



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication:

0 059 136
A2

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 82400214.1

Int. Cl.³: **B 05 D 7/14, B 05 D 1/38**

Date de dépôt: 05.02.82

Priorité: 23.02.81 FR 8103528

Demandeur: ATO CHIMIE, La Défense 5 12/16 Allée des Vosges, F-92400 Courbevoie (FR)

Date de publication de la demande: 01.09.82
Bulletin 82/35

Inventeur: Kabalo, Simon Ralph, 2, rue Saint Thomas, F-27000 Evreux (FR)
Inventeur: Marchese, Franco, 21, Viale Zara, I-20159 Milan (IT)

Etats contractants désignés: BE CH DE GB IT LI NL SE

Mandataire: Phélip, Bruno et al, c/o Cabinet Harlé & Phélip 21, rue de La Rochefoucauld, F-75009 Paris (FR)

Procédé pour l'enduction de substrats métalliques à l'aide de matières plastiques et complexes métal-plastique ainsi obtenus.

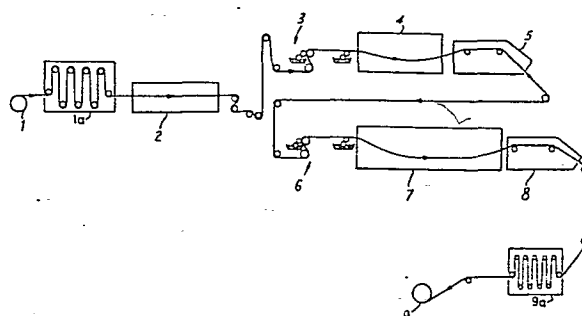
Le procédé comprend les étapes suivantes:

- éduction du métal par un primaire
- séchage et réticulation de ce primaire
- enduction par une suspension de poudre fine polyamidique dans une phase organique
- séchage des constituants de la phase et fusion de la poudre fine pour former une couche continue.

Le primaire contient une résine époxyphénolique ou une résine époxy associée à une résine phénolique, ces deux résines étant additionnées d'un ou plusieurs composés appartenant au groupe suivant:

- polyesters linéaires thermoplastiques
- isocyanates aromatiques ou aliphatiques bloqués
- un ou plusieurs sels minéraux inhibiteurs de corrosion.

La suspension est constituée d'une poudre fine de polyamide (granulométrie inférieure à 40 μ) dispersée dans une phase liquide organique.



EP 0 059 136 A2

Procédé pour l'enduction de substrats métalliques
à l'aide de matières plastiques et complexes métal-
plastique ainsi obtenus.

L'invention concerne le domaine de l'enduc-
5 tion de substrats métalliques. Elle a plus particu-
lièrement pour objet un procédé pour l'enduction de
substrats métalliques à l'aide de matières plastiques
permettant de réaliser des complexes multi-couches
métal-plastique .Elle a également pour objet les
10 produits obtenus par un tel procédé .

A des fins décoratives ou de protection
contre la corrosion, l'industrie a été amenée à réali-
ser des complexes multicouches métal-plastique. Les
procédés employés consistaient dans le collage d'une
15 feuille plastique sur un feuillard approvisionné en
continu à partir d'une bobine, ou dans le laminage à
chaud, sur calandre ou laminoir, d'une tôle préalable-
ment traitée par l'application d'un primaire d'adhé-
rence.

20 Les métaux constituant la tôle étaient en
général l'acier ou l'acier galvanisé ou encore l'alu-
minium ou un alliage à base d'aluminium.

Les plastiques employés étaient principalement
le polychlorure de vinyle, et dans une moindre mesure,
25 le polyéthylène.

La présente invention est relative à l'applica-
tion sur un substrat métallique d'une ou plusieurs cou-
ches de matières plastiques, la couche externe étant
toujours polyamidique.

30 L'objet de la présente invention est d'une
part de fournir un procédé plus économique que les
procédés connus qui partent de films réalisés au
préalable, et d'autre part, de fournir un procédé appli-
cable aux polyamides.

Ces polyamides sont en effet particulièrement intéressants par leurs résistances à la température, à l'abrasion, aux agents chimiques qui sont meilleures que celles des plastiques employés jusqu'ici, tels que le PVC et fournissent une protection totale contre la corrosion au substrat métallique de base.

