

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420391.0**

⑤① Int. Cl.4: **C 25 D 11/06**

㉔ Date de dépôt: **21.11.88**

③⑩ Priorité: **23.11.87 FR 8716674**

④③ Date de publication de la demande:
31.05.89 Bulletin 89/22

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **CEGEDUR SOCIETE DE
TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY**
23, Rue Balzac
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur: **Layre, René**
12, rue Paul Doumer
F-38100 Grenoble (FR)

Kucza, Monique
La Gatelière
F-38960 ST. Etienne de Crossey (FR)

⑦④ Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

⑤④ **Procédé d'anodisation en continu de bandes en aluminium ou en un de ses alliages destinées à être revêtues d'un produit organique.**

⑤⑦ L'invention est relative à un procédé d'anodisation en continu de bandes en aluminium ou en un de ses alliages.

Il consiste à anodiser lesdites bandes circulant à grande vitesse dans un électrolyte à base d'acide minéral contenant au moins une fonction carboxyle et/ou hydroxyle, au moins un radical du type vinylique, acrylique, maléique, fumarique et au moins un sel métallique tel que par exemple un sel de chrome trivalent.

Il trouve son application dans l'obtention de bandes d'aluminium ou d'alliages d'aluminium adhérent solidement et de façon durable à un revêtement organique et destinées notamment soit à l'emballage, soit au bâtiment, soit encore à la confection par collage d'éléments de structures composés de plusieurs substrats métalliques.

Description

PROCEDE D'ANODISATION EN CONTINU DE BANDES EN ALUMINIUM OU EN UN DE SES ALLIAGES DESTINEES A ETRE REVETUES D'UN PRODUIT ORGANIQUE

La présente invention est relative à un procédé d'anodisation en continu de bandes en aluminium ou en un de ses alliages destinées à être revêtues d'un produit organique.

Bien que l'aluminium et ses alliages offrent une bonne résistance à la corrosion, il est parfois nécessaire pour certaines applications en milieu agressif de protéger leur surface au moyen d'un revêtement organique tel que, par exemple, une peinture, une laque ou un vernis. De même, quand on veut réaliser des ensembles formés de plusieurs éléments à base d'aluminium, un des moyens consiste à revêtir les surfaces desdits éléments de produits organiques tels que des colles afin de les rendre solidaires les uns des autres.

L'obtention de tels produits composites pose généralement le problème de l'adhérence du revêtement au substrat métallique tant du point de vue de sa solidité que de sa durabilité sachant que certains facteurs comme l'humidité de l'air peuvent à la longue diminuer cette adhérence et entraîner des décollements du revêtement.

Ce problème a reçu des solutions plus ou moins satisfaisantes qui consistent généralement à modifier l'état de surface du substrat afin d'augmenter sa surface spécifique et d'y créer un relief favorable à l'accrochage du revêtement.

Cette modification peut être obtenue notamment par anodisation, procédé consistant à soumettre le substrat à un traitement électrochimique dans un électrolyte acide, de façon à développer une couche d'oxyde relativement poreuse, ce qui, suivant les conditions d'obtention permet de former des reliefs qui répondent plus ou moins bien au problème d'adhérence. Ainsi, le brevet US 4 085 012 revendique un procédé d'anodisation dans lequel on met en oeuvre une solution aqueuse d'acide phosphorique de concentration en poids comprise entre 3 et 20 % à une température comprise entre 10 et 30°C sous une tension comprise entre 3 et 25 volts et qui permet de développer une couche d'oxyde en forme de colonnes.

La surface de cette couche constitue une bonne base d'accrochage pour une résine du type epoxy et permet de réaliser des produits composites qui, par collage entre eux, conduisent à des structures présentant une bonne résistance à l'humidité.

On connaît également la demande de brevet européen n° 181 173 qui revendique "un procédé de formation d'un film d'oxyde anodique sur une bande d'aluminium par passage en continu de la bande dans un électrolyte contenant de l'acide phosphorique maintenu à une température comprise entre 25 et 80°C, le temps de contact entre la bande et l'électrolyte étant inférieur à 15 secondes, temps durant lequel la bande est anodisée sous une densité de courant d'au moins 250 A/m²".

