



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 436 408 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **90403105.1**

⑤① Int. Cl.⁵: **C23C 22/74**

㉔ Date de dépôt: **02.11.90**

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

③① Priorité: **06.11.89 FR 8914526**

④③ Date de publication de la demande:
10.07.91 Bulletin 91/28

⑤④ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT NL SE

⑦① Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS**
28, Boulevard Camélinat
F-92233 Gennevilliers(FR)

⑦② Inventeur: **Schapira, Joseph**
32 Rue Miollis
F-75015 Paris(FR)

Inventeur: **Droniou, Patrick**
5 Ter, Rue de Tilly
F-92700 Colombes(FR)

Inventeur: **Bernard, Daniel**
23 Rue des Econdeaux
F-93800 Epinay S/Seine(FR)

Inventeur: **Pelletier, Patrice**
Villa "Les Rochers", Route de Cairval
F-13410 Lambesc(FR)

⑦④ Mandataire: **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris(FR)

⑤④ **Procédé et bain pour appliquer un revêtement protecteur à base de chrome hexavalent sur un substrat métallique, et forme commerciale des constituants du bain.**

⑤⑦ Procédé propre à conférer à un substrat métallique, un revêtement protecteur contre la corrosion, à base de chrome hexavalent, ne nécessitant le recours à aucune couche de protection supplémentaire, et qui comporte:

- une étape de préparation du substrat métallique par dégraissage, suivie éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,
- une étape de traitement par trempage, aspersion ou au rouleau au moyen d'un bain propre à conférer au substrat métallique le revêtement protecteur recherché et
- une étape de cuisson à température élevée, est caractérisé par le fait que le susdit bain comporte au moins:
 - un métal sous forme de particules,
 - de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant,
 - au moins un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition choisi parmi ceux de type polaire aprotique et de type cétonique,
 - de l'eau.

EP 0 436 408 A1

PROCEDE PROPRE A CONFERER A UN SUBSTRAT METALLIQUE UN REVETEMENT PROTECTEUR A BASE DE CHROME HEXVALENT, BAIN MIS EN OEUVRE DANS CE PROCEDE ET FORME COMMERCIALE DES CONSTITUANTS DU BAIN

L'invention a pour objet un procédé propre à conférer à un substrat métallique un revêtement protecteur à base de chrome hexavalent; elle vise également, et ce à titre de produits industriels nouveaux, le bain mis en oeuvre dans ce procédé et la forme commerciale des constituants du bain.

Les substrats métalliques destinés à être protégés contre la corrosion au moyen du susdit procédé sont constitués notamment par les pièces métalliques de petite taille et les dispositifs vissés par exemple en acier ou fonte.

Il est connu (voir par exemple le brevet français N° 2.008.770) de lutter efficacement et sans protection superficielle ultérieure, contre la corrosion des substrats métalliques, en leur faisant comporter des revêtements obtenus, en général, à l'aide de bains comportant

- 10 - un métal pulvérulent, en particulier le zinc,
- de l'acide chromique en solution,
- un solvant organique comprenant, en général, un ou plusieurs alcools ou polyols comme par exemple le tertio-butanol, le dipropylèneglycol ou le diéthylèneglycol monoéthyl-éther,
- un agent mouillant et
- 15 - de l'eau.

Du point de vue pratique, on applique au substrat à protéger un traitement comportant:

1. une étape de préparation, à savoir un dégraissage suivi éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,
2. une étape de mise en oeuvre par trempage ou aspersion d'un bain du genre décrit ci-dessus, suivi d'un égouttage ou d'un essorage et
- 20 3. une étape de cuisson du substrat ainsi traité à température généralement élevée, par exemple d'environ 300° C.

On obtient ainsi un revêtement monocouche; pour obtenir un revêtement multicouche, on répète le traitement autant de fois que nécessaire.

25 Les susdits bains présentent un inconvénient important résidant dans le fait qu'ils sont instables.

En effet, le fort caractère oxydant de l'acide chromique réduit la durée de vie du bain, les solvants utilisés étant oxydés, même à température ordinaire, au bout de quelques jours.

La qualité du revêtement obtenu diminue par conséquent rapidement avec l'âge du bain.

L'invention a pour but, surtout, de remédier à cet inconvénient et de fournir un bain du genre en question dont la stabilité est améliorée et qui, par conséquent, permet une utilisation prolongée.