L'invention a pour objet un procédé pour l'enduction d'un substrat métallique par application d'une couche primaire et d'au moins une couche de matière plastique, caractérisé en ce que la couche primaire comprend une résine choisie parmi les résines époxyphénoliques, les mélanges de résines époxy et de résines phénoliques et les combinaisons desdites résines et mélanges de résines, en ce que la dernière couche de matière plastique est une couche de polyamide appliquée sous forme d'une suspension, dans une phase liquide organique, de poudre de polyamide dont la taille de particules est inférieure à 40 μ et en ce qu'on chauffe l'ensemble jusqu'à fusion de la couche externe de polyamide et obtention d'un revêtement continu.

Les caractéristiques avantageuses de l'invention sont obtenues par la combinaison du choix du primaire et de la couche externe de matière plastique, laquelle est appliquée sous forme d'une suspension de polyamide.

L'invention comporte l'application sur le substrat d'un primaire organique d'accrochage, susceptible d'une modification de structure par la chaleur.

En effet il est indispensable que le substrat métallique destiné à être recouvert de suspension de polyamide soit préalablement enduit d'un primaire, parce que, entre autres fonctions, celui-ci assure la liaison entre le métal et le revêtement de polyamide,



du fait de la très bonne adhésivité qu'il possède à la fois vis-à-vis des métaux et des polyamides.

Le primaire renforce la protection du métal apportée par le revêtement polyamidique tout d'abord en empêchant le cheminement entre métal et polyamide des gaz tels que l'oxygène, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, et ensuite, en venant superposer sa propre action de protection à celle du polyamide.

Les causes de corrosion sont multiples et différentes suivant l'application de l'article métallique enduit; on peut par exemple citer, entre autres:

- l'eau bouillante et les détergents dans le cas des machines à laver le linge ou la vaisselle,
- des agents chimiques divers si les tôles servent à construire des cuves de stockage de ces produits,
- les intempéries si les objets revêtus sont utilisés au dehors.

La présence du primaire est encore plus indispensable lorsque la tôle à revêtir n'a pas subi de traitement de préparation.

Selon la présente invention, le primaire contient une résine époxy en une quantité comprise entre 1 et 20% du poids total du primaire, associée à une résine phénolique en une quantité comprise entre 1 et 20% du poids total du primaire, ou une résine époxy-phénolique en une quantité comprise entre 1 % et 20 % du poids total du primaire ou un mélange des résines ci-dessus dans les mêmes proportions pondérales par rapport au primaire que celles sus-mentionnées.

Selon l'invention, l'action anti-corrosion procurée par le primaire peut être renforcée en ajoutant au primaire des composés chimiques inhibiteurs de corrosion tels que le phosphate de zinc, le tétrahydro-



xychromate de zinc, le chromate de strontium, ces sels pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

Dans une forme préférée de réalisation, la composition du primaire selon l'invention comprend
5 un ou plusieurs des composés appartenant aux

-polyesters linéaires thermoplastiques de PF compris entre 100 et 150°C, solubles dans le mélange de solvants utilisés, dont la teneur est comprise de préférence entre 10 et 25% du poids total du primaire,

10 -isocyanates aliphatiques ou aromatiques bloqués et libérables à partir d'une température de 120°C et dont la teneur est comprise entre 1 à 6% du poids total du primaire,

-un sel minéral inhibiteur de corrosion appartenant au groupe constitué par le phosphate de zinc, le tétrahydroxychromate de zinc, le chromate de strontium, utilisés seuls ou en mélange, la teneur totale étant comprise entre 0,5 et 15% du poids du primaire.

20 La préparation de ces primaires s'effectue sans difficultés dans les appareils de mélange habituels, par exemple ceux pour peintures; il est recommandé d'utiliser des agitateurs disperseurs munis de turbines à dents périphériques particulièrement
25 adaptés aux dispersions et aux empâtages; il est bon d'empâter préalablement les additifs solides (silice, sels minéraux) ou insolubles dans une petite partie des solvants et d'ajouter la pâte obtenue au reste de la composition.

30 Ces techniques de formulation sont à la portée de l'homme de l'art et n'ont donc pas besoin d'être décrites plus en détail.