Suivant cette demande, le film obtenu constitue une bonne base d'accrochage pour l'application de peintures ou de laques ou pour la réalisation de

structures à base d'aluminium.

A la différence du brevet précédent qui s'applique à des pièces traitées en batch, on a dans cette demande, cherché à la fois à rendre le procédé compatible avec les installations de traitement au défilé où la vitesse de déplacement des bandes est de l'ordre de 150 à 250 m/min et à éviter d'utiliser des cuves de traitement trop longues, ce qui suppose des durées d'anodisation très courtes et dans le cas présent inférieures à 15 secondes. Mais, comme il faut néanmoins réaliser des épaisseurs de film suffisantes pour obtenir les propriétés d'adhérence souhaitées, on est obligé de mettre en oeuvre des densités de courant relativement élevées puisqu'elles peuvent atteindre 2000 A/m².

De plus, les températures d'anodisation sont ici beaucoup plus élevées que dans le brevet précédent : 25 à 80°C au lieu de 10 à 30°C et cela est expliqué dans la demande de la façon suivante : le film d'oxyde qui se forme par anodisation est redissout partiellement par l'acide notamment à l'intérieur des pores ce qui a pour effet de les agrandir et d'accroître la surface spécifique du film. Si la température de l'électrolyte est trop basse, cette dissolution n'est pas suffisante pour accroître la surface. Mais, par contre, cette température ne doit pas non plus être trop élevée car le film peut alors être redissout complètement par l'acide.

Ainsi, le procédé de cette demande n'est applicable que dans une gamme de températures reconnue critique par la demanderesse et cette criticité est accrue en raison des temps de contact très courts du substrat avec l'électrolyte qui ont pour effet de provoquer une dissolution plus ou moins aléatoire de l'oxyde. D'où l'obligation pour stabiliser cette dissolution de procéder à des réglages de température, de concentration d'acide, de densité de courant, de tension et de durée très précis et fonction de la nature de chacun des substrats traités.

Si ce procédé conduit finalement à des surfaces présentant une adhérence convenable vis à vis de différents revêtements organiques, on constate cependant que cette adhérence a une durabilité limitée.

C'est dans le but d'éviter le manque de stabilité de ce procédé et l'insuffisance de la durabilité de l'adhérence, que la demanderesse a mis au point dans le cadre de l'anodisation de bandes en aluminium ou en alliage d'aluminium circulant à grande vitesse dans un électrolyte à base d'acide minéral suivi d'un rinçage à l'eau puis d'un séchage, un nouveau procédé caractérisé en ce que l'on ajoute audit électrolyte au moins un composé organométallique possédant au moins une fonction carboxyle et/ou hydroxyle.

Ainsi, ce qui différencie le procédé du précédent c'est la présence d'un composé organométallique. En effet, on a eu l'idée puis vérifié qu'un tel composé permettait de stabiliser le procédé et de le

rendre moins dépendant des paramètres d'anodisation tels que la température notamment et ce tout en gardant des durées d'anodisation très courtes.

De plus, ces composés réagissent avec l'oxyde en formant une liaison solide capable de se polymériser par autocondensation quand lors du rinçage, le pH de l'électrolyte acide qui recouvre la surface tend vers la neutralité. Ce processus confère à l'oxyde des propriétés d'adhérence vis à vis des revêtements organiques particulièrement bonnes en ce qui concerne à la fois leur solidité et leur durabilité.

De préférence, ces composés renferment un radical organique que l'on choisit en fonction de la nature du revêtement organique. Ce sont en particulier les radicaux vinylique, acrylique, maléique et fumarique.

Quant à la partie métallique, on a remarqué que les sels de chrome trivalent conduisaient à de bons résultats.

Par ailleurs, il a été vérifié que les effets du procédé étaient obtenus dès l'instant où le composé organométallique formait un film monomoléculaire à la surface de la bande traitée. Ainsi, dans le cas d'un organométallique contenant du chrome, cela correspond à un film contenant de 1 à 3 mg/m² de Cr³⁺.