30 Or, la Société Demanderesse a trouvé, à l'issue de recherches approfondies que, de façon surprenante et inattendue, il est possible non seulement d'augmenter de façon décisive la stabilité de bains du genre en question sans altérer leur efficacité mais, de plus, de rendre ces bains plus efficaces que ceux de l'art antérieur en ce qui concerne la résistance à la corrosion des revêtements obtenus dès lors que l'on a recours, en tant que solvant organique, à un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition du type polaire aprotique et/ou du type cétonique.

Par conséquent, le procédé conforme à l'invention propre à conférer à un substrat métallique, un revêtement protecteur contre la corrosion, à base de chrome hexavalent, ne nécessitant le recours à aucune couche de protection supplémentaire, et qui comporte:

- 40 - une étape de préparation du substrat métallique par dégraissage, suivie éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,
- une étape de traitement par trempage, aspersion ou au rouleau au moyen d'un bain propre à conférer au substrat métallique le revêtement protecteur recherché et
- une étape de cuisson à température élevée,

45 est caractérisé par le fait que le susdit bain comporte au moins:

- un métal sous forme de particules,
- de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant,
- au moins un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition choisi parmi ceux de type polaire aprotique et de type cétonique,
- 50 - de l'eau.

Le susdit bain, conforme à l'invention, comporte avantageusement un ou plusieurs agents tensio-actifs et un ou plusieurs additifs rhéologiques.

Ce bain est établi par mélange de ses constituants au moment de son utilisation.

Dans une forme commerciale, les constituants du bain sont regroupés en deux ou éventuellement trois ensembles, séparés les uns des autres, et mis sur le marché avantageusement sous la forme de ce qui est désigné dans le métier par l'expression "kit".

Dans le cas où il y a deux ensembles, le premier comprendra l'acide chromique et/ou ses dérivés sous forme de poudre ou de solution concentrée alors que le deuxième comprendra, sous forme de dispersion ou de bouillie éventuellement concentrée, le métal sous forme de particules, le solvant organique hydrosoluble et éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs et un ou plusieurs additifs rhéologiques, le premier et le deuxième ensemble étant disposés respectivement dans un premier et dans un deuxième logement du kit.

Dans le cas où il y a trois ensembles, le troisième est constitué par une partie ou par la totalité des agents tensio-actifs et des additifs rhéologiques et disposé dans un troisième logement du kit.

Lorsque le susdit premier ensemble se présente sous la forme d'une solution concentrée, celle-ci contiendra avantageusement de 1 à 85% en poids d'ion chrome hexavalent exprimé en chromate.

De même, lorsque le deuxième ensemble se présente sous la forme d'une bouillie concentrée, celle-ci contiendra avantageusement de 2 à 80% en poids de particules métalliques en dispersion dans une partie du solvant organique, le troisième ensemble contenant les agents tensio-actifs et les additifs rhéologiques à raison de 1 à 70% en poids dans une autre partie du solvant organique.

Le métal sous forme de particules peut être choisi parmi les métaux, alliages ou mélanges de métaux ou alliages ayant un potentiel d'électrode normal négatif, de valeur absolue au moins égale à celle du métal à protéger.

Dans la pratique, ledit métal est choisi dans le groupe comprenant le zinc, le fer, l'aluminium, le cadmium, le magnésium, le manganèse et leurs alliages; le zinc, l'aluminium et leurs mélanges ou alliages sont particulièrement préférés.

La taille des particules de métal doit être compatible avec l'épaisseur souhaitée pour le revêtement de protection.

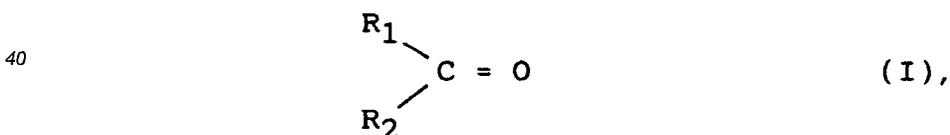
Elle est en général de 1 à 25 μm (cette dernière dimension correspondant à la longueur des lamelles lorsque le métal est sous forme lamellaire).

De préférence, le bain conforme à l'invention se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules métalliques comportant environ 5 à 40% de métal.

Le chrome hexavalent est apporté par l'acide chromique, ses sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, son sel d'ammonium, l'anhydride chromique et, plus généralement, toute substance capable de libérer des ions contenant du chrome hexavalent; il est présent dans le bain à raison d'environ 0,5 à 15% en poids, exprimé en ions chromate.