Selon l'invention, la deuxième étape du procédé d'enduction consiste à revêtir le primaire d'une

suspension d'une poudre fine thermoplastique à base de polyamide , présentée dans un solvant ou mélange de solvants organiques .

Après l'enduction du substrat métallique à l'aide du primaire , il est en général plus avantageux de sécher celui-ci avant d'appliquer la suspension de polyamide . Cette étape n'est toutefois pas indispensable dans la mesure où l'étape finale de chauffage de l'ensemble du revêtement peut permettre un accrochage convenable du primaire sur le substrat . L'étape de chauffage finale provoque la fusion des particules de polyamide et forme sur le substrat une couche continue et lisse . Il s'agit dans la couche de polyamide d'une transformation purement physique réalisée sous l'effet de l'élévation de température , par exemple dans un four de traitement thermique . Cette caractéristique est avantageuse et constitue une différence importante avec les procédés de la technique antérieure dans lesquels le traitement thermique avait pour but d'opérer une transformation chimique assimilable à une réticulation dans la couche de matière plastique finale .

Au contraire, dans l'invention, la couche terminale ou couche de finition est obtenue par évaporation de la phase liquide dans laquelle se trouvent suspendues les particules de polyamide et par fusion des dites particules pour former la couche définitive .

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la taille des grains de la poudre de polyamide correspond à une granulométrie spécifique , se situant dans une gamme inférieure à $40\text{ }\mu$ et de préférence comprise entre 10 et $40\text{ }\mu$, particulièrement entre 10 et $30\text{ }\mu$.

Les poudres mises en suspension sont des poudres de polyamides, c'est-à-dire de résines de haut poids moléculaire obtenues à partir de lactames ou d'aminoacides dont la chaîne hydrocarbonée possède un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 20 comme, par exemple, le caprolactame, l'oenantholactame, le dodécalactame, l'undécanolactame, le dodécanolactame, l'acide 11 amino-undécanoïque, l'acide 12 amino-dodécanoïque.

Le polyamide peut également être un produit de condensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine comme, par exemple, les polyamides 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 9.6, produits de condensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide 1.12 dodécane-dioïque et de la nonaméthylène diamine avec l'acide adipique.

Bien entendu, les poudres peuvent être constituées de copolyamides résultant de la polymérisation des divers monomères cités ci-dessus.

Conviennt particulièrement bien pour la mise en oeuvre du procédé les poudres de :

Polyamide 6, obtenues par polymérisation de l' ϵ -caprolactame
Polyamide 11, obtenues par polycondensation de l'acide 11 amino-undécanoïque
Polyamide 12, obtenues par polycondensation de l'acide 12 amino-dodécanoïque ou du dodécanolactame

ou des copolyamides obtenus par la polymérisation de deux ou de trois des monomères cités ci-dessus.

Des copolyamides intéressants résultent de la polycondensation de l' ϵ -caprolactame, de l'acide amino-undécanoïque et/ou du lauryl lactame.

Plus le poids moléculaire des polyamides constitutifs des poudres est élevé et meilleures sont leur résistance au vieillissement et leurs propriétés mécaniques. Par contre, leur viscosité de fusion est d'autant plus élevée, ce qui nuit à leur étalement sur le substrat lors de la fusion; selon la présente invention la suspension peut contenir des adjuvants favorisant l'étalement du polyamide fondu malgré une viscosité de fusion élevée. Inversement, plus le poids moléculaire est faible et plus le revêtement sera fluide à l'état fondu au détriment de ses propriétés mécaniques, de son vieillissement et de sa résistance aux intempéries.

En général, la viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour une solution de 0,5 g dans 100 ml de métacrésol) des poudres de polyamides, reflet de leur masse moléculaire, est comprise entre les valeurs 0,75 et 1,40; la nature du polyamide et l'application finale du substrat revêtu sont les facteurs déterminants pour choisir la valeur la plus favorable.

Les poudres de polyamides utilisées selon l'invention peuvent être obtenues par toutes sortes de techniques connues de l'homme de l'art, par exemple par broyage de granulés de polyamides préalablement refroidis par de l'azote liquide, ou dissolution de ces granulés dans des solvants à chaud et précipitation par refroidissement, entre autres.

