



(11) Numéro de publication : **0 577 486 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **93401649.4**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10M 177/00, C23F 15/00**

(22) Date de dépôt : **25.06.93**

(30) Priorité : **30.06.92 FR 9208037**

(43) Date de publication de la demande :
05.01.94 Bulletin 94/01

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

(71) Demandeur : **SOLLAC**
Immeuble Elysées-La Défense, 29 Le Parvis
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur : **Morand, Claude**
105 Demeures des Molières
F-13140 Miramas (FR)
Inventeur : **Antoine, Philippe**
16 rue Favart
F-84000 Avignon (FR)

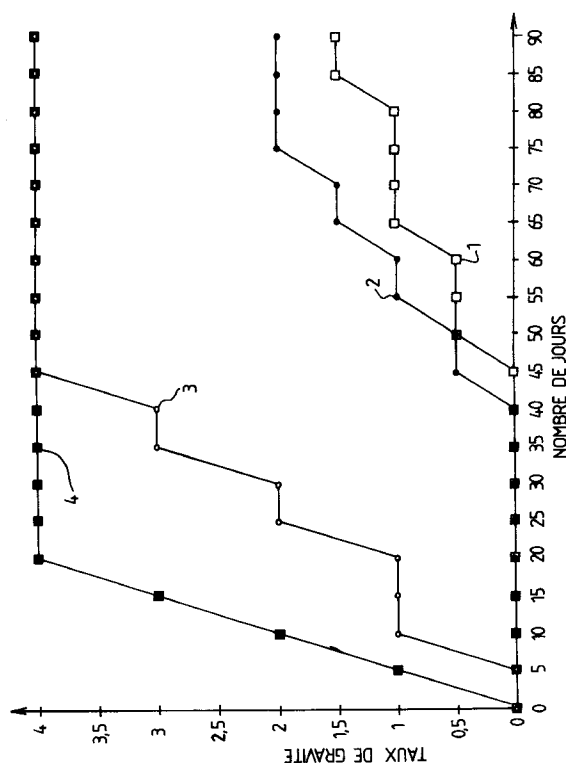
(74) Mandataire : **Le Guen, Gérard et al**
CABINET LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)

(54) **Procédé de protection contre la corrosion de pièces métalliques et pièces métalliques obtenues par ce procédé.**

(57) L'invention a pour objet un procédé de protection temporaire contre la corrosion d'une pièce métallique décapée, notamment d'une tôle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

— appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une émulsion obtenue par dispersion dans de l'eau de 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile minérale, de 5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif et de 5 à 15 % en volume d'au moins un inhibiteur de corrosion,

— sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec.



La présente invention a pour objet un procédé de protection temporaire contre la corrosion d'une pièce métallique, notamment d'une tôle métallique.

Le problème de la protection des surfaces métalliques et, plus particulièrement, des tôles métalliques, contre la corrosion atmosphérique, est une préoccupation constante des industriels.

En effet, après les opérations de laminage à chaud des produits plats et de laminage à froid en vue d'en réduire l'épaisseur, on fait subir aux tôles obtenues un décapage, puis on les stocke dans un entrepôt. Les tôles sont alors souvent exposées directement aux agressions du milieu ambiant et se corrodent au cours du temps avant de parvenir chez l'utilisateur.

Toute altération ou dégradation de l'état de surface des tôles métalliques perturbe de manière importante les traitements postérieurs effectués sur les tôles, notamment la phosphatation, l'emboutissage et le soudage.

Afin d'éviter ces inconvénients, il convient d'isoler les tôles du milieu ambiant en les recouvrant d'un matériau étanche et résistant aux agressions du milieu ambiant.

Après décapage chimique et rinçage des produits métalliques, notamment des produits plats tels que les tôles, ceux-ci sont traités différemment selon qu'ils sont livrés sans traitement ultérieur ou selon qu'ils subissent différentes opérations de parachèvement avant leur livraison aux utilisateurs.