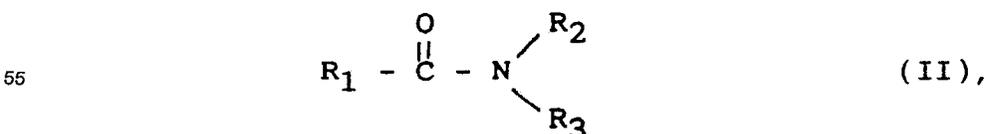
Le solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition du type cétonique et/ou du type polaire aprotique est présent dans le bain en une quantité telle que le rapport solvant/ion chromate soit compris entre 0,5 et 20.

Les solvants du type cétonique entrant dans la constitution du bain conforme à l'invention comprennent ceux répondant à la formule I



dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, pouvant former un cycle entre eux, ainsi que certains dérivés polycétoniques ou du type lactone; les susdits dérivés cétoniques sont choisis parmi ceux répondant à la formule (I) et dont la solubilité dans l'eau est au moins égale à 5% (P/P), dont le point éclair est supérieur ou égal à 50°C et dont le point d'ébullition est au moins égal à 100°C .

Les solvants du type polaire aprotique entrant dans la constitution du bain conforme à l'invention sont, de préférence, constitués par les amides disubstituées de formule II



dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, et pouvant former un cycle entre eux.

Selon un mode de réalisation avantageux du bain conforme à l'invention, le solvant hydrosoluble entrant dans sa constitution est choisi dans le groupe comprenant la cyclohexanone, l'hexane-dione-2,5, la gammabutyrolactone, le diméthyl formamide, le diméthyl acétamide, la N-méthyl-pyrrolidone.

Les agents tensio-actifs éventuellement comportés par le bain mis en oeuvre conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les agents tensio-actifs non ioniques comme les polyéthoxy-éthers d'alcoylphénol, d'alcool ou d'amine éventuellement substitués.

Les additifs rhéologiques éventuellement comportés par le bain mis en oeuvre conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les agents épaississants tels que les celluloses éthérifiées ou estérifiées, les dérivés de xanthane, et les dérivés thixotropiques de la silice, de la montmorillonite ou de l'aluminium tels que le stéarate d'aluminium.

Les substrats métalliques pouvant être traités conformément à l'invention sont ceux à base d'acier, de fonte et d'acier fritté utilisés dans les dispositifs de visserie, de boulonnerie et de petites pièces; ils peuvent également être constitués par des bandes d'acier.

L'étape de traitement du substrat au moyen du bain conforme à l'invention peut être effectuée par trempage suivi d'égouttage, par aspersion, par trempage suivi d'une centrifugation pour des petites pièces de visserie, ou bien en ayant recours à des rouleaux lorsqu'il s'agit de traiter des bandes planes de métal.

Une fois muni du revêtement protecteur qui comprend les différents constituants du bain, le substrat est soumis à une étape de cuisson entre 100 et 350 °C pendant quelques minutes, notamment pendant 5 à 45 minutes afin de durcir le revêtement par évaporation des matières volatiles.

En fonction de l'utilisation à laquelle le substrat métallique est destiné et en fonction de l'épaisseur désirée pour le revêtement protecteur, de dernier peut être mono- ou multicouche. Pour obtenir un revêtement multicouche, on répète autant de fois que nécessaire le susdit cycle de traitement qui pourra

- comprendre, dans le cas d'un substrat constitué par un article de visserie:
- un trempage dans le bain conforme à l'invention,
 - un égouttage ou essorage,
 - une cuisson à une température comprise entre 120 et 200 °C.

Un traitement de cuisson final (à une température comprise entre 200 et 350 °C) sera utilisé en substitution de ou en complément à la dernière cuisson à température comprise entre 120 et 200 °C.

L'épaisseur des revêtements obtenus conformément à l'invention est généralement comprise entre 1 et 15 μm .

Les substrats soumis au traitement conforme à l'invention doivent être propres et aptes à recevoir le revêtement protecteur anticorrosion. Selon leur degré de souillure, il y a lieu de les prétraiter par dégraissage alcalin et/ou solvanté, un ringage et, si nécessaire, un décapage mécanique ou chimique.

Un des avantages importants conférés par l'invention réside dans le fait qu'il est inutile de prévoir sur les revêtements obtenus une couche protectrice supplémentaire, par exemple de peinture.