Les procédés par polymérisation anionique du ou des monomères dans des solvants, dans lesquels les polymères se séparent sous forme de poudres du milieu réactionnel dans lequel ils sont devenus insolubles, sont recommandés et, plus particulièrement, ceux décrits dans les brevets FR 1.601.194, 1.601.195 et 1.602.751; en effet, les particules

constituant la poudre sont de petites sphères particulièrement aptes à donner de bonnes suspensions et des revêtements réguliers après fusion sur la tôle.

La phase liquide organique, contenant la poudre de polyamide en suspension, comprend un solvant ou mélange de solvants choisis parmi les alcools, les esters, les hydrocarbures aromatiques, et les cétones, ainsi qu'il est connu de l'homme de l'art pour choisir un solvant approprié aux polyamides.

Des exemples spécifiques de tels solvants sont l'alcool benzylique, la N-méthyl pyrrolidone, l'acétate d'éthylglycol, l'acétate de dibutylglycol ou les mélanges de solvants mis sur le marché sous la dénomination Solvesso 100 et 150.

La suspension à base de poudre de polyamide peut contenir divers additifs favorisant la mise en suspension, tels que la silice expansée (par exemple le produit connu sous le nom Aerosil) ou modifiant la tension superficielle, comme cela est connu par l'homme de l'art dans le domaine des peintures et vernis.

Ces poudres peuvent être à l'état naturel et, par suite, engendrer des revêtements incolores, ou pigmentés, le ou les pigments pouvant être introduits dans la suspension grâce à une résine de coupage ainsi qu'il est connu de l'homme de l'art en vue de la formulation des compositions pigmentées.

Selon l'invention, il est possible d'enduire les substrats métalliques les plus variés, en particulier des tôles d'acier galvanisé, d'aluminium ou d'alliages à base d'aluminium. Il va sans dire que l'enduction peut se faire sur l'une ou les deux faces d'une telle tôle. Le procédé est applicable avec le plus d'avantages à des feuillets métalliques d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm environ. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche externe polyamidique de finition est comprise entre 20 et 50 μ environ.

Le procédé de l'invention sera maintenant illustré sans être aucunement limité par les exemples et la description ci-après, faites en référence aux dessins annexés sur lesquels :

Fig. 1 illustre schématiquement un procédé d'enduction en continu d'un feuillet métallique.

Fig. 2 représente une variante d'exécution de l'opération d'enduction primaire.

En se référant à la figure 1, on voit à la gauche de la figure le poste de déroulement du feuillet. Il comprend une bobine 1 et un accumulateur la permettant d'amortir les variations de longueur et de tension consécutives aux changements de bobines.

La référence 2 désigne schématiquement une installation de traitement de surface qui comprend en réalité plusieurs postes à savoir:

- 5 -dégraissage grossier
- brossage
- dégraissage fin
- rinçage à chaud
- phosphatation
- chromatation
- 10 -rinçage à froid
- rinçage chromique

Ces postes consistent en des bacs différents où circule le feuillard.

15 Le feuillard passe ensuite dans un poste 3 d'enduction de primaire. Dans l'exemple schématiquement représenté à la figure 1, le poste 3 comprend un duo de cylindres travaillant d'après la technique connue dite " reverse roll" . Une variante d'exécution de cette étape d'enduction/^{de}primaire est représentée à la figure 2 . Celle-ci représente schématiquement une enduction par la technique dite/^{de}rotogravure . Dans ce cas la solution/^àappliquer est contenue dans un bac 10 et déposée sur le feuillard par un duo de cylindres 11,12.

25 Il va sans dire que pour enduire les deux faces du feuillard il faut prévoir un autre poste d'enduction du même type .

En général une épaisseur finale de 6 à 7 microns est considérée comme suffisante pour le primaire .

30 En se référant de nouveau à la figure 1 on a désigné par la référence générale 4 un four de séchage et de réticulation du primaire déposé au poste 3. La température à atteindre dans le four 4 dépendra évidemment de la nature du primaire .

Dans la pratique on se sert de la température atteinte par le métal du feuillard (dite pic métal température ou PMT) comme mesure de la température de cuisson vraie du primaire .

