

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 408 423 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90401929.6**

51 Int. Cl.⁵: **C23F 11/10**

22 Date de dépôt: **04.07.90**

30 Priorité: **12.07.89 FR 8909378**
04.05.90 FR 9005670

43 Date de publication de la demande:
16.01.91 Bulletin 91/03

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

71 Demandeur: **Lapluye, Gérard**
La Roseraie, 108/112 Avenue de Paris
F-78000 Versailles(FR)

Demandeur: **Fan, Bo Tao**
3, Rue Curial
F-75019 Paris(FR)

72 Inventeur: **Lapluye, Gérard**
La Roseraie, 108/112 Avenue de Paris
F-78000 Versailles(FR)
Inventeur: **Fan, Bo Tao**
3, Rue Curial
F-75019 Paris(FR)

74 Mandataire: **Ores, Irène et al**
CABINET ORES 6, Avenue de Messine
F-75008 Paris(FR)

54 **Compositions protectrices des métaux, leurs procédés de préparation, et procédés de protection des métaux.**

57 La présente invention est relative à des compositions protectrices des métaux qui contiennent un mélange constitué d'acide stéarique, de dicyclohexylamine, et d'un dérivé d'azole, et plus particulièrement à des compositions contenant de 0,8 à 1,5 g/l de 1-phényl-5-mercaptotétrazole, et de 0,005 à 0,01 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau, ainsi qu'à son procédé de préparation, et à des méthodes de protection des métaux, utilisant lesdites compositions.

EP 0 408 423 A1

COMPOSITIONS PROTECTRICES DES METAUX, LEURS PROCEDES DE PREPARATION, ET PROCEDES DE PROTECTION DES METAUX

La présente invention est relative à des compositions protectrices des métaux ainsi qu'à un procédé pour la fabrication desdites compositions, et à un procédé de protection des métaux.

De nombreux métaux subissent une oxydation superficielle du simple fait de leur exposition à l'air. Ceci a pour conséquence non seulement une altération de la couleur et de la brillance desdits métaux, mais également une altération de leurs propriétés, telles que la conductivité.

Il est donc important de disposer de produits permettant la protection des surfaces métalliques, dans le but de conserver leur aspect décoratif, et leurs propriétés fonctionnelles.

Certains produits ont été conçus dans ce but. Ces produits présentent cependant l'inconvénient de contenir des solvants organiques tels que le dichloroéthane, qui, outre leur odeur désagréable, présentent une certaine toxicité, ce qui en limite l'emploi.

Certains de ces produits contiennent de l'acide chromique. Ce composé, qui convient au nettoyage des surfaces métalliques, n'a en revanche qu'une efficacité limitée pour protéger celles-ci contre l'oxydation.

Le but de la présente invention est donc de fournir une nouvelle composition protectrice des métaux plus efficace que les compositions connues, et non-toxique car ne nécessitant pas l'emploi d'un solvant organique.

La présente invention a pour objet des compositions protectrices des métaux caractérisées en ce qu'elles contiennent un mélange constitué d'acide stéarique, de dicyclohexylamine, et d'un dérivé d'azole doté de propriétés anticorrosives.

Selon un mode de réalisation préférée des compositions protectrices des métaux conformes à la présente invention, elles contiennent un mélange comprenant de 0,8 à 1,5 g/l d'un dérivé d'azole approprié, doté de propriétés anti-corrosives, et de 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans un rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.

Selon une disposition préférée de ce mode de réalisation, ladite composition contient un mélange constitué de 0,8 à 1,5 g/l de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole, et 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans un rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.

La présente invention a en outre pour objet un procédé de préparation d'une composition protectrice des métaux, caractérisé en ce que l'on prépare une solution d'un dérivé d'azole approprié, doté de propriétés anti-corrosives, dans l'eau, à une

concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.

5 Selon un mode de mise en oeuvre préféré de ce procédé, l'on prépare une solution de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.

10 La présente invention a en outre pour objet un procédé pour protéger une surface métallique, caractérisé en ce que ladite surface métallique est mise en contact avec une composition protectrice selon la présente invention, puis rincée à l'eau.

15 Selon un mode de mise en oeuvre préféré de ce procédé, la surface métallique à protéger est immergée dans la composition protectrice.

20 Selon un autre mode de mise en oeuvre de ce procédé, la composition protectrice est pulvérisée sur la surface métallique à protéger.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de préparation des compositions et de mise en oeuvre des procédés de protection des métaux qui font l'objet de la présente invention.

25 Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de la présente invention dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

1 - PREPARATION DE COMPOSITIONS PROTECTRICES DES METAUX CONFORMES A LA PRESENTE INVENTION

EXEMPLE 1

40 On prépare une solution à 1 g/l de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole.

45 On effectue un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1. Le mélange est porté à 70 °C, puis refroidi à température ambiante. 0,005 g de ce mélange réduit en poudre sont dissous, par agitation, dans un litre de solution de 1-phényl-5-mécaptotétrazole.

EXEMPLE 2

50 On opère suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant une solution à 1,5 g/l de 1-

phényl-5-mercaptotétrazole, à laquelle on ajoute 0,008 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine.