L'invention pourra être bien comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et dans lesquels sont indiqués des modes de réalisation avantageux de l'invention.

EXEMPLE 1

On prépare un bain conforme à l'invention à partir d'un kit conforme à l'invention comprenant trois ensembles dont l'un, désigné par A, se présente sous la forme d'une bouillie contenant le métal, dont un autre, désigné par B, se présente sous la forme d'une solution apportant l'ion chrome et dont le troisième, désigné par C, comprend un agent rhéologique.

L'ensemble A est constitué de 150 g de zinc lamellaire (qualité référencée ECKA zinc MP 31 129/G et vendue par la Société ECKARTWERKE), de 15 g de nonylphénol à 10 moles d'oxyde d'éthylène (de marque CEMULSOL NP 10 commercialisé par RHONE-POULENC), de 150 g de diméthyl formamide et de 2 g d'hydroxyméthyl cellulose.

L'ensemble B est constitué de 27,6 g d'acide chromique, de 17,4 g de chromate de magnésium et de 223 g d'eau.

L'ensemble C, qui sert à ajuster la viscosité du mélange final, est constitué de 4 g d'hydroxyméthyl cellulose dans 581 g d'eau.

Ces trois ensembles fournissent par mélange une quantité de 1170 g de bain prêt à l'emploi.

EXEMPLE 2 (comparatif)

On prépare une formulation classique par mélange des solutions A1 et B1 (compositions indiquées ci-après), ce qui donne 100 g de bain prêt à l'emploi.

Composants de la solution A ₁		Composants de la solution B ₁	
Zinc lamellaire ...	20 g	Eau ...	51,9 g
Dipropylène glycol ...	10 g	Acide chromique ...	3 g
Acétate d'éthyl glycol	5 g	Oxyde zinc ...	1 g
White spirit 5% arom.	5 g	Acide borique ...	1 g
REMCOPAL 334 ...	1 g	Hydroxy éthyl cellulose ...	0,5 g
REMCOPAL 349 ...	1,6 g		

On a comparé le vieillissement de ce bain à celui selon l'exemple 1 sur une période de 10 jours en suivant l'évolution de la viscosité.

Cette viscosité, exprimée en cps, a été mesurée dans le cas des deux bains les 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 7^{ème} et 10^{ème} jours.

Les valeurs mesurées sont portées sur le graphique de la figure 1 qui représente l'évolution de la viscosité en cps en fonction du temps en jours.

On obtient ainsi une courbe C_m pour le bain selon l'art antérieur et une courbe C_n pour le bain conforme à l'invention.

L'examen de la figure 1 montre que la viscosité des deux bains évolue différemment: tandis que le bain selon l'exemple 2 se dégrade progressivement par suite d'une gélification à partir de deux jours, pour atteindre un maximum de viscosité au bout d'environ dix jours, le bain selon l'exemple 1, conforme à l'invention, conserve sa fluidité.

Ces différences de comportement au vieillissement entraînent sur la qualité du revêtement obtenu des différences de performances dès lors que les revêtements ne sont pas réalisés immédiatement après la constitution du bain par mélange des solutions de départ.

Pour mettre en évidence cette différence de performances entre les deux bains, on procède comme il va être exposé.

10 tôles d'acier laminé à froid à 0,02% de carbone (10 cm x 20 cm) de qualité automobile "ZES" sont munies d'un revêtement protecteur selon la procédure comportant les étapes suivantes:

- dégraissage avec une composition aqueuse alcaline classique, en l'occurrence celle obtenue avec le produit commercialisé sous la marque RIDOLINE 1550 CF/2 par la Société Demanderesse et utilisée à 15 g/l à 60 ° C pendant 10 minutes,
- rinçage froid courant à l'eau de ville et séchage à 80 ° C,
- application des bains selon les exemples 1 et 2, respectivement à la moitié des 10 susdites tôles par la méthode dite de la barre calibrée (on peut utiliser la barre calibrée n° 3, par exemple celle commercialisée par la Société RK CHEMICALS Co grâce à laquelle on obtient un film humide d'une épaisseur de 24 μm),
- séchage 10 minutes à 120 ° C, puis cuisson pendant 25 à 30 minutes à 300 ° C.

Le revêtement sec ainsi obtenu possède une épaisseur d'environ 3,5 à 4 μm.

On soumet les tôles ainsi traitées à des tests d'adhérence et de résistance à la corrosion, ainsi qu'exposé ci-après.