5 L'installation représentée à la figure 1 pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention comprend ensuite un poste de refroidissement 5 par air pulsé du feuillard enduit de primaire . Le poste 6 sert à appliquer sur le feuillard déjà enduit de primaire
10 une couche de dispersion de poudre fine polyamidique selon l'invention. Dans l'exemple représenté le poste 6 comprend un duo de cylindres travaillant suivant le principe de la rotogravure (similaire à figure 2). Un four 7 de séchage et de gélification
15 sert à évacuer les solvants de la phase organique et à fondre les grains de poudre fine pour en faire une couche continue . A sa sortie du four 7 le feuillard passe dans un poste refroidisseur 8 puis dans un enrouleur 9 précédé de son accumulateur
20 9a .

Les conditions de température dans le four 7 dépendront de la nature des polyamides utilisés.

On admet que l'aire comprise entre la courbe des températures enregistrée sur la tôle entre l'entrée
25 et la sortie du four, l'axe des abscisses (gradué indifféremment en espace ou temps) et les deux verticales correspondant à l'entrée et à la sortie du four, correspond à l'énergie employée pour réaliser les opérations d'évacuation des solvants, réticulation
30 du liant de coupage et fusion de la poudre polyamidique.

L'expérience a montré que suivant l'application envisagée, les propriétés recherchées et leur degré d'intensité, on pouvait faire varier les PMT ci-dessus dans l'intervalle 230° à 260°C. Ces indications

sont données à l'homme de l'art à titre purement illustratif et il va sans dire qu'on peut s'en écarter sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

- 5 On voit donc que le procédé de l'invention permet de traiter des substrats métalliques présentés en bobines , grâce à une ligne de fabrication en continu du genre représenté à la figure 1.

- 10 Dans les exemples purement illustratifs qui suivent , on a mis en oeuvre diverses formulations de primaire et de couches polyamidiques de finition. Dans ces exemples toutes les parties sont indiquées en poids, sauf indication contraire et les divers composants sont énumérés dans l'ordre de leur intervention et d'introduction au sein de la composition.

<u>FORMULE I (primaire)</u>		<u>% en poids</u>
Dynapol L 411	(polyester linéaire thermoplastique de Dynamit Nobel)	17
20	Acétate d'éthyl glycol	10,5
	Solvesso 100	10,5
	(solvant de la Société Esso)	
	Aérosil 300	0,3
	(silice dispersante micronisée de la	
25	Société Degussa)	
	Phosphate de zinc	7,5
	Dioxyde de titane	11
	Résine phénolique PR 897	6
	(polycondensat phénolique non plastifié	
30	de la Société Hoechst)	
	Epikote 1001	1,5
	(polycondensat d'épichlorhydrine et	
	diphénylolpropane de la Société Shell)	
	Solution d'acide phosphorique à 10%	
	dans le butanol	1
	Acétate d'éthyl glycol	34,7
		<u>100</u>

Ce primaire se caractérise par une absence totale de jaunissement et une bonne souplesse due à la présence de polyester; par contre, sa tenue à l'eau bouillante est médiocre.

5	<u>FORMULE II (primaire)</u>	<u>% en poids</u>
	Phénoxy PK HH	12
	(polycondensat d'épichlorhydrine et de diphenylol propane fabriqué par Union Carbide)	
10	Tétrahydroxychromate de zinc	10
	Aérosil 300	0,5
	Ethyl glycol	25
	Toluène	29,5
	Résine phénolique PR 897	2
15	Desmodur L 2248	2
	(isocyanate aliphatique bloqué de Bayer)	
	Acétate d'éthylglycol	19
		<u>100</u>

20 Ce primaire se caractérise également par une absence de jaunissement.

	<u>FORMULE III(primaire)</u>	<u>% en poids</u>
	Acétate d'éthyl glycol	8
	Résine phénolique PR 897	12
25	Diméthyl formamide	6,5
	Dioxyde de titane	38
	Chromate de strontium	3,8
	Acétate d'éthyl glycol	3,1
	Solvesso 100	3,1
30	(Solvant de la Société ESSO)	
	Epikote 1007	
	(polycondensat d'épichlorhydrine et diphenylolpropane de la Sté SHELL)	4,3
	Acétate d'éthylglycol	4,3
	Solution d'acide phosphorique à 10% dans le butanol	2,5
	Résine phénoxy PK HH	2,4
	(polycondensat d'épichlorhydrine et diphenylol propane à haut poids moléculaire fabriqué par Union Carbide)	
	Acétate d'éthylglycol	12
		<u>100</u>

Ce primaire se caractérise par une bonne tenue à l'eau bouillante. On voit donc que la formulation du primaire peut être adaptée à l'utilisation finale de la tôle revêtue.

