

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

publiée en application de l'article 158, paragraphe 3 de la CBE

(21) Numéro de dépôt: 80902065.4

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 11/14**
C 23 F 11/12

(22) Date de dépôt: 22.10.80

Données relatives à la demande internationale prise pour base:

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/JP80/00254

(87) Numéro de publication internationale:
WO81/01157 (30.04.81 81/11)

(30) Priorité: 23.10.79 JP 136875/79

(43) Date de publication de la demande:
28.10.81 Bulletin 81/43

(84) Etats contractants désignés:
FR

(71) Demandeur: Nippon Steel Corporation
6-3 Otemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo(JP)

(71) Demandeur: OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.
10 Bungocho, Higashi-ku
Osaka-shi, Osaka 540(JP)

(72) Inventeur: TANIKAWA, Keiichi
3443-52, Hinocho Konan-ku
Yokohama-shi Kanagawa 233(JP)

(72) Inventeur: OBI, Tatsurou
15-29, Komagome 3-chome Toshima-ku
Tokyo 170(JP)

(72) Inventeur: OTSUKA, Susumu
1747-100, Kamigocho Totsuka-ku
Yokohama-shi Kanagawa 247(JP)

(72) Inventeur: MANABE, Isao Tokushimakojo Otsuka
Chemical Co., Ltd. 463 Kawauchicho-kagasuno
Tokushima-shi Tokushima 771-01(JP)

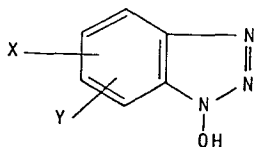
(72) Inventeur: INUBUSHI, Akiyoshi Tokushimakojo Otsuka
Chemical Co., Ltd. 463 Kawauchicho-kagasuno
Tokushima-shi Tokushima 771-01(JP)

(72) Inventeur: MAEDA, Chiaki Tokushimakojo Otsuka
Chemical Co., Ltd. 463 Kawauchicho-kagasuno
Tokushima-shi Tokushima 771-01(JP)

(74) Mandataire: Cabinet BERT, DE KERAVENTANT &
HERRBURGER
115, Boulevard Haussmann
F-75008 Paris(FR)

(54) **PROCEDE POUR DONNER AUX MATERIAUX EN ACIER UNE RESISTANCE CONTRE LA ROUILLE.**

(57) Des plaques en acier laminées à chaud, lavées à l'acide, des plaques d'acier laminées à froid, de la fonte, etc., sont traitées avec une solution ou émulsion aqueuse ayant un pH compris entre 7 et 10 et contenant essentiellement un composé 1-hydroxybenzotriazole représenté par la formule générale:



(où X et Y représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle, un groupe carboxyle, un groupe nitro ou un group sulfo) et contenant en outre un, deux ou plusieurs acides aliphatiques dicarboxyliques pour donner une résistance contre la rouille aux plaques d'acier.

EP 0 038 364 A1

L'invention concerne le traitement anticorrosion d'acier stocké ou de matériaux comme des plaques d'acier laminées à chaud ou à froid, de la fonte, etc.

Généralement, un traitement de surface est appliqué à la surface de plaques d'acier laminées à froid, et autres, pour agir contre la corrosion et préserver le bel aspect du matériau.

Or, comme il se passe un laps de temps considérable avant que les divers types de plaques d'acier et autres, ne soient transformés et utilisés, ils sont revêtus d'une huile anticorrosion, ou traités chimiquement, ou enveloppés dans du papier anticorrosion à pulvériser, ou traités par un autre moyen contre la corrosion. Néanmoins, tous ces procédés connus de lutte contre la corrosion présentent les inconvénients suivants.

L'application d'une huile anticorrosion implique, sans parler du fait que l'huile est collante, la nécessité d'une étape de dégraissage avant d'utiliser les plaques en acier, suivie du traitement de la solution de dégraissage épuisée, ce qui est le plus gênant.

De plus, la soudure ou autre traitement des matériaux sur lesquels de l'huile anticorrosion a été appliqué, présente des problèmes tels que les électrodes se salissent, il se produit une fumée considérable, et les conditions de travail deviennent difficiles.