45 a) Test d'adhérence

On pratique sur chaque tôle un embouti du type Erichsen [selon la norme PEUGEOT véhicules B 53 3240 (§3.4.3)] d'une profondeur de 8 mm.

On effectue sur le sommet de l'embouti un arrachement avec un ruban adhésif de référence 250, commercialisé par la Société 3 M.

L'adhérence est d'autant meilleure que le décollement du revêtement est superficiel.

Lorsque le décollement est très superficiel, la bande de ruban adhésif présente un aspect gris clair noté "5".

La notation 5 correspond à un revêtement dont aucune trace n'a été arrachée.

Lorsque le revêtement est totalement arraché, le support étant visible, on applique la notation "0".

Les notations intermédiaires sont difficilement traduisibles et correspondent à l'aspect qui résulte des photographies correspondantes qui apparaissent sur la figure 2 en B"0" à B"5".

Lorsque le décollement de l'embouti est important, le test est effectué sur la surface plane non

l'apparition de rouille rouge. Ce phénomène est très nettement diminué, voire inexistant, avec le bain selon l'exemple 1.

EXEMPLE 3

5

On prépare un bain identique à celui de l'exemple 1, en utilisant comme source de zinc de la poussière de zinc, par exemple la qualité Ultra Fine Spéciale commercialisée par VIEILLE MONTAGNE (diamètre des particules 2-3 μm) et en remplaçant poids pour poids le diméthylformamide par du diméthyl acétamide:

Au test d'adhérence, le résultat correspond à la note 3/4.

10

La tenue au brouillard salin est supérieure à 600 heures.

EXEMPLE 4

15 On prépare un bain identique à celui de l'exemple 1, en utilisant comme source de zinc de la poussière de zinc identique à celle de l'exemple 2 et en remplaçant poids pour poids le diméthyl formamide par de la N-méthyl pyrrolidone.

Au test d'adhérence, le résultat correspond à la note 3/4.

La tenue au brouillard salin est supérieure à 800 heures.

EXEMPLE 5

20 On prépare une solution A constituée de 150 g de poussière de zinc (qualité Ultra Fine Spéciale commercialisée par la Société VIEILLE MONTAGNE), 30 g de nonyl phénol à 10 moles d'oxyde d'éthylène (CEMULSOL NP 10 commercialisé par RHONE-POULENC), 60 g de cyclohexanone et 2 g d'hydroxyméthyl
25 cellulose.

Une solution B est constituée de 27,6 g d'acide chromique, de 17,4 g de chromate de magnésium et de 298 g d'eau.

Une solution C est identique à celle décrite dans l'exemple 1. Les trois solutions mélangées fournissent 1170 g de bain prêt à l'emploi.

30

Au test d'adhérence, le résultat correspond à la note 4/5.

La tenue au brouillard salin est supérieure à 600 heures.

EXEMPLE 6

35 On prépare un bain identique à celui de l'exemple 1 dans lequel une partie du zinc lamellaire (à savoir 30 g) est remplacée par de l'aluminium lamellaire (30 g). L'aluminium lamellaire utilisé est celui commercialisé sous la marque Chromal II par la Société ECKARTWERKE et dont la granulométrie est comparable à celle du zinc (18 μm environ dans sa plus grande longueur).

40 On réalise un revêtement sur visserie en deux applications comme décrit plus haut avec cuisson intermédiaire à 180 ° C.

L'adhérence n'est pas mesurable par la méthode décrite dans l'exemple 1, un embouti n'étant pas réalisable.

La tenue au brouillard salin est supérieure à 500 heures.

45 Revendications

1. Procédé propre à conférer à un substrat métallique, un revêtement protecteur contre la corrosion, à base de chrome hexavalent, ne nécessitant le recours à aucune couche de protection supplémentaire, et qui comporte:

50 - une étape de préparation du substrat métallique par dégraissage, suivie éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,

- une étape de traitement par trempage, aspersion ou au rouleau au moyen d'un bain propre à conférer au substrat métallique le revêtement protecteur recherché et

- une étape de cuisson à température élevée,

55 est caractérisé par le fait que le susdit bain comporte au moins:

- un métal sous forme de particules,

- de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant,

- au moins un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition choisi parmi ceux de type polaire aprotique et

FIG.1.