- 5 C'est ainsi que les formules décrites dans les exemples I et II seront recommandées pour leur absence de jaunissement. Ce dernier, dans certaines applications, n'est pas souhaitable car il arrive parfois que la sous-couche se laisse voir par transparence à travers le revêtement de polyamide. Par contre, leur tenue à l'eau bouillante n'est pas très bonne.

C'est l'inverse dans le cas du primaire de l'exemple III qui est jaune mais résiste très bien à l'eau très chaude : 75°C.

15 FORMULE IV (polyamide)

Dispersion de polyamide

Poudre polyamide chargée à

25% de TiO_2 40%

Alcool benzylique 60%

20

100%

Dans ce même type de formule, on peut substituer à l'alcool benzylique les solvants suivants:

-isophorone

-acétate d'éthylglycol

25 -dibutylglycolacétate

La poudre de polyamide peut, suivant les applications recherchées, avoir une concentration dans la dispersion variant de 20 à 50%

FORMULE V (polyamide)

Les composants étant, comme il a été dit précédemment pour le primaire, ajoutés dans l'ordre indiqué ci-dessous, la formule s'établit comme suit:

	composant	taux %	fourchette possible %	nature
	alcool benzylique	20		
5	Paraloïd DM54(1)	2	0 à 6	résine acrylique thermoplastique
	poudre polyamide chargée à 25% TiO_2	38	25 à 45	
	Paraloïd B 48(2)	1,5	0 à 6	ester acrylique thermoplastique
10	alcool benzylique	<u>38,5</u>		
	100 parties			
	(1)facilite le mouillage et l'adhésion			
	(2)facilite l'adhérence sur le primaire			
15	fournisseur: Röhm et Haas			
	<u>FORMULE VI</u> (polyamide)			
	composant	taux %	fourchette possible %	nature
	n.méthylpyrrolidone	40		
20	Epikote 1001(1)	3	0 à 8	polycondensat d'épichlorhydrine et diphenylolpropane
	Silicone 0L(2)	0,1		polyméthylsiloxane
25	Disperbyk (3)	0,3		sel de baryum d'un acide polycarboxylique
	poudre polyamide chargée à 25% de TiO_2	40	25 à 45	
30	Cymel 303(4)	0,3	0 à 1	hexaméthoxyméthylméthylamine
	n-méthyl pyrrolidone	<u>16,3</u>		
	100			

Suite

(1) produit SHELL

(2) produit BAYER-agent tensioactif favorisant
l'étalement

5 (3) produit MALLINCKRODT-agent de stabilisation de
la dispersion

(4) produit AMERICAN CYANAMID-agent réticulant de
la résine Epikote

10 Il sert également de résine de coupage, vecteur
des additifs divers ou d'un complément de charges
permettant la mise à la teinte de la couche de fini-
tion.

EXEMPLE 1

15 Un feuillard d'acier doux en bande continue de
0,7 mm d'épaisseur, ayant subi une préparation de sur-
face dans le double but de protection contre la
corrosion et de promotion de l'adhérence avec le
produit commercial référencé BONDERITE 914 de la
Société PARKER, est introduit au poste 3 d'enduc-
20 tion de primaire avec une vitesse d'environ 30 m/mn.

Il y reçoit une couche de primaire selon la
formule III de 7 microns d'épaisseur à sec, et
séjourne dans le four 4 pendant une durée d'envi-
ron 30 à 60 secondes et atteint un "Pic Métal
25 Température" (PMT) de 241°C. Il passe dans le refroi-
dissement 5 avant de se présenter à l'entrée du pos-
te 6 d'enduction où il reçoit une couche de
polyamide 11 selon formule IV d'épaisseur à sec de
30 microns. Dans le four 7, le feuillard atteint un
30 PMT de 230°C avant d'être refroidi et enroulé.