Des agents anticorrosion solubles dans l'eau, déjà connus, par exemple le borate de sodium, les acides aromatiques carboxyliques, imidazoles, amines et tensioactifs sont utilisés seuls ou en combinaison. Néanmoins, leur action anti-corrosion est efficace surtout dans l'eau ou à l'air, et elle est plutôt faible lorsque les plaques en acier se touchent en atmosphère humide ou dans des conditions où de l'eau adhère à elles, ou lorsqu'elles sont empilées à température et humidité élevées, notamment dans une boîte humide selon JIS Z-0228. Il existe également des agents anti-corrosion comportant des amines aliphatiques ou des acides gras à longues chaînes. Cependant, ils présentent également des inconvénients, à savoir que leur séchage est difficile et qu'une étape d'élimination est nécessaire lorsqu'on utilise de l'huile anti-corrosion.

Les inventeurs ont découvert que le 1-hydroxybenzotriazole est un excellent agent anticorrosion pour l'acier

stocké, selon le brevet japonais n° 27694/78. Cependant, on a trouvé aussi un point faible de ce produit, à savoir que l'acier se décolore dans certains cas, lorsqu'une goutte d'eau tombe sur une plaque d'acier traitée, qu'une autre plaque est posée
 5 dessus, et que la pile est stockée à température élevée et dans une atmosphère d'humidité élevée, bien que leurs propriétés anticorrosion soient excellentes après avoir été soumises à un séchage à l'air chaud.

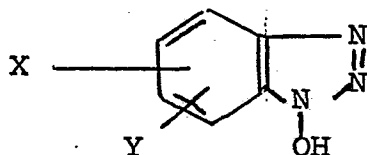
L'invention a éliminé ces inconvénients et a rendu
 10 possible d'exercer une très bonne action anti-corrosion sans nécessiter un traitement subséquent.

Brièvement, l'invention se caractérise en ce que l'on ajuste une solution aqueuse de 1-hydroxybenzotriazole et un acide aliphatique dicarboxylique dans une plage neutre à
 15 l'aide d'un agent et que l'on applique la solution ajustée à la surface de métaux pour former un revêtement anti-corrosion.

L'action anti-corrosion de l'invention n'est pas limitée à un environnement particulier. Cette action est excellente non seulement dans l'eau et à l'air, mais aussi en atmosphère acide, ou à température et humidité élevées, lorsque des
 20 gouttes d'eau sont présentes entre les plaques d'acier traitées au contact les unes des autres, ou dans d'autres environnements variés lorsqu'une solution de laminage à chaud est dispersée ou que sa vapeur se condense en gouttelettes sur les plaques
 25 d'acier laminées à grande vitesse.

Selon l'invention, une solution aqueuse mixte, constituée essentiellement par un composé 1-hydroxybenzotriazole, représenté par la formule générale :

30



dans laquelle X et Y représentent des atomes d'hydrogène et des
 35 groupes hydroxyl, alcoyl, carboxyl, nitro et sulfonique, et contenant simultanément un acide dicarboxylique aliphatique, par exemple, un ou plusieurs des acides subérique, azélaïque et brassilique, est neutralisée avec de l'ammoniaque, de l'hydrazine, ou une alcanol amine comme la monoéthanolamine ou la triéthanol-
 40 amine pour obtenir une solution aqueuse ayant un pH situé entre

7 et 10, et que l'on applique sur de l'acier stocké. La solution aqueuse peut être utilisée après que l'on y ait ajouté un composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau, ou un tensio-actif. Ensuite, l'objectif peut être atteint en ajoutant la solution aqueuse mixte à une émulsion comme un mélange aqueux d'huile de coupe, d'abrasion ou de laminage, ce qui permet de former un revêtement anticorrosion. Dans ce cas, la concentration du 1-hydroxybenzotriazole de la formule générale ci-dessus et de ses dérivés contenus dans la solution résultante est de l'ordre de 0,01-10 % (% en poids, dans ce qui suit aussi) et l'acide dicarboxylique aliphatique ajouté peut être utilisé dans un ordre de grandeur de 0,01-5 %. De préférence, le composant principal, le 1-hydroxybenzotriazole et l'additif, l'acide dicarboxylique aliphatique, sont utilisés à 0,1-2 % du point de vue de l'effet anticorrosion et de l'aspect économique. En outre, une proportion de 0,001-0,5 % de tensioactif est ajoutée et éventuellement 0,01-2 % d'un composé de poids moléculaire élevé peuvent être ajoutées, ce qui est préférable pour l'effet anti-corrosion et l'uniformité du revêtement qui va contribuer à renforcer les propriétés anti-corrosion.

