par mise en contact entre ladite solution comprenant ledit au moins un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins

un monomère polymérisable par voie radicalaire, et ladite surface métallique, la mise en contact étant de préférence effectuée par immersion ou pulvérisation.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ladite peinture appliquée sur ledit primaire d'adhérence est une peinture époxy, vinylique, acrylique ou polyuréthane.
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit film organique polymérique est obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium seul.
9. Utilisation selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium est effectué par un procédé choisi parmi une réduction électrochimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium, une réduction chimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium, un greffage spontané dudit au moins un sel d'aryle diazonium et une réduction électro-assistée dudit au moins un sel d'aryle diazonium.
10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit film organique polymérique est obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire.
11. Utilisation selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire est choisi parmi les monomères vinyliques, de préférence de formule (II) :



dans laquelle les groupes R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent un atome monovalent non métallique tel qu'un atome d'halogène ou un atome d'hydrogène, ou un groupe chimique saturé ou insaturé, tel qu'un groupe alkyle, aryle, un groupe $-\text{COOR}_5$ dans lequel R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_6 , nitrile, carbonyle, amine ou amide.

12. Utilisation selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** ledit greffage dudit au moins un sel d'aryle diazonium en combinaison avec ledit au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire est effectué par un procédé choisi parmi une réduction électrochimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium et une réduction chimique dudit au moins un sel d'aryle diazonium.
13. Procédé d'application d'une peinture sur une surface métallique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - traitement de ladite surface métallique par formation d'un film organique polymérique, pouvant être obtenu par greffage d'au moins un sel d'aryle diazonium, seul ou en combinaison avec au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire,
 - application de la peinture sur ledit film organique polymérique formé sur la surface métallique.

Patentansprüche

1. Verwendung eines organischen Polymerfilms, welcher durch Pfropfung wenigstens eines Aryldiazoniumsalzes, alleine oder in Kombination mit wenigstens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer als Adhäsionsprimer für Farbe auf einer metallischen Oberfläche erhalten werden kann.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine Aryldiazoniumsalz in einer Lösung enthalten ist, dessen Lösungsmittel ein protisches Lösungsmittel ist, welches vorteilhafterweise aus der Gruppe gewählt ist, umfassend Wasser, Essigsäure, Hydroxylösungsmittel wie Methanol und Ethanol, flüssige Glykole mit geringem Molekulargewicht wie Ethylenglykol, und deren Mischungen, einem aprotischen Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylformamid, Ethylacetat, Dimethylacetid, Acetonitril, Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran oder eine Mischung dieser Lösungsmittel.

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine verwendete Aryldiazoniumsalz gewählt ist aus den Verbindungen mit der Formel (I):



wobei gilt:

- A⁻ steht für ein monovalentes Anion, und
- R steht für eine Arylgruppe, welche bevorzugt einen oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Ringe umfasst, wobei dieser Ring oder wenigstens einer dieser Ringe mono- oder polysubstituiert sein kann.

4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Arylgruppe des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes eine Phenylgruppe ist, gegebenenfalls mono- oder polysubstituiert, bevorzugt durch eine Nitro-Gruppe.

5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine Aryldiazoniumsalz gewählt ist aus: Phenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Nitrophenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Bromphenylidiazoniumtetrafluorborat, 2-Methyl-4-chlorphenylidiazoniumchlorid, 4-Benzoylbenzoldiazoniumtetrafluorborat, 4-Cyanophenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Carboxyphenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Acetamidphenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Phenyllessigsäurediazoniumtetrafluorborat, 2-Methyl-4-[(2-methylphenyl)diazenyl]benzoldiazoniumsulfat, 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracendiazoniumchlorid, 4-Nitroaphtalendiazoniumtetrafluorborat, und Naphthalendiazoniumtetrafluorborat, 4-Methylphenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Carboxymethylphenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Chlormethylphenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Diethylaminophenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Aminophenylidiazoniumchlorid, 4-Aminomethylphenylidiazoniumchlorid, 4-Methoxyphenylidiazoniumtetrafluorborat, 4-Heptadecylfluorocetylphenylidiazoniumtetrafluorborat.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pfpfropfung durch In-Kontakt-Bringen der das wenigstens eine Aryldiazoniumsalz alleine oder in Kombination mit wenigstens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer enthaltenden Lösung mit der metallischen Oberfläche durchgeführt wird, wobei das In-Kontakt-Bringen bevorzugt durch Immersion oder Pulverisation erfolgt.