Dans le premier cas, il convient de conférer une protection d'une durée minimale de trois mois. Un procédé connu pour protéger les tôles métalliques contre la corrosion pendant une durée d'au moins trois mois consiste à appliquer sur les tôles préalablement décapées et séchées un film formé d'une huile, par trempage des tôles dans un bain d'huile afin de leur conférer un revêtement gras d'une densité surfacique de l'ordre de 1 à 3 g/m².

Dans le second cas, les produits préalablement décapés sont tout d'abord protégés pour une durée de l'ordre de quelques jours par des inhibiteurs de corrosion, tels que des inhibiteurs de corrosion à base d'amines, par exemple le produit RC 305 commercialisé par la société CRODA. Après les opérations de parachèvement, les produits sont protégés plus durablement par application d'un film protecteur gras tel que décrit précédemment ou sont livrés à l'utilisateur sans protection particulière.

Le procédé consistant à appliquer sur les produits décapés ayant éventuellement subi des opérations de parachèvement un film gras d'huile, comporte plusieurs inconvénients importants.

En Effet, l'utilisateur doit avant toute utilisation, par exemple la mise en peinture, l'émaillage ou la galvanisation, dégraisser longuement les surfaces desdits produits afin d'éviter une pollution inutile des outils (cisaille, refendeuse) et des installations, et de

permettre l'adhérence des revêtements.

En outre, ces films gras polluent les bains de nettoyage qui doivent donc être fréquemment renouvelés.

Ainsi, pour s'affranchir des problèmes inhérents à la présence du film protecteur gras sur les produits métalliques décapés et notamment sur les tôles, on peut choisir soit de ne pas protéger les produits, soit d'utiliser des produits classiques contre la corrosion mais présentant une résistance à la corrosion limitée dans le temps, de l'ordre de quelques jours.

Au-delà de cette durée, le phénomène de corrosion apparaît et dégrade très rapidement les produits décapés.

La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur en proposant un procédé qui permet de protéger de manière efficace contre la corrosion des pièces métalliques, notamment des tôles métalliques, et de s'affranchir des opérations de nettoyage desdits produits avant leur utilisation.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de protection temporaire contre la corrosion d'une pièce métallique décapée, notamment d'une tôle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une émulsion obtenue par dispersion dans de l'eau de 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile minérale, de 5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif et de 5 à 15 % en volume d'au moins un inhibiteur de corrosion,
- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec.

L'huile contenue dans la phase huileuse de l'émulsion peut être constituée d'une huile végétale ou animale.

Avantageusement, l'huile minérale de la phase huileuse est une huile de type paraffinique.

On préfère utiliser comme agent tensioactif de la phase huileuse un tensioactif de type polyoxyéthylénique.

On utilise avantageusement comme inhibiteur de corrosion de la phase huileuse, un acide carboxylique, un alkyl-sulfonate de baryum ou de sodium ou un sel d'amine et d'acide gras.

Avantageusement, l'émulsion aqueuse est appliquée par pulvérisation.

Avantageusement, le procédé comprend les étapes consistant à :

- sécher ladite pièce métallique en la chauffant à une température comprise entre 30°C et 90°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 secondes,
- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une émulsion obtenue par dis-

persion dans de l'eau de 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile minérale, de 5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif et de 5 à 15 % en volume d'au moins un inhibiteur de corrosion,

- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec, de préférence en chauffant ladite pièce métallique à une température comprise entre 70 et 100°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 secondes.

L'opération de séchage préalable favorise la réactivité de la tôle ainsi que les mécanismes d'accrochage du produit qui sera appliqué ultérieurement sur ladite tôle.

Un exemple préféré de phase huileuse utilisée dans l'émulsion aqueuse est constitué par le produit commercialisé sous la dénomination PREVOX 6767^R par HENKEL.

Un autre exemple est le produit commercialisé sous la dénomination 112 STS^R par QUAKER.

La pièce métallique est de préférence une tôle métallique, le film sec étant formé sur une face au moins de ladite tôle.

