



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
27.06.2007 Bulletin 2007/26

(51) Int Cl.:
C23C 22/48 (2006.01) C23C 22/53 (2006.01)
C23C 22/56 (2006.01) C23C 22/50 (2006.01)
C10M 173/02 (2006.01) B21D 22/20 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05292773.8**

(22) Date de dépôt: **22.12.2005**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(71) Demandeurs:
• **ARCELOR France**
93200 Saint Denis (FR)
• **Total France**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Derule, Hervé**
57645 Montoy Flanville (FR)

• **Rachiele, Lydia**
57120 Rombas (FR)
• **Jacques, Sophie**
71200 Le Creusot (FR)
• **Genet, Nicole**
69100 Villeurbanne (FR)
• **Steinmetz, Jean**
54520 Laxou (FR)
• **Rocca, Emmanuel**
54670 Mailleloy (FR)

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel Jean Marie et al**
c/o Cabinet Lavoix,
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Procédé de traitement par carboxylation de surfaces métalliques, utilisation de ce procédé pour la protection temporaire contre la corrosion, et procédé de fabrication d'une tôle mise en forme ainsi carboxylatée**

(57) Procédé de conversion par carboxylation d'une surface métallique dans des conditions oxydantes vis-à-vis du métal, par mise en contact avec un bain aqueux ou hydro-organique contenant un mélange d'acides organiques, caractérisé en ce que :

- lesdits acides organiques sont des acides carboxyliques linéaires saturés comportant de 10 à 18 atomes de carbone ;

- ledit mélange est un mélange binaire ou ternaire de tels acides ;

- les proportions respectives de ces acides sont telles que :

* pour un mélange binaire $x \pm 5\% - y \pm 5\%$, x et y étant, en pourcentages molaires, les proportions respectives des deux acides dans un mélange à la composition de l'eutectique ;

* pour un mélange ternaire $x \pm 3\% - y \pm 3\% - z \pm 3\%$, x , y et z étant, en pourcentage molaire, les proportions respectives des trois acides dans un mélange à la composition de l'eutectique;

- la concentration dudit mélange dans ledit bain est supérieure ou égale à 20 g/l.

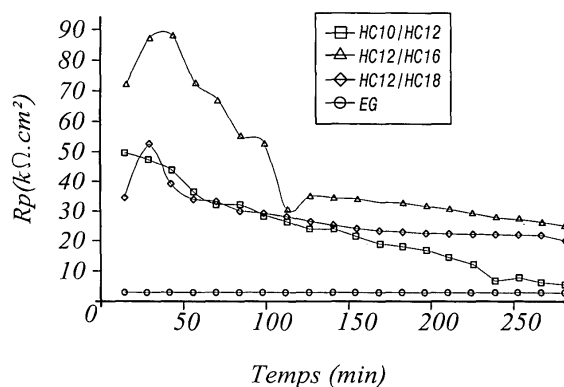


FIG.3

Description

[0001] L'invention concerne un procédé pour la formation de couches de conversion sur une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb et leurs alliages, ainsi que sur les aciers galvanisés, électrozingués, aluminisés, cuivrés, permettant de produire à vitesse élevée des couches de conversion formées de cristaux de très petite taille, de 1 à 20 μm .

[0002] Lorsqu'ils sont appliqués avant la mise en forme de la tôle, ces traitements de conversion de surfaces métalliques ont généralement au moins l'un des effets suivants :

- l'amélioration des propriétés de frottement sous lubrification en mécanique, par exemple pour l'emboutissage de tôles, sans avoir recours à des huiles minérales polluantes ;
- la protection temporaire contre la corrosion, la couche de conversion pouvant être éliminée facilement lorsqu'elle n'est plus utile.

[0003] Pour ce premier type d'applications, on peut utiliser des traitements identiques aux traitements qui, habituellement, sont dits de pré-phosphatation et aboutissent au dépôt d'une couche de phosphate métallique dont le grammage (poids de couche) est de l'ordre de 1 à 1,5 g/m².

[0004] Ces différents traitements de conversion consistent généralement en une dissolution anodique des éléments métalliques de la surface, suivie d'une précipitation sur cette surface des composés formés par la réaction des éléments métalliques dissous avec les espèces présentes dans le bain de conversion. La dissolution nécessite de créer des conditions oxydantes vis-à-vis du métal de la surface et a généralement lieu en milieu acide. La précipitation des composés métalliques pour former la couche de conversion nécessite une concentration suffisamment élevée et est favorisée par un milieu devenu localement moins acide sous l'effet de la dissolution du métal. C'est la nature et la structure des composés précipités sur la surface traitée qui déterminent le degré de protection contre la corrosion, d'amélioration des propriétés tribologiques et/ou d'adhérence, ainsi que les autres propriétés de la couche.

[0005] Pour assurer l'oxydation superficielle du métal de la surface à traiter et favoriser sa dissolution, on peut procéder de manière chimique ou électrochimique, à l'aide d'un agent chimique d'oxydation du métal qu'on introduit dans la solution de traitement, et/ou par polarisation électrique de la surface tout en la soumettant à l'action de la solution de traitement.

[0006] Outre un éventuel agent oxydant, les bains de conversion contiennent essentiellement des anions et cations susceptibles de former des composés insolubles avec le métal dissous de la surface. Les principaux traitements de conversion appliqués aux aciers sont ainsi des traitements de chromatisation sur acier zingué (par galvanisation au trempé ou électrozingage) ou aluminisé, de phosphatation sur aciers nus non alliés ou sur aciers revêtus, ou bien encore d'oxalation sur aciers alliés tels que des aciers inoxydables, par exemple.