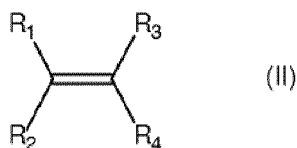
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die auf den Adhäsionsprimer aufgebrachte Farbe eine Epoxy-, Vinyl-, Acryl- oder Polyurethanfarbe ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der organische Polymerfilm durch Pfpfropfung wenigstens eines Aryldiazoniumsalzes alleine erhalten wird.

9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pfpfropfung wenigstens eines einzigen Aryldiazoniumsalzes mittels eine Verfahrens durchgeführt wird, das gewählt ist aus: elektrochemische Reduktion des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes, chemische Reduktion des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes, spontane Pfpfropfung des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes und elektrisch assistierte Reduktion des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der organische Polymerfilm durch Pfpfropfung wenigstens eines Aryldiazoniumsalzes in Kombination mit wenigstens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer erhalten wird.

11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare Monomer aus Vinylmonomeren gewählt ist, bevorzugt mit der Formel (II):



wobei die identischen oder unterschiedlichen Gruppen R₁ bis R₄ für ein monovalentes nicht metallisches Atom stehen, wie beispielsweise ein Halogen-Atom oder ein Wasserstoffatom oder eine gesättigte oder ungesättigte chemische Gruppe, wie beispielsweise eine Alkyl-, Aryl- oder -COOR₅-Gruppe, bei welcher R₅ für ein Wasserstoff-

atom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe, Nitril-, Carbonyl-, Amin- oder Amidgruppe steht.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pfropfung des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes in Kombination mit dem wenigstens einen radikalisch polymerisierbaren Monomer durch ein Verfahren erfolgt, welches gewählt ist aus: elektrochemische Reduktion des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes und chemische Reduktion des wenigstens einen Aryldiazoniumsalzes.

13. Verfahren der Aufbringung einer Farbe auf eine metallische Oberfläche, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

Behandlung der metallischen Oberfläche durch Bildung eines organischen Polymerfilms, der durch Pfropfung wenigstens eines Aryldiazoniumsalzes, alleine oder in Kombination mit wenigstens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer erhalten werden kann,

- Aufbringen der Farbe auf den auf der metallischen Oberfläche gebildeten organischen Polymerfilm.

Claims

1. Use of an organic polymer film, that can be obtained by grafting at least one aryl diazonium salt alone or combined with at least one radically polymerisable monomer, as an adhesion primer for paint on a metal surface.

2. Use according to claim 1, **characterised in that** said at least one aryl diazonium salt is comprised in a solution, in which the solvent is a protic solvent, advantageously chosen from the group comprised of water, acetic acid, hydroxylated solvents such as methanol and ethanol, liquid glycols with a low molecular weight such as ethyleneglycol, and mixtures thereof, an aprotic solvent such as for example dimethylformamide, ethyl acetate, dimethylacetide, acetonitrile, dimethylsulfoxide, or tetrahydrofurane, or a mixture of solvents.

3. Use according to one of claims 1 or 2, **characterised in that** said at least one aryl diazonium salt used is chosen from the compounds of formula (1):



wherein:

- A⁻ represents a monovalent anion and

- R represents an aryl group, comprising more preferably one or several aromatic or heteroaromatic rings, with this ring or one at least of these rings able to be mono- or polysubstituted.