L'invention a également pour objet une tôle métallique revêtue d'un film sec de protection contre la corrosion obtenue par le procédé selon l'invention, caractérisée en ce que le film sec comprend de 300 à 800 mg/m² de produit déposé obtenu à partir de l'émulsion appliquée, la quantité de produit étant déterminée par dosage chimique de l'agent tensioactif selon la norme NFT 73258.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants se rapportant à une tôle d'acier préalablement décapée et mise en oeuvre sur une ligne de traitement, par exemple à partir d'une tôle laminée à chaud, et à la figure unique représentant l'évolution de la corrosion au cours du temps d'une tôle non traitée, d'une tôle traitée au moyen d'un inhibiteur de corrosion classique et de tôles traitées selon le procédé de l'invention.

La tôle d'acier est d'abord décapée par un décapage dans les bains acides, par exemple dans l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer les substances chimiques, comme les oxydes de fer constituant la calamine, adhérentes à la surface de la tôle et qui gêneraient l'application ultérieure d'un revêtement. Ensuite la tôle est immergée dans les bacs d'eau de rinçage pour enlever toute trace d'acide.

On applique alors par pulvérisation sur la tôle l'émulsion selon l'invention.

Afin de déterminer l'efficacité de protection du film sec protecteur à la surface de la tôle, on effectue un dosage chimique du film conformément à la norme NFT 73258 relative à la détermination des agents tensioactifs et détergents.

Suivant la norme précitée, on prélève le produit constituant le film sur une surface déterminée égale

à S (m²) de la tôle par lavage au chloroforme. On recueille le prélèvement dans une fiole jaugée de 200 ml à laquelle on ajoute 10 ml d'eau.

On effectue alors un dosage volumétrique du prélèvement à l'aide d'un indicateur mixte, l'hyamine, la solution d'hyamine étant titrée à 0,004 mol/l jusqu'à ce que la couleur rose vire au bleu. En désignant par V le volume d'hyamine versé (ml) et par S la surface de prélèvement, la quantité en teneur d'agent tensioactif présent à la surface de la tôle a pour valeur :

$$\frac{104}{S} \times V \times 0,004 = x \text{ } \mu\text{eq/m}^2$$

ce qui correspond à une teneur d'agent tensioactif de y g/m².

EXEMPLE 1

La tôle décapée à l'acide chlorhydrique et rincée est chauffée à une température de 60°C en vue de la sécher, en utilisant des sècheurs à air chaud.

Après le séchage, on pulvérise sur une face de la tôle d'acier décapée une émulsion aqueuse contenant 5% en volume d'une phase huileuse constituée par le produit commercialisé sous la dénomination PREVOX 6767^R par HENKEL.

La pulvérisation est effectuée au moyen de buses d'aspersion classiques de type "VEEJET" avec un angle d'ouverture de 65° qui permet de couvrir un carré de 25 cm de côté sur substrat placé à 20 cm de la buse.

Le produit étant ainsi réparti sur la face de la tôle, on procède au chauffage de la tôle revêtue à une température de 90°C au moyen de sècheurs à air chaud disposés de manière appropriée.

On forme ainsi un film sec et mince à la surface de la tôle d'acier décapée permettant de protéger celle-ci contre la corrosion pendant une durée minimale de trois mois.

La tôle revêtue est ensuite bobinée et placée dans une halle de stockage.

Les bobines peuvent être directement livrées aux utilisateurs sans recevoir de traitement particulier, ceux-ci disposant alors d'un délai de trois mois pour procéder à la transformation de la tôle en toute sécurité vis-à-vis de la corrosion.

Des essais de mise en peinture ont été réalisés à partir de prélèvements issus de telles bobines directement sur la tôle revêtue de son film sec anticorrosion, d'une part avec un apprêt de type polyuréthane et d'autre part, avec une peinture poudre de type polyester.

Les tests d'adhérence du revêtement de peinture (quadrillage, test dit "du chevron") ont permis de montrer que l'aptitude à la mise en peinture de ladite tôle non dégraissée, c'est-à-dire non débarrassée de son film sec, est aussi bonne que celle de la tôle nue.

Il en est de même pour la galvanisation au trempé à chaud et l'émaillage par pulvérisation électrostatique.

que.

Un simple dégraissage est suffisant pour éliminer toute trace de produit à la surface de la tôle et les utilisateurs sont également assurés de ne pas polluer leurs installations.

