

Brevet N°

87679

du 21 février 1990

Titre délivré

24 JUIL. 1990

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

BL-4317

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

(1)

La Société dite: CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES- CENTRUM⁽²⁾
VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE, Association sans but lucratif-
Vereniging zonder winstooomer, 47 rue Montoyer, B-1040 Bruxelles
Représentée par: FREYLINGER Ernest T., MEYERS Ernest, OFFICE DE⁽³⁾
BREVETS FREYLINGER & ASSOCIATES, 321 route d'Arlon, B.P.1,
L-8001 Strassen (Luxembourg)

dépose(nt) ce vingt-et-un février mille neuf cent quatre-vingt-dix⁽⁴⁾
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

(5)

"Produit en acier pourvu d'un revêtement composite et
procédé de dépôt d'un tel revêtement"

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 14 février 1990 ;

5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 31 janvier 1990 ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

(6)

Vincent LEROY, 55/071, Quai de Rome, B-4000 LIEGE

Jean-Pierre SERVAIS, 4 rue des Champs, B-4370 WAREMME

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
brevet d'invention déposée(s) en (8) Belgique

(7)

le (9) 03 mars 1989

sous le N° (10) 08900233

au nom de (11) CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

321, route d'Arlon, B.P.1, L-8001 Strassen (Luxembourg)

(12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à mois.

(13)

Le déposant / mandataire:

(14)

II. Procès-verbal de Dépôt

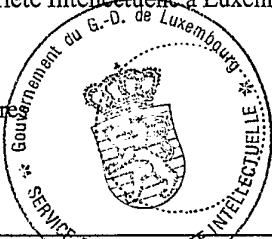
La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 21 février 1990

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Sp. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Brevet N°

87679

du 21 février 1990

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

BL-4317

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La Société dite: CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES- CENTRUM 2)
VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE, Association sans but lucratif-
Vereniging zonder winstooomer, 47 rue Montoyer, B-1040 Bruxelles
Représentée par: FREYLINGER Ernest T., MEYERS Ernest, OFFICE DE
BREVETS FREYLINGER & ASSOCIES, 321 route d'Arlon, B.P.1, (3)
L-8001 Strassen (Luxembourg)

dépose(nt) ce vingt-et-un février mille neuf cent quatre-vingt-dix (4)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

"Produit en acier pourvu d'un revêtement composite et
procédé de dépôt d'un tel revêtement"

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 14 février 1990 ;

5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 31 janvier 1990 ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Vincent LEROY, 55/071, Quai de Rome, B-4000 LIEGE

Jean-Pierre SERVAIS, 4 rue des Champs, B-4370 WAREMME

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
brevet d'invention déposée(s) en (8) Belgique

le (9) 03 mars 1989

sous le N° (10) 8900233

au nom de (11) CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

321, route d'Arlon, B.P.1, L-8001 Strassen (Luxembourg) (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à mois. (13)

Le déposant / mandataire:

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 21 février 1990

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No", (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

REVENDICATION DE LA PRIORITEde la demande de brevet / du modèle d'utilité
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXEn BelgiqueDu 03 mars 1989No 08900233**Mémoire Descriptif**

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de :

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE
Association sans but lucratif
Vereniging zonder winstoogmerk
47, rue Montoyer
B-1040 BRUXELLES

pour : "Produit en acier pourvu d'un revêtement composite et
procédé de dépôt d'un tel revêtement"

5

Produit en acier pourvu d'un revêtement composite et procédé de dépôt d'un tel revêtement.

- 10 La présente invention concerne un produit en acier pourvu d'un revêtement composite. Elle porte également sur un procédé de dépôt d'un tel revêtement par électrolyse.

La description qui va suivre fera plus particulièrement référence à
15 une tôle d'acier utilisée en carrosserie automobile. Cette application a été choisie en raison de son importance industrielle actuelle. Il va de soi cependant que ce choix n'a d'autre but que d'illustrer l'invention sans lui imposer une quelconque limitation. La présente invention s'étend en effet à tout produit en acier
20 auquel on souhaite conférer les intéressantes propriétés que procure l'invention.

On sait que de nombreux produits en acier sont galvanisés, c'est-à-dire pourvus d'un revêtement de zinc, afin d'améliorer leur
25 résistance à la corrosion. Dans le cas d'une tôle de carrosserie, le revêtement de zinc est ensuite couvert d'un film de phosphate ou de chromate qui favorise l'accrochage d'une couche de peinture assurant un effet décoratif.

- 30 Il est également connu que le zinc assure une protection sacrificielle du fer sous-jacent, lorsque le revêtement de zinc est endommagé au point de découvrir localement l'acier. Cela signifie que, par le jeu des potentiels électrochimiques respectifs du zinc et du fer, le revêtement de zinc environnant se "sacrifie" pour
35 freiner la corrosion de l'acier mis à nu.