4. Use according to claim 3, **characterised in that** the aryl group of said at least one aryl diazonium salt is a phenyl group, optionally mono- or polysubstituted, preferably by a nitro group.

5. Use according to claim 3 or 4, **characterised in that** said at least one aryl diazonium salt is chosen from phenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-nitrophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-bromophenyldiazonium tetrafluoroborate, 2-methyl-4-chlorophenyldiazonium chloride, 4-benzoylbenzenediazonium tetrafluoroborate, 4-cyanophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-carboxyphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-acetamidophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-phenylacetic diazonium acid tetrafluoroborate, 2-methyl-4-[(2-methylphenyl)diazonyl]benzenediazonium sulphate, 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenediazonium chloride, 4-nitronaphthalenediazonium tetrafluoroborate, and naphthalenediazonium tetrafluoroborate, 4-methyl-phenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-carboxymethylphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-chloromethylphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-diethylaminophenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-aminophenyldiazonium chloride, 4-aminomethylphenyldiazonium chloride, 4-methoxyphenyldiazonium tetrafluoroborate, 4-heptadecylfluorooctylphenyldiazonium tetrafluoroborate.

6. Use according to one of claims 2 to 5, **characterised in that** the grafting is carried out by putting into contact between said solution comprising said at least one aryl diazonium salt, alone or combined with at least one radically polymerisable monomer, and said metal surface, with the putting into contact being more preferably carried out by immersion or spraying.

7. Use according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** said paint applied on said adhesion primer is an epoxy,

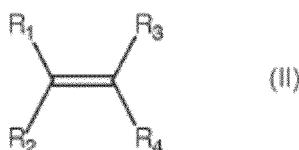
vinyllic, acrylic or polyurethane paint.

8. Use according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** said organic polymer film is obtained by grafting at least one aryl diazonium salt alone.

9. Use according to claim 8, **characterised in that** said grafting at least one aryl diazonium salt is carried out by a method chosen from an electrochemical reduction of said at least one aryl diazonium salt, a chemical reduction of said at least one aryl diazonium salt, a spontaneous grafting of said at least one aryl diazonium salt and an electro-assisted reduction of said at least one aryl diazonium salt.

10. Use according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** said organic polymer film is obtained by grafting at least one aryl diazonium salt in combination with at least one radically polymerisable monomer.

11. Use according to claim 10, **characterised in that** said at least one radically polymerisable monomer is chosen from vinyllic monomers, preferably of formula (II):



wherein the groups R_1 to R_4 , identical or different, represent a non-metal monovalent atom such as a halogen atom or a hydrogen atom, or a saturated or unsaturated chemical group, such as an alkyl, aryl group, a $-\text{COOR}_5$ group wherein R_5 represents a hydrogen atom or a C_1 - C_6 alkyl group, nitrile, carbonyl, amine or amide.

12. Use according to claim 10 or 11, **characterised in that** said grafting of said at least one aryl diazonium salt in combination with said at least one radically polymerisable monomer is carried out by a method chosen from an electrochemical reduction of said at least one aryl diazonium salt and a chemical reduction of said at least one aryl diazonium salt.

13. Method for applying a paint on a metal surface, said method comprising the following steps:

- treatment of said metal surface by the formation of an organic polymer film, that can be obtained by grafting at least one aryl diazonium salt, alone or combined with at least one radically polymerisable monomer,
- application of the paint on said organic polymer film formed on the metal surface.