En outre, les bobines peuvent être déroulées pour procéder au parachèvement des tôles et être éventuellement refendues avant d'être livrées aux utilisateurs.

Le dosage du film sec déposé conformément à la méthode ci-dessus décrite a donné les valeurs suivantes :

$$S = 0,016 \text{ m}^2$$

$$V = 2 \text{ ml}$$

ce qui correspond à une quantité d'agent tensioactif de 50 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$, soit une teneur de l'ordre de 0,5 g/m².

EXEMPLE 2

La tôle est préalablement décapée comme décrit précédemment à l'exemple 1, rincée puis séchée à l'aide de sècheurs à air chaud par chauffage à une température égale à 60°C pour favoriser la réactivité de la tôle ainsi que les mécanismes d'accrochage du produit.

On pulvérise alors sur une face de la tôle d'acier décapée et séchée une émulsion aqueuse contenant 5% en volume d'une phase huileuse constituée par le produit commercialisé sous la dénomination 112 STS^R par QUAKER.

La pulvérisation est effectuée au moyen de buses d'aspersion classiques de type "VEEJET" avec un angle d'ouverture de 65° qui permet de couvrir un carré de 25 cm de côté sur un substrat placé à 20 cm de la buse.

Après avoir réparti le produit sur la surface de la tôle, on chauffe celle-ci au moyen de sècheurs à air chaud à une température de 90°C afin de la sécher et donc de favoriser l'évaporation de l'eau présente à sa surface.

On dose alors de manière volumétrique le prélèvement à l'aide d'une solution titrée d'hyamine à 0,004 mol/l comme décrit précédemment.

Le dosage du film sec déposé conformément à la méthode ci-dessus décrite a donné les valeurs suivantes :

$$S = 0,013 \text{ m}^2$$

$$V = 0,12 \text{ ml}$$

ce qui correspond à une quantité d'agent tensioactif de 45 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$, soit une teneur de l'ordre de 0,5 g/m².

La tôle ainsi protégée contre la corrosion pour une durée d'au moins trois mois peut alors être directement livrée à l'utilisateur ou subir un parachèvement comme expliqué pour l'exemple 1.

La Demanderesse s'est aperçue de manière tout-à-fait inattendue que le film protecteur de la tôle n'altérerait pas l'aptitude de celle-ci aux traitements ultérieurs, tels que la phosphatation et la mise en peintu-

re.

Les résultats de l'essai décrit ci-après permettent de mettre en évidence d'une manière significative les propriétés des tôles revêtues par le procédé de l'invention.

ESSAI

L'essai est réalisé sur des éprouvettes de tôles d'acier de dimensions 50 x 100 mm qui ont été décapées dans une solution d'acide chlorhydrique, les concentrations en acidité libre et en chlorures ferreux étant respectivement égales à 80 g/l et 90 g/l, à une température de 85°C.

Après le décapage, les éprouvettes sont ensuite rincées dans deux bacs successifs d'eau puis séchées par rotation des éprouvettes.

On pulvérise ensuite sur une première partie des éprouvettes une émulsion aqueuse contenant 3% en volume de phase huileuse constituée par le produit commercialisé sous la dénomination PREVON 6767^R par HENKEL(1).

On pulvérise sur une deuxième partie des éprouvettes une émulsion aqueuse contenant 3% en volume de phase huileuse constituée par le produit commercialisé sous la dénomination 112 STS^R par QUAKER(2).

On pulvérise également sur une troisième partie des éprouvettes une émulsion aqueuse contenant 3% en volume de phase huileuse constituée par le produit commercialisé sous la dénomination RC 305^R par CRODA CHEMICALS (3). Ce produit, connu pour ses propriétés anticorrosion, est constitué essentiellement d'amines.

Une éprouvette n'ayant subi aucun traitement contre la corrosion sert d'échantillon témoin(4).

Toutes les éprouvettes sont séchées à l'aide de sècheurs à air chaud dont la température est également de 90°C.

Les éprouvettes sont alors exposées aux conditions atmosphériques dans une halle de stockage à une température de l'ordre de 30°C et une humidité relative de l'ordre de 70%.