Cette protection sacrificielle est particulièrement intéressante dans le cas des tôles de carrosserie, qui sont exposées à de fréquentes dégradations par exemple par suite de projections
5 diverses, notamment de petits cailloux. Il est cependant apparu que la protection sacrificielle était trop importante et pouvait dès lors entraîner une consommation de zinc inutilement élevée, conduisant à une destruction progressive du revêtement de zinc qui sert de support à la couche de peinture. Il en résulte que la
10 peinture s'écaille et que la protection et l'aspect décoratif de la tôle sont fortement dégradés.

Pour tenter d'améliorer la résistance à la corrosion des produits galvanisés, il a déjà été proposé d'utiliser des alliages de zinc
15 avec l'aluminium, le fer, le nickel ou le manganèse, en vue de diminuer le pouvoir de protection sacrificielle de ce revêtement. Ces solutions ne sont cependant pas réellement satisfaisantes, car le pouvoir de protection sacrificielle de ces alliages n'est pas nettement inférieur à celui du zinc pur; en outre, on se heurte à
20 des variations de la composition des alliages dans le revêtement, qui conduisent à des comportements variant localement sur la tôle.

La présente invention a pour objet de proposer un produit en acier, tel qu'une tôle de carrosserie automobile, qui ne présente pas les
25 inconvénients précités. Le produit en acier conforme à l'invention est pourvu d'un revêtement composite à base de zinc, dont le pouvoir global de protection sacrificielle est nettement inférieur à celui du zinc pur tout en restant suffisant pour assurer une protection appropriée du produit en acier lorsque ce revêtement
30 composite est localement endommagé.

Conformément à la présente invention, un produit en acier pourvu d'un revêtement composite est caractérisé en ce que le revêtement composite se compose d'une couche de zinc dans laquelle sont
35 dispersées de fines particules d'oxyde.

Suivant une réalisation particulière, les fines particules d'oxyde sont des particules de silice SiO_2 .

- 5 Egalement suivant l'invention, la dimension desdites fines particules d'oxyde est avantageusement comprise entre 10 nm et 100 nm.

- 10 Suivant une autre caractéristique de l'invention, la proportion desdites fines particules d'oxyde est comprise entre 0,5 et 25 % en poids par rapport au zinc du revêtement.

- 15 Une autre caractéristique du produit en acier conforme à l'invention réside dans le fait que le revêtement composite précité est déposé par électrolyse.

- 20 Suivant encore une autre réalisation particulière, ledit revêtement composite du produit en acier conforme à l'invention est recouvert d'un film d'un agent de couplage, en particulier un film de silane.

Un tel film de silane a pour effet d'assurer la compatibilité entre le revêtement composite zinc-oxyde et un film additionnel de polymère.

- 25 A cet égard, le silane utilisé est de préférence un organosilane, et de préférence encore un aminosilane, qui sont particulièrement efficaces lorsque les particules d'oxyde sont des particules de silice.

- 30 Dans la description qui précède, il a été fait mention d'un revêtement composite se composant de zinc et de particules d'oxyde dispersées dans le zinc. Il va de soi que cette définition n'est pas limitée au zinc pur et que l'invention s'étend également à un produit dont le revêtement composite serait composé d'un alliage de
35 zinc avec un autre métal tel que le nickel, les particules d'oxyde

étant dans ce cas dispersées dans la couche de cet alliage formée sur le produit.

5 Dans un autre de ses aspects, la présente invention porte également sur un procédé pour déposer par électrolyse sur un produit en acier, un revêtement composite se composant d'une couche de zinc dans laquelle sont dispersées de fines particules d'oxyde.

10 Suivant l'invention, ce procédé est caractérisé en ce que l'on dépose ledit revêtement à partir d'une solution électrolytique de zinc contenant des particules d'oxyde, ledit produit en acier se trouvant à la cathode.

15 Dans un premier mode de mise en oeuvre dudit procédé, on utilise une solution électrolytique de sulfate de zinc (ZnSO_4), on ajoute à cette solution des particules de silice (SiO_2) à raison de 25-75 g/l, lesdites particules ayant une dimension nominale de 15-25 nm, et on réalise l'électrolyse de ladite solution à une température de 25 - 50 C et avec une densité de courant de 10 à 120 A/dm² sous
20 agitation mécanique intense.

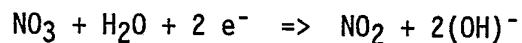
La solution électrolytique contient avantageusement aussi du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et de l'acide borique (H_3BO_3), ainsi que des particules de silice déshydratée du type Aerosil 200,
25 mécaniquement dispersées dans l'électrolyte.