L'invention se caractérise aussi en ce qu'une peinture ou un dépôt direct sont possibles sur la surface de l'acier stocké, traité selon l'invention, avec le même résultat que s'ils étaient appliqués sur des surfaces non traitées.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples décrits ci-dessous :

Exemple 1 :

Une solution aqueuse contenant 0,5 % de 1-hydroxybenzotriazole et 0,3 % d'acide azélaïque est ajustée à un pH de 8, par addition de monoéthanolamine comme agent de neutralisation, pour donner une solution de traitement. Un matériau en acier est soumis à un laminage traditionnel, et l'on applique de l'eau sur une partie de ce matériau qui est ensuite enroulé.

Exemple 2 :

Une solution aqueuse, préparée par addition de 0,2 % d'acide azélaïque et ensuite de 0,03 % d'un tensioactif non-ionique (un éther polyoxyéthylène alcoyl) à 0,4 % de 1-hydroxybenzotriazole, est ajustée à pH 8 par addition de monoéthanolamine, pour obtenir une solution de traitement. Cette solution est pulvérisée en continu sur une plaque d'acier

laminée à froid, et nettoyée en surface. Immédiatement après, la plaque est traitée avec des cylindres en caoutchouc et séchée.

Exemple 3 :

Une solution aqueuse préparée par addition de
5 12,3 % d'acide sebacique et 0,1 % de résine acrylique, une
matière à haut poids moléculaire soluble à l'eau, à 0,4 % de
1-hydroxybenzotriazole, est ajustée à pH 8 par addition de mono-
éthanolamine pour obtenir une solution de traitement. Cette
solution est pulvérisée en continu sur une plaque d'acier lami-
10 née à froid, nettoyée en surface, et cette plaque est immédiate-
ment traitée par des cylindres en caoutchouc et séchée.

Exemple 4 :

Une solution aqueuse préparée par addition de 0,2 %
d'acide sebacique et 0,03 % d'un tensioactif non-ionique (un
15 éther polyoxyéthylène alcoyl) à 0,5 % de 1-hydroxybenzotriazole,
est ajustée à pH 9 par addition de monoéthanolamine, pour obte-
nir une solution de traitement. Celle-ci est pulvérisée en con-
tinu sur une plaque d'acier laminée à froid, nettoyée en sur-
face. Immédiatement après, la plaque est traitée avec des cylin-
20 dres en caoutchouc et séchée.

Les résultats des essais anticorrosion avec les
plaques d'aciers traitées selon les procédés ci-dessus confor-
mes à l'invention, et des essais de référence, sont groupés
dans le tableau 1, et les résultats de peinture directe, dans
25 le tableau 2.

Tableau 1 : Résultats d'essais anticorrosion.

5		Essai de logement en boîte humide*				HCl 0,6 N en atmosphère 24 heures (3)
		condi- tions d'entasse- ment	empilées après ap- plication par gouttes de la solu- tion de traitement (1)	empilées après ap- plication par gout- tes d'eau courante (2)	exposition à l'inté- rieur 10 jours	
10	selon l'invention	Exemple 1 : enroulées et laissées stockées à l'usine 1 mois	-	-	⊙	⊙
15		Exemple 2	⊙	⊙	⊙	⊙
		Exemple 3	⊙	⊙	⊙	⊙
		Exemple 4	⊙	⊙	⊙	⊙
20	référence **	sebacate d'ammonium	○	○	△	×
25		azelate de Triéthanol amine	○	○	△	×
30		1-hydroxy-benzotriazole ammonium	⊙	⊙	△~○	○
		disponible dans le commerce produit A	○	○	△	×
35		sans traitement	×	-	×	×

Dans ce tableau :

* Dix pièces à tester de 10 x 10 cm, soumises à un
 40 essai de logement en boîte humide de sept jours (50°C; 98 % HR)

ont été liées, serrées au moyen d'une vis miniature, puis soumises aux tests.