Pendant plusieurs jours on observe les différentes éprouvettes en prenant en compte l'aspect de la corrosion en fonction du temps. L'aspect de la corrosion est relevé sur une échelle de cotation allant de 1 à 4, le coefficient 1 étant attribué à une éprouvette sur laquelle les premières piqûres apparaissent, le coefficient 4 correspondant à toute la surface corrodée.

La courbe représentée à la figure annexée représente l'évolution comparée de la corrosion au cours du temps pour les quatre essais.

Les résultats des essais montrent la supériorité des produits conformes à l'invention sur un inhibiteur de corrosion classique tel que le RC 305, le processus de dégradation des tôles s'engageant très rapidement avec ce dernier.

Les tôles revêtues du film sec anticorrosion selon l'invention peuvent subir sans dégraissage préalable les opérations de revêtement du type galvanisation au trempé, mise en peinture ou émaillage, tout en bénéficiant d'une très bonne protection anticorrosion et ceci même après une longue période de stockage. De plus, le dégraissage des tôles reste très aisé après un stockage prolongé.

Revendications

1. Procédé de protection temporaire contre la corrosion d'une pièce métallique décapée, notamment d'une tôle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une émulsion obtenue par dispersion dans de l'eau de 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile minérale, de 5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif et de 5 à 15 % en volume d'au moins un inhibiteur de corrosion,
- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile minérale de la phase huileuse est une huile de type paraffinique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensioactif de la phase huileuse est un tensioactif de type polyoxyéthylénique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'inhibiteur de corrosion de la phase huileuse est un acide carboxylique, un alkyl-sulfonate de baryum ou de sodium ou un sel d'amine et d'acide gras.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse est appliquée par pulvérisation.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- sécher ladite pièce métallique en la chauffant à une température comprise entre 30°C et 90°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 secondes,
- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une émulsion obtenue par dispersion dans de l'eau de 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile minérale, de 5 à 10 % en volume d'au moins

un agent tensioactif et de 5 à 15 % en volume d'au moins un inhibiteur de corrosion, et
- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite pièce métallique revêtue est séchée par chauffage à une température comprise entre 70° et 100° C pendant une durée comprise entre 2 et 20 secondes.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase huileuse est constituée de PREVOX 6767^R distribué par HENKEL.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la phase huileuse est constituée de 112 STS^R distribué par QUAKER.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pièce métallique est une tôle métallique, le film sec étant formé sur une face au moins de ladite tôle.