[0007] Après mise en contact avec un bain de conversion, la surface traitée est généralement rincée pour éliminer les composants de la surface et/ou de la solution de traitement qui n'auraient pas réagi, puis cette surface est séchée, notamment pour durcir la couche de conversion et/ou pour en améliorer les propriétés.

[0008] Les conditions d'application, la nature et la concentration des additifs ont une influence importante sur la structure, la morphologie et la compacité de la couche de conversion obtenue, donc sur ses propriétés.

[0009] Le traitement de conversion peut être lui-même précédé d'un prétraitement, consistant généralement en un dégraissage et un rinçage préalables de la surface suivis d'une opération dite d'affinage à l'aide d'une solution de prétraitement adaptée pour créer et/ou favoriser des sites de germination sur la surface à traiter.

[0010] A cet effet, on utilise couramment, comme solution d'affinage sur des surfaces zinguées, des sols ou suspensions colloïdales de sels de titane qui permettent l'obtention ultérieure d'une couche de conversion présentant des cristaux plus petits dans une couche plus dense.

[0011] A l'issue du traitement de conversion, il est également possible d'effectuer un post-traitement pour améliorer les propriétés de la couche de conversion. Ainsi, on peut effectuer un post-traitement de chromatisation sur une couche de conversion obtenue par phosphatation.

[0012] Les différents traitements de l'art antérieur, tels que les traitements de chromatisation, phosphatation et oxalation, présentent un inconvénient majeur qui est la toxicité de ces produits vis-à-vis des personnes et de l'environnement en général. En outre, lorsque l'on soude par points des tôles portant de telles couches de conversion, on crée des émanations de fumées toxiques.

[0013] On a proposé dans le document WO-A-02/677324 d'utiliser un traitement de carboxylation pour réaliser la conversion des surfaces WO 02 077 324 métalliques. A cet effet, on forme des couches de conversion par mise en contact de la surface avec un bain aqueux, organique ou hydro-organique comprenant un ou plusieurs acides carboxyliques en solution ou en émulsion à une concentration d'au moins 0,1 mol/litre, et ce dans des conditions oxydantes vis-à-vis de la surface métallique. Ce ou ces acides sont des acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques saturés ou insaturés.

[0014] Les traitements précis utilisés jusqu'ici et qui faisaient appel à cette dernière technique ont procuré des résultats satisfaisants à de nombreux points de vue, mais nécessitant d'être encore améliorés sur certains points.

[0015] Les meilleurs résultats ont jusqu'ici été obtenus avec une utilisation d'un bain hydro-organique, contenant donc, en plus de l'eau, un co-solvant organique dont on souhaiterait optimalement pouvoir se passer, notamment pour simplifier la fabrication de la solution de traitement et améliorer l'hygiène et la sécurité dans les ateliers. On ne conserverait alors qu'un mélange comprenant de l'eau, le ou les acides organiques, l'oxydant éventuel et un tensioactif, ce mélange constituant une émulsion.

[0016] D'autre part on a constaté l'apparition, sur les lignes de traitement utilisant les solutions et émulsions de carboxylation connues, d'un phénomène dit « poudrage » que l'on attribue à la fragilité des cristaux de savons du revêtement lors de l'enroulement des bobines de tôles ou lors des contacts avec les outils de mise en forme. Ce phénomène résulte des frottements importants exercés sur la surface métallique lors de ces opérations. Ainsi, lors de la mise en forme d'une tôle zinguée, celle-ci se recouvre d'une poudre constituée de particules à base de zinc, générées par la dégradation du revêtement. L'accumulation de ces particules dans ou sur les outils de mise en forme peut provoquer l'endommagement des pièces formées, par formation de picots ou de strictions. Il y a également un risque de rupture de la tôle si cette dégradation du revêtement se traduit par un glissement insuffisant de la tôle dans l'emprise de l'outil de mise en forme, même si au préalable on applique un film lubrifiant à la surface de la tôle.

[0017] Enfin il existe toujours une demande des utilisateurs pour l'obtention d'une résistance à la corrosion encore améliorée.

[0018] Le but de l'invention est de proposer des traitements par carboxylation de surfaces métalliques, notamment des couches de zinc et d'alliage de zinc revêtant les tôles d'acier galvanisées et électrozinguées résolvant mieux que les traitements existants les problèmes que l'on vient de citer.

[0019] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de conversion par carboxylation d'une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb et leurs alliages, les aciers galvanisés, ou électrozingués, aluminisés, cuivrés, dans des conditions oxydantes vis-à-vis du métal, par mise en contact avec un bain aqueux ou hydro-organique contenant un mélange d'acides organiques, caractérisé en ce que :

- lesdits acides organiques sont des acides carboxyliques linéaires saturés comportant de 10 à 18 atomes de carbone ;
- ledit mélange est un mélange binaire ou ternaire de tels acides ;
- les proportions respectives de ces acides sont telles que :

* pour un mélange binaire $x \pm 5\% - y \pm 5\%$, x et y étant, en pourcentages molaires, les proportions respectives des deux acides dans un mélange à la composition de l'eutectique ;

* pour un mélange ternaire $x \pm 3\% - y \pm 3\% - z \pm 3\%$, x , y et z étant, en pourcentage molaire, les proportions respectives des trois acides dans un mélange à la composition de l'eutectique ;

- la