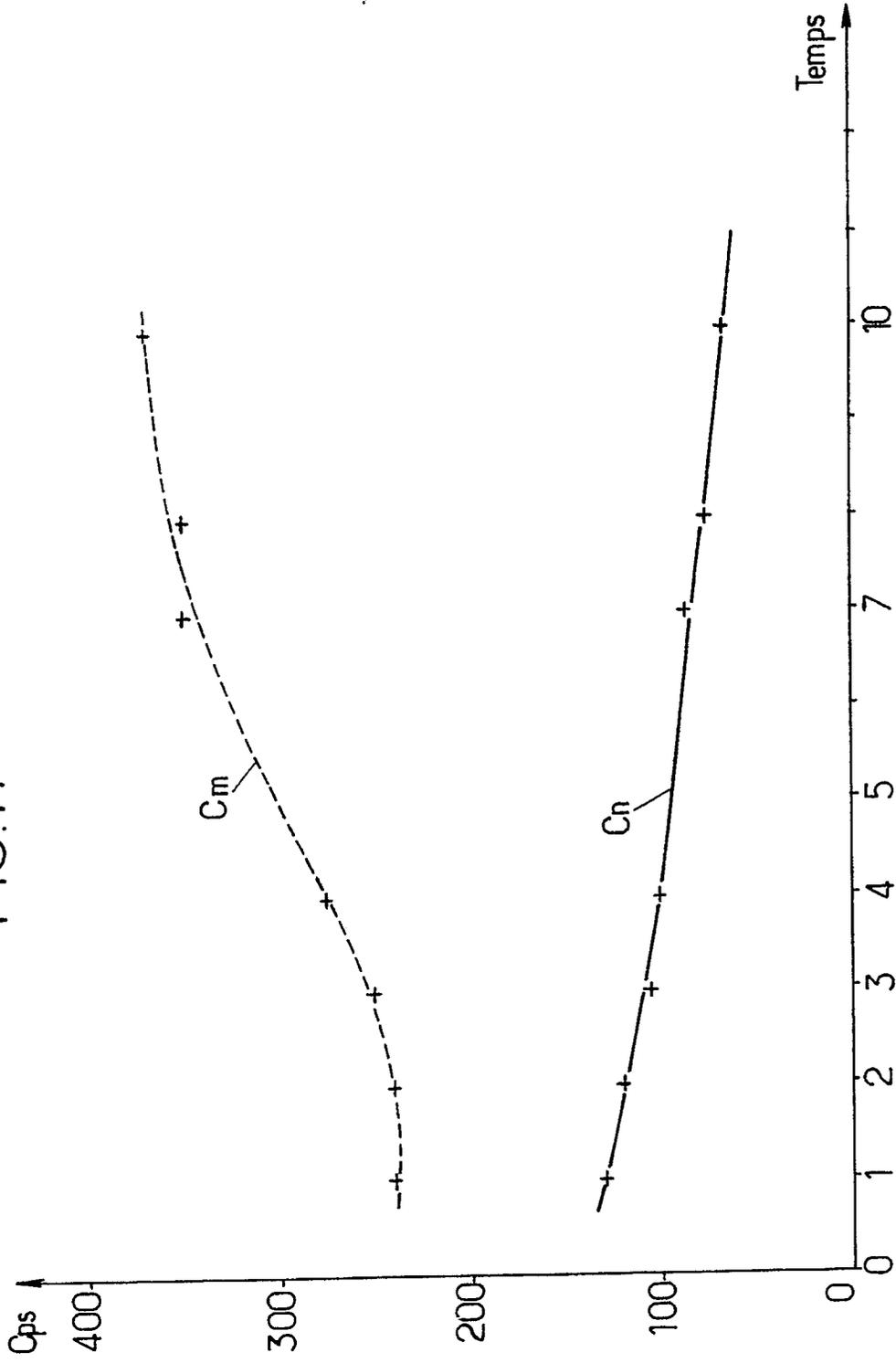
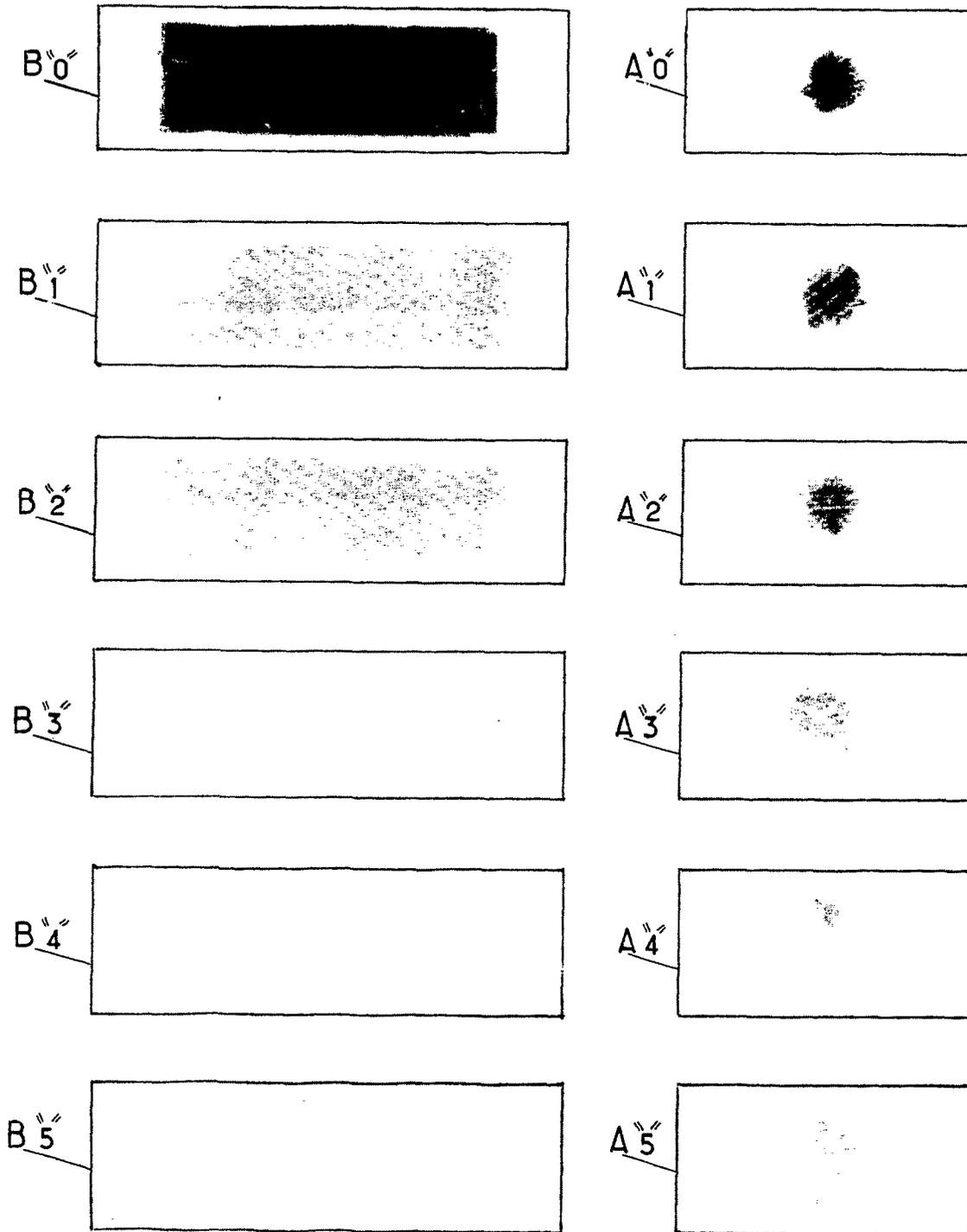


FIG.2.





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)
Y	FR-A-2 311 074 (DIAMOND SHAMROCK CORP.) * Revendications 1,6,7,9; page 7, lignes 16-36; page 11, lignes 10-17 *	1-3,5-9	C 23 C 22/74
Y	EP-A-0 177 086 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Revendications 1-3,5 *	1,2,5,6,8, 9	
Y	FR-A-2 181 068 (DIAMOND SHAMROCK CORP.) * Revendications 1,2,7,8,21,22,23,24; page 7, lignes 33-39 *	3	
Y	FR-A-2 203 859 (DIAMOND SHAMROCK CORP.) * Revendications 1-5 *	7	
A	FR-A-2 149 434 (DIAMOND SHAMROCK CORP.)		
D,A	FR-A-2 008 770 (DIAMOND SHAMROCK CORP.)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 23 C 22/00 C 09 D 5/00
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		22 février 91	TORFS F.M.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A: arrière-plan technologique</p> <p>O: divulgation non-écrite</p> <p>P: document intercalaire</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention</p>		<p>E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>D: cité dans la demande</p> <p>L: cité pour d'autres raisons</p> <p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>	