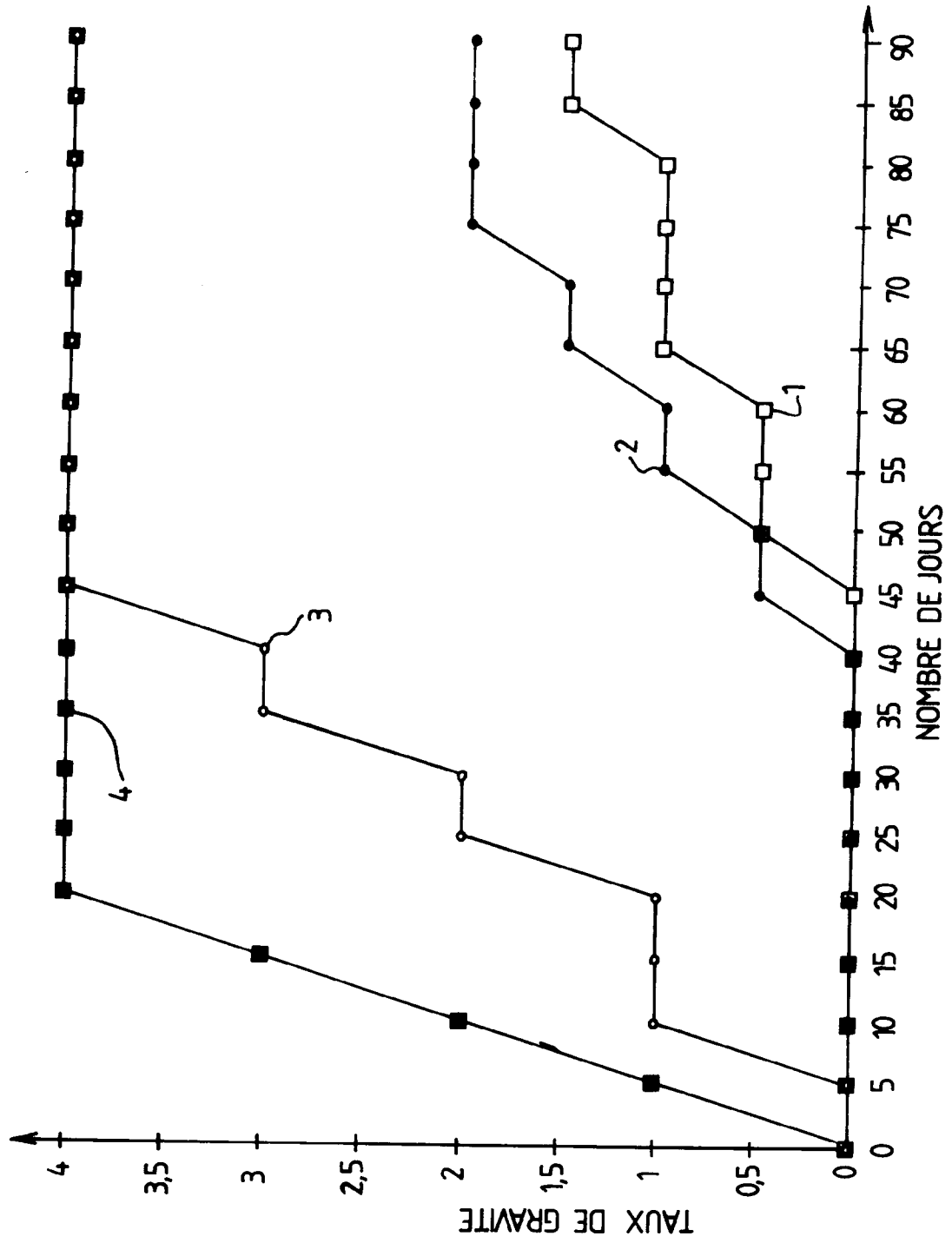
11. Tôle métallique revêtue d'un film sec de protection contre la corrosion obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le film sec comprend de 300 % 800 mg/m² de produit déposé obtenu à partir de l'émulsion appliquée selon l'une quelconque des revendications précédentes.

12. Utilisation d'une tôle métallique revêtue d'un film sec obtenu par application d'une émulsion obtenue par dispersion dans de l'eau de 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile minérale, de 5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif et de 5 à 15 % en volume d'au moins un inhibiteur de corrosion, puis séchage de la pièce métallique pour l'application directe sur ladite tôle d'un revêtement sans dégraissage préalable.

13. Utilisation d'une tôle selon la revendication 12 pour mise en peinture sans dégraissage préalable.

14. Utilisation d'une tôle selon la revendication 12 pour émaillage sans dégraissage préalable.

15. Utilisation d'une tôle selon la revendication 12 pour galvanisation au trempé sans dégraissage préalable.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1649

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)
X	FR-A-2 325 730 (BEROL KEMI) * page 2, ligne 11 - page 2, ligne 13; revendications 1-3; exemples 1-4 *	1-5,11	C10M177/00 C23F15/00
Y	* revendications 1-3 *	7	
Y	US-A-2 218 557 (R. W. SHOEMAKER) * page 1, colonne de gauche, ligne 7 - page 1, colonne de gauche, ligne 23 * * page 2, colonne de droite, ligne 5-7 *	7	
X	WO-A-9 105 033 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) * revendications 1,4,5,6; exemple 6 *	1-4	
X	US-A-3 597 152 (R. E. SHAW) * colonne 1, ligne 56 - colonne 1, ligne 70; revendications 1-4,6 * * colonne 2, ligne 29 - colonne 2, ligne 69 *	1-5	
A	FR-A-1 484 815 (H. W. PEABODY)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	GB-A-L241 (G. BAUER) & GB-A-241 A.D. 1911		C10M C23F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19 OCTOBRE 1993	Examinateur TORFS F.M.
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 L : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P0602)