** La concentration de toutes les solutions de traitement utilisées comme références était de 1 %, et le traitement les utilisant a été effectué comme pour les solutions selon l'invention.

(1) : La solution de traitement aqueuse a été déposée goutte à goutte sur les plaques d'acier traitées, et ces plaques ont été empilées pour les essais. On a évalué la décoloration et les conditions de corrosion, sur les parties où la solution a été déposée.

(2) : De l'eau courante a été déposée par gouttes sur les plaques d'acier traitées et ces plaques ont été empilées et testées. On a évalué la corrosion aux endroits où des gouttes d'eau ont été déposées.

(3) : Au fond d'un dessiccateur, on a placé une solution aqueuse de HCl, 0,6N, et les plaques d'acier traitées ont été placées sur une plaque perforée dans le dessiccateur, la fermeture ayant lieu ensuite.

Les conditions de corrosion ont été évaluées après 24 heures.

(4) : Le produit commercial A était à base de nitrite de sodium. Evaluations : ○ sans changement ; ◯ faible décoloration ; Δ corrosion appréciable ; X environ 10 % de corrosion ; XX environ 30 % de corrosion ; XXX plus de 60 % de corrosion.

Tableau 2 : Propriétés de peinture directe.

	Propriétés d'adhérence (1) primaires	Propriétés d'adhérence (2) secondaires
Plaques d'acier traitées selon exemples 1-3 de l'invention	10	10
Matériau traité par le produit du commerce A	9	7
matériau non traité	10	10

* .. Peintures utilisées : peintures acrylique et époxy.

(1) Coupe transversale Ericksen 7 mm, unité 2 mm.

Le revêtement a été arraché avec le ruban de cellophane, et l'évaluation a été faite sur la base de la facilité d'arrachement.

(2) Les propriétés d'adhérence du revêtement ont été testées immédiatement après que l'échantillon utilisé dans l'essai d'adhérence primaire ait été immergé dans de l'eau déminéralisée à 40°C durant 24 heures.

Les pièces d'essai sont les mêmes que dans l'essai d'adhérence primaire.

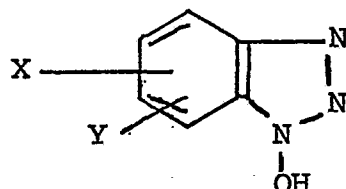
10 Evaluations : (10) excellent - 0 (échec).

Ainsi, conformément à l'invention, non seulement l'action anticorrosion visée peut être appliquée dans des conditions d'environnement diverses, mais on peut également éviter l'élimination de l'agent anticorrosion avant l'étape suivante, et la peinture ou autre traitement nécessaire peuvent être effectués directement, ce qui améliore les conditions de travail. De plus, le problème de la toxicité qui est apparu récemment dans le cas du traitement traditionnel avec le nitrite de sodium, est extrêmement faible dans le cas de l'invention, et dans les opérations de soudage ou autre, il n'y a pas de pollution par fumées, ni de salissement des électrodes entravant le travail. Ainsi, le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages par rapport aux procédés traditionnels de traitement.

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

Procédé pour le traitement anti-corrosion d'acier
stocké, caractérisé par le traitement de l'acier stocké avec
une solution aqueuse ou une émulsion, constituée essentiellement
5 par un composé 1-hydroxybenzotriazole représenté par la formule
générale :

10



dans laquelle X et Y représentent des atomes d'hydrogène et des
groupes hydroxyl, alcoyl, carboxyl, nitro et sulfonique, et
contenant en outre un ou plusieurs acides dicarboxyliques ali-
15 phatiques, et ayant un pH de l'ordre de 7 à 10.

0038364

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP80/00254

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ³ C23F 11/14, C23F 11/12		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C23F 11/14, C23F 11/12	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 49-83639, 1974-8-12 See column 1, lines 5 to 14 NIPPON STEEL CORPORATION	1
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹		Date of Mailing of this International Search Report ²⁰
January 6, 1981 (06.01.81)		January 19, 1981 (19.01.81)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		