EXEMPLE 3

On opère suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant une solution à 0,8 g/l de 1-phényl-5-mercaptotétrazole, à laquelle on ajoute 0,006 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine.

EXEMPLE 4

On opère suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant une solution à 1,2 g/l de 1-phényl-5-mercaptotétrazole, à laquelle on ajoute 0,01 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine.

II - TRAITEMENT DES METAUX EN VUE DE LEUR PROTECTION

EXEMPLE 5

La surface métallique à traiter est décapée, si nécessaire, par un traitement à l'acide chromique, suivi d'un traitement par NH_3 concentré, puis rincée à l'eau du robinet et à l'eau distillée. La surface à traiter est immergée dans la composition protectrice préparée selon l'un des exemples 1 à 4, maintenue à une température de 30 à 40 °C, pendant une durée de 3 à 5 mn, puis rincée deux fois à l'eau distillée. Le premier rinçage est effectué à température ambiante, le deuxième rinçage à une température de 50 à 60 °C. La surface métallique est ensuite séchée à une température d'environ 60 à 70 °C.

EXEMPLE 6

Après décapage de la surface métallique à traiter, une composition protectrice préparée selon l'un des exemples 1 à 4 est pulvérisée sur la surface à protéger et laissée au contact de celle-ci pendant 3 à 5 mn.

La surface ainsi traitée est rincée et séchée comme décrit à l'exemple précédent.

Un litre de solution protectrice permet de traiter, par l'une ou l'autre des méthodes données en exemple, une surface métallique de 40 à 70 dm².

III - CONTROLE DE L'EFFICACITE DES COMPOSITIONS PROTECTRICES SELON L'INVENTION

5 EXEMPLE 7

Des objets métalliques traités comme décrit aux exemples 5 et 6 sont exposés à une atmosphère contenant 1% d' H_2S , jusqu'à apparition d'un changement de couleur.

10 Dans ces conditions, un objet en argent non traité change de couleur au bout de 2 mn, alors que l'objet traité conserve sa couleur pendant 60 mn.

15 Une plaquette de cuivre non traitée change entièrement de couleur au bout d'une minute, alors qu'une plaque de cuivre traitée commence à changer de couleur au bout de 132 minutes.

20 Un objet en or 18 carats change de couleur après 60 mn sans traitement, et 230 mn après traitement.

Revendications

25

1°) Composition protectrice des métaux, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange constitué d'acide stéarique, de dicyclohexylamine, et d'un dérivé d'azole possédant des propriétés anti-corrosives.

30

2°) Composition protectrice des métaux, selon la Revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient un mélange constitué de 0,8 à 1,5 g/l d'un dérivé d'azole doté de propriétés anti-corrosives, et de 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.

35

3°) Composition protectrice des métaux, selon une quelconque des Revendications 1 ou 2 caractérisée en ce qu'elle contient un mélange constitué de 0,8 à 1,5 g/l de 1-phényl-5-mercaptotétrazole, et 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.

40

45

4°) Procédé de préparation d'une composition protectrice des métaux, caractérisé en ce que l'on prépare une solution d'un dérivé d'azole approprié, doté de propriétés anti-corrosives, dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.

50

55

5°) Procédé de préparation d'une composition protectrice des métaux selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on prépare une solution de 1-phényl-5-mercaptotétrazole dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange

équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.

6°) Procédé pour protéger une surface métallique, caractérisé en ce que ladite surface métallique est mise en contact avec une composition protectrice selon une quelconque des revendications 1 à 3, puis rincée à l'eau.

5

7°) Procédé selon la Revendication 6, caractérisé en ce que la surface métallique à protéger est immergée dans la composition protectrice.

10

8°) Procédé selon la Revendication 6, caractérisé en ce que la composition protectrice est pulvérisée sur la surface métallique à protéger.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 6, 9 août 1982, page 484, résumé no. 46455h, Columbus, Ohio, US; A. RAUSCHER et al.: "Inhibitive effect of some heterocyclic mercaptan derivatives and their relation to parameters describing chemical structure", & KORROZ. FIGY. 1982, 22(2), 27-32 ---	1-3	C 23 F 11/10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 20, 16 mai 1977, page 101, résumé no. 141827n, Columbus, Ohio, US; & CZ-A-165 655 (P. MITYSKA et al.) 15-11-1976 ---	1-3	
A	US-A-3 382 087 (J.S. OSTROWSKI) * Revendications 1-3 *	1-3	
A	US-A-3 341 461 (N.B. LARSEN) * Revendications 1-3 *	1-3	
A	GB-A-1 183 399 (FARBWERKE HOECHST AG) * Revendications 1,8; exemples *	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	WERKSTOFFE & KORROSION/MATERIALS & CORROSION, vol. 38, no. 11, novembre 1987, pages 649-659, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, DE; J. PENNINGER et al.: "Molecular structure and efficiency of triazole derivatives and other heterocyclics as corrosion inhibitors for copper" -----	1-3	C 23 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-08-1990	Examineur DE ANNA P. L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	