Suivant un autre mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on utilise comme électrolyte une solution vraie d'orthosilicate de sodium contenant 10-20 g/l de Na_2O et 5-10 g/l de SiO_2 , on ajoute
30 de l'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à ce que le pH de ladite solution soit compris entre 2 et 5, on ajoute ensuite à la solution 30-50 g/l de chlorure de zinc (ZnCl_2) et 200-250 g/l de NH_4Cl , et on réalise l'électrolyse de la solution obtenue avec une densité de courant de 10 à 100 A/dm².

Cette solution permet de former un dépôt métallique de zinc. Pour assurer l'incorporation de particules de silice dans ce dépôt métallique, il y a lieu de provoquer un phénomène de coagulation de la silice à la cathode en réalisant localement une augmentation
5 appropriée du pH de la solution.

A cet effet, deux voies peuvent être suivies:

- (a) une première voie consiste à opérer une addition d'ions nitrate à raison de 0,5 à 20 g/l; cette addition donnera lieu
10 à la réaction



qui provoque l'augmentation désirée du pH.

- (b) dans la seconde voie, on ajoute à cette solution un sel d'un élément Ge, Sb, Te, Co, As ou Cu, qui sont connus pour modifier la surtension hydrogène du dépôt de zinc.
15

De préférence, on utilise l'ion Sb en une concentration comprise entre 10^{-4} % et 10^{-3} % ou l'ion Co en une concentration comprise entre 10^{-3} % et 10^{-2} %.

20

Toujours dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser une solution électrolytique connue en soi pour le dépôt d'un revêtement zinc-nickel, à laquelle on ajoute des particules de silice répondant aux conditions précitées. Les dépôts d'alliages de
25 zinc-nickel sont particulièrement intéressants car ils permettent d'abaisser la surtension hydrogène et donc de réaliser la coagulation de la silice à la cathode sans artifice supplémentaire.

- 30 Toujours suivant l'invention, on forme sur ledit revêtement composite un film d'un agent de couplage, en particulier un film de silane.

A cet effet, on immerge le produit en acier pourvu dudit revêtement
35 composite, dans une solution de 1 à 5 % de silane et 1 à 5 % d'eau

dans l'alcool, on retire ledit produit en acier hors de cette solution et on sèche à l'air chaud le film de silane formé sur ledit revêtement composite.

- 5 La présence de fines particules d'oxyde dispersées dans le revêtement composite conforme à l'invention, en particulier de particules de SiO_2 , a pour effet d'augmenter la résistivité électrique de ce revêtement. Il en résulte d'une part un soudage plus aisé des produits en acier pourvus d'un tel revêtement
- 10 composite et d'autre part, une diminution des courants de corrosion, donc une meilleure résistance à la corrosion de ces produits.

- Par ailleurs, les fines particules d'oxyde qui se trouvent en
- 15 extrême surface du revêtement composite conforme à l'invention peuvent constituer des points d'ancrage ou des points de réaction pour l'accrochage d'un film extérieur de polymère, en particulier d'un film de peinture ou de colle.

- 20 L'adhérence d'un tel film de polymère sera encore améliorée par la présence d'un film d'un agent de couplage, constitué par exemple d'un silane tel qu'un organosilane. Ceux-ci, et plus spécialement les aminosilanes, sont des agents de couplage particulièrement efficaces lorsque les fines particules sont constituées de silice.
- 25 L'organosilane à utiliser sera évidemment choisi dans chaque cas selon la nature du polymère, lequel est de son côté sélectionné en fonction des propriétés requises pour l'application envisagée.

- A titre d'exemple, on a procédé à des essais de réalisation d'un
- 30 revêtement composite conforme à l'invention.

- Dans un premier essai, correspondant au premier mode de mise en oeuvre décrit plus haut, on a préparé une solution électrolytique composée de ZnSO_4 à 1-2 mole/l, NH_4Cl à 0,5 mole/l, H_3BO_4 à 0,5
- 35 mole/l, ainsi que de silice déshydratée du type Aerosil 200 en