Le complexe multicouches métalloplastique obtenu
peut subir avec succès sans présenter le phénomène
de décollement du revêtement plastique le test
d'immersion pendant 1000 heures dans l'eau bouillante
sur des éprouvettes ayant subi des entailles en forme
de croix dans le revêtement.

EXEMPLE 2

- Un feuillard d'aluminium en bande continue de 0,5 mm d'épaisseur, ayant subi une préparation de surface avec le produit commercial référencé
- 5 COLARDIN 6204 de la Société C.F.P.I., reçoit au poste d'enduction 3 une couche primaire selon la formule^{II}, d'épaisseur à sec de 4 à 5 microns et atteint dans le four 4 un PMT de 249°C
- De même, dans le deuxième four 7 le feuillard
- 10 atteint aussi un PMT de 249°C après application d'une couche de formule VI où le polyamide est un polyamide 12 dont il conservera une épaisseur à sec de 25 microns.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour l'enduction d'un substrat métallique par application d'une couche primaire et d'au moins une couche de matière plastique, caractérisé en ce que la couche primaire comprend une résine choisie parmi les résines époxyphénoliques, les mélanges de résines époxy et de résines phénoliques et les combinaisons desdites résines et mélanges de résines, en ce que la dernière couche de matière plastique est une couche de polyamide appliquée sous forme d'une suspension, dans une phase liquide organique, de poudre de polyamide dont la taille de particules est inférieure à 40 μ et en ce qu'on chauffe l'ensemble jusqu'à fusion de la couche externe de polyamide et obtention d'un revêtement continu.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat métallique est en alliage ferreux, en acier, en acier galvanisé, en aluminium ou en alliage d'aluminium.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'on traite des tôles ou feuillets métalliques, par exemple d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm environ, de préférence en continu.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, en vue de l'application du primaire, la teneur en résine époxyphénolique ou résine époxy associée à la résine phénolique est comprise entre 1 et 20 pour cent du poids total du primaire.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le primaire contient un sel minéral inhibiteur de corrosion appartenant au groupe constitué par le phosphate de zinc, le tétrahydroxychromate de zinc, le chromate de strontium, utilisés seuls ou en mélange, la teneur totale étant comprise entre 0,5 et 15% du poids du primaire.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le primaire comprend un ou plusieurs des composés appartenant aux

-polyesters linéaires thermoplastiques de PF
5 compris entre 100 et 150°C, solubles dans le mélange de solvants utilisés, dont la teneur est comprise de préférence entre 10 et 25% du poids total du primaire,

-isocyanates aliphatiques ou aromatiques bloqués
10 et libérables à partir d'une température de 120°C et dont la teneur est comprise entre 1 à 6% du poids total du primaire.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on sèche et réticule
15 le primaire par chauffage, en particulier entre 230 et 260°C environ.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la taille des grains de la poudre de polyamide, appliquée sous forme de
20 suspension sur le substrat revêtu du primaire, est comprise entre 10 et 40 μ , en particulier entre 10 et 30 μ environ.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les poudres de
25 polyamides constituant les suspensions sont à base de polyamides contenant 4 à 20 atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée.

10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les poudres de polyamide
30 polyamides appartenant au groupe constitué par le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12 ou les copolyamides 6/11, 6/12, 6/11/12, 11/12.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la viscosité
35 inhérente (mesurée à 20°C pour une solution de 0,5g

dans 100 ml de métacrésol) des poudres de polyamides reflète de leur masse moléculaire, est comprise entre les valeurs 0,75 et 1,40

5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la phase liquide organique, contenant la poudre de polyamide en suspension, comprend un solvant ou mélange de solvants choisis parmi les alcools, les esters, les hydrocarbures aromatiques et les cétones.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les poudres de polyamide sont utilisées à l'état naturel ou additionnées d'un ou plusieurs pigments, pouvant être
15 introduits dans la suspension grâce à une résine de coupage.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le chauffage final réalisant la couche externe polyamidique continue par
20 transformation purement physique (fusion des particules de polyamide) est opéré entre 230 et 260°C environ.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'épaisseur du primaire est de l'ordre de 6 à 7 microns.

25 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on traite des feuillards métalliques d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm environ et en ce que l'épaisseur de la couche externe polyamidique est comprise entre 20 et
30 50 μ environ.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on revêt sur une ou sur deux faces le substrat présenté en tôle ou en feuillard.