Quant à l'acide minéral, constitutif de l'électrolyte, il peut être choisi parmi les acides sulfurique, phosphorique et leurs mélanges. Il est préférable pour des questions économiques d'effectuer l'anodisation sous courant alternatif mais le courant continu convient également.

Si les températures, les durées et les densités de courant d'anodisation ainsi que les concentrations des acides peuvent être choisis dans la gamme de valeurs habituelles, il est préférable que le rinçage soit effectué à une température comprise entre 70 et 80°C de façon à accélérer les conditions de polymérisation du composé organo métallique.

Après séchage, la bande ainsi traitée présente une surface d'oxyde recouverte d'une couche monomoléculaire de composé organométallique greffée chimiquement à l'oxyde et ayant des propriétés organophiles en égard aux revêtements organiques.

La présente invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant :

Une bande en alliage d'aluminium du type 5052 suivant les normes de l'Aluminium Association, d'épaisseur 0,24 mm a été anodisée au défilé par passage pendant 5 secondes dans un électrolyte contenant 100 g/l d'acide phosphorique et 0,5 g/l de chlorure méthacrylique de chrome. La densité de courant étant comprise entre 8 et 20 A/dm² et la tension entre 20 et 50 volts, la température de l'électrolyte a évolué entre 60 et 70°C.

A la sortie de la cuve d'anodisation, la bande a été rincée dans de l'eau à 65°C puis séchée et enfin revêtue de 12 g/m² de vernis organosol epoxyphénolique utilisé pour le revêtement intérieur de boîtes et de couvercles.

Cette bande destinée au boîtage alimentaire a montré une très bonne adhérence lors des tests constitués par l'emboutissage multipasses et les

essais de déchirure "feathering". Ainsi, au cours de ce dernier test consistant à soumettre le produit revêtu à une opération de pasteurisation dans l'eau déminéralisée pendant 30 minutes à 70°C puis à une déchirure au banc de traction après une pré-incision du métal jusqu'au verso du revêtement, on a constaté que le décollement du revêtement ne dépassait pas 0,5 mm par rapport à l'endroit de la rupture du métal.

D'autre part, les mesures de porosité par la méthode "WACO" effectuées sur les corps de boîtes pasteurisés et stérilisés en milieu agressif a donné des valeurs de courant de fuite < 5 mA ce qui répond parfaitement aux normes imposées par les utilisateurs.

Ces résultats ont été confirmés après une durée de stockage de 6 mois.

L'invention trouve son application dans l'obtention de bandes d'aluminium ou d'alliage d'aluminium revêtues d'un matériau organique et destinées notamment soit à l'emballage, soit au bâtiment, soit encore à la confection par collage d'éléments de structure composés de plusieurs substrats métalliques.

Revendications

1. Procédé d'anodisation en continu de bandes en aluminium ou en un de ses alliages permettant de développer une surface qui adhère solidement et durablement à un revêtement organique dans lequel lesdites bandes circulent à grande vitesse dans un électrolyte à base d'acide minéral puis sont rincées à l'eau et séchées, caractérisé en ce que l'on ajoute audit électrolyte au moins un composé organométallique possédant au moins une fonction carboxyle et/ou hydroxyle.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé renferme un radical organique qui appartient au groupe constitué par les radicaux vinylique, acrylique, maléique et fumarique.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé contient du chrome trivalent.

4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé a une concentration dans l'électrolyte tel qu'il forme à la surface de la bande après anodisation une couche monomoléculaire.

5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le composé forme à la surface de la bande après anodisation un film contenant 1 à 3 mg de Cr³⁺ par m².

6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'acide minéral appartient au groupe constitué par les acides sulfurique et phosphorique et leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'anodisation est faite sous courant alternatif.

8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rinçage s'effectue à une température comprise entre 70 et 80°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	US-A-3 524 799 (DALE) -----		C 25 D 11/06
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-02-1989	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande E : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			