- dispersion mécanique dans l'électrolyte. On a ajouté 50 g/l de particules de silice d'un diamètre nominal de 15-25 nm. La température de la solution était comprise entre 30 C et 45 C. On a pratiqué l'électrolyse avec une densité de courant variable, comprise entre 10 et 120 A/dm². On a ainsi déposé un revêtement de zinc finement cristallisé présentant une concentration en particules de SiO₂, dispersées dans le zinc, comprise entre 2 % et 20 % en poids, selon les conditions de courant et de température.
- 10 Un deuxième essai a porté sur l'autre mode de mise en oeuvre qui est également décrit ci-dessus. Une solution vraie d'orthosilicate de sodium, contenant 12 g/l de Na₂O et 6 g/l de SiO₂ a été amenée à un pH = 3 par addition d'acide chlorhydrique HCl. On a alors ajouté 45 g/l de ZnCl₂, 225 g/l de NH₄Cl et 10 g/l d'ion nitrate, puis on
- 15 a pratiqué l'électrolyse avec une densité de courant variable, comprise entre 10 et 100 A/dm². Sous l'effet de l'électrolyse et de la variation du pH de la solution à proximité de la cathode, il se produit une coagulation de la silice, qui vient s'incorporer dans le revêtement de zinc métallique. Le dépôt formé est constitué de
- 20 zinc dans lequel sont dispersées de fines particules de silice, à raison de 0,5 % à 10 % en poids selon les conditions de courant.

- Dans un troisième essai, on a réalisé le dépôt électrolytique à partir d'une solution contenant 2 mole/l de ZnSO₄, 0,5 mole/l de
- 25 NH₄Cl, 0,5 mole/l de H₃BO₄ avec une addition de 10 mg/l de sulfate d'antimoine, sous une intensité de courant variable comprise entre 20 et 50 A/dm². Comme dans le premier essai précité, cette solution contenait également des particules de silice à raison de 25-75 g/l, lesdites particules de silice ayant une dimension nominale de
- 30 15-25 nm.

- Dans les trois cas, on a obtenu un revêtement composite se composant d'une couche de zinc dans laquelle sont dispersées de fines particules de silice d'une dimension comprise entre 10 et 100
- 35 nm.

Une tôle revêtue par chacune des trois variantes du procédé de l'invention a ensuite été plongée dans une solution de 2 % d'un aminosilane et 2 % d'eau dans l'alcool, puis séchée à l'air chaud.

- 5 Un film de résine époxy déposé ensuite sur ces tôles présentait une adhérence nettement améliorée par rapport à celle que l'on obtient sur un revêtement de zinc usuel.

REVENDECATIONS

1. Produit en acier pourvu d'un revêtement composite, caractérisé
5 en ce que ledit revêtement composite se compose d'une couche de
zinc, respectivement d'un alliage de zinc, dans laquelle sont
dispersées de fines particules d'oxyde.
2. Produit en acier suivant la revendication 1, caractérisé en ce
10 que lesdites fines particules sont des particules de silice.
3. Produit en acier suivant l'une ou l'autre des revendications 1
et 2, caractérisé en ce que la dimension desdites fines particules
d'oxyde est comprise entre 10 nm et 100 nm.
15
4. Produit en acier suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à
3, caractérisé en ce que la proportion desdites fines particules
d'oxyde est comprise entre 0,5 % et 25 % en poids par rapport au
zinc du revêtement.
20
5. Produit en acier suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à
4, caractérisé en ce qu'il porte, sur ledit revêtement composite,
un film d'un agent de couplage, en particulier un film de silane.
- 25 6. Procédé de dépôt, sur un produit en acier, d'un revêtement
composite se composant d'une couche de zinc dans laquelle sont
dispersées de fines particules d'oxyde, caractérisé en ce que l'on
dépose ledit revêtement par électrolyse à partir d'une solution
électrolytique de zinc contenant des particules d'oxyde, ledit
30 produit en acier se trouvant à la cathode.
7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'on
utilise une solution électrolytique de sulfate de zinc, en ce que
l'on ajoute à cette solution des particules de silice à raison de
35 25-75 g/l, lesdites particules ayant une dimension nominale de 15-

25 nm, et en ce que l'on réalise l'électrolyse de ladite solution à une température de 25 C à 50 C et avec une densité de courant de 10 à 120 A/dm².

- 5 8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise comme électrolyte une solution vraie d'orthosilicate de sodium contenant 10-20 g/l de Na₂O et 5-10 g/l de SiO₂, en ce que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH de ladite solution soit compris entre 3 et 5, en ce que l'on ajoute ensuite à
- 10 ladite solution 30-50 g/l de chlorure de zinc et 200-250 g/l de chlorure d'ammonium, et en ce que l'on réalise l'électrolyse de la solution obtenue avec une densité de courant de 10 à 100 A/dm².
9. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 6 à 8,
- 15 caractérisé en ce que l'on ajoute à ladite solution électrolytique au moins un sel d'un des éléments Ge, Sb, Te, Co, As ou Cu, afin de provoquer la coagulation, à la cathode, d'au moins une partie de la silice présente dans ladite solution.
- 20 10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que l'on forme sur ledit revêtement composite, un film d'un agent de couplage, en particulier un film de silane.