18. Complexes métal-plastique obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

5 19. Complexes métal-plastique comprenant un feuillard métallique d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 5 mm environ, un primaire d'accrochage et une couche continue externe polyamidique d'épaisseur comprise entre 20 et 50 μ environ.

Fig:1

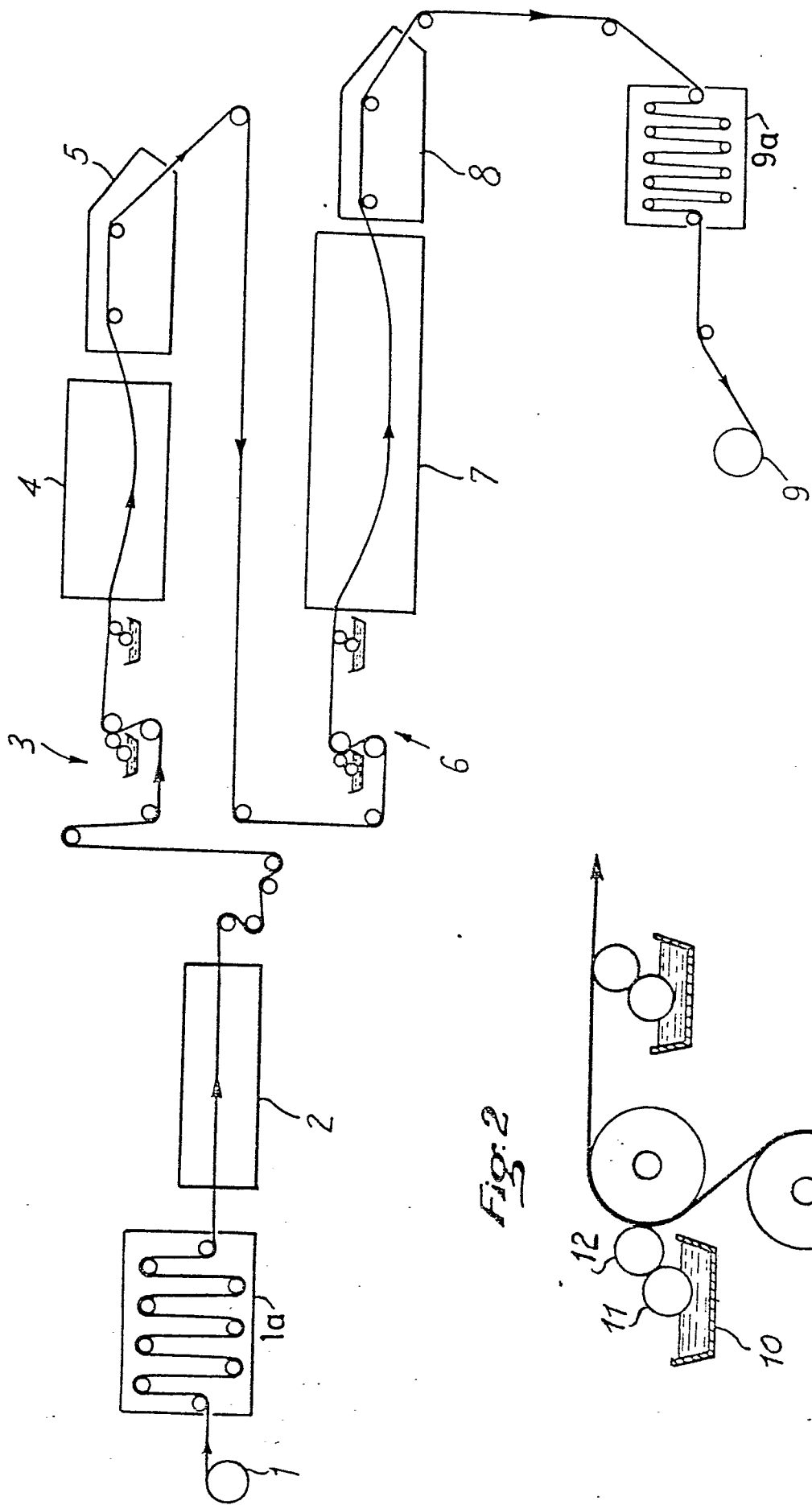


Fig:2