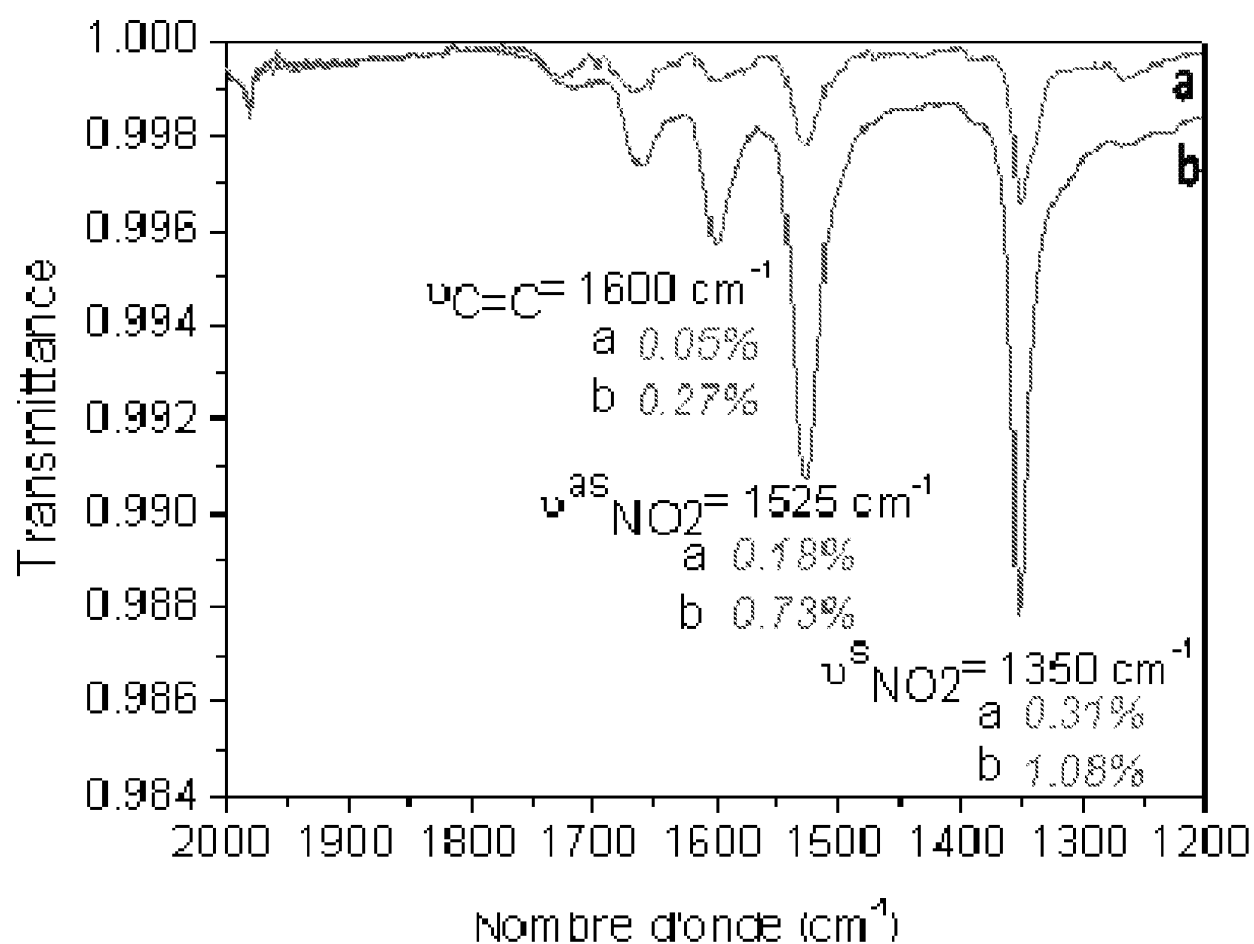


Figure 1

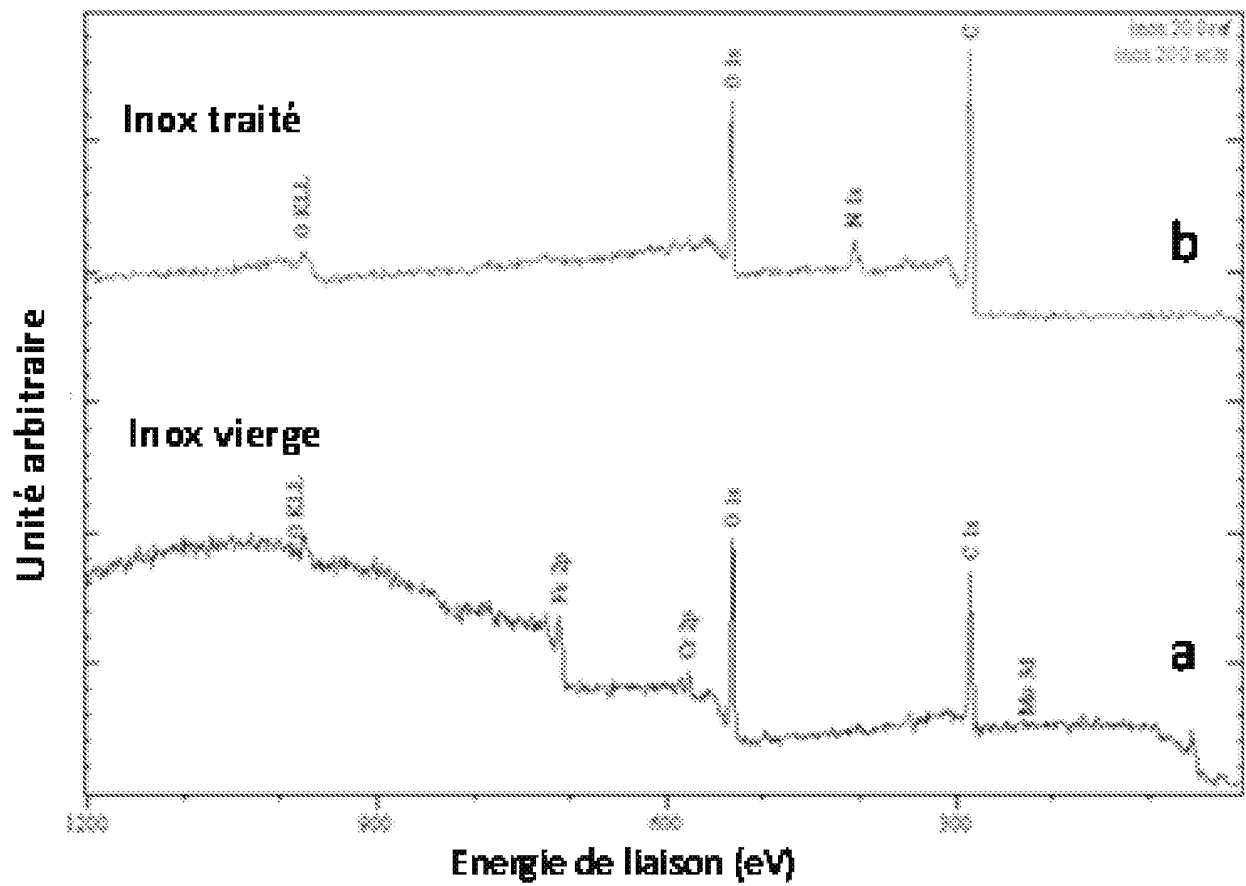


Figure 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 6037008 A [0017]
- WO 9715700 A [0017]
- FR 0502516 [0084]
- FR 2860523 [0084]
- FR 0311491 [0084]
- CA 7521 [0210] [0211]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **M. DELAMAR ; R. HITMI ; J. PINSON ; J.M. SAVÉANT.** *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, 5883-5884 [0061]
- **V. MEVELLEC et al.** Grafting polymers on surfaces: A new powerful and versatile diazonium salt-based one-step process in aqueous media. *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19 (25), 6323 [0066]
- **MESNAGE et al.** Grafting polyphenyl-like films on metallic surfaces using galvanic anodes. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, 13901-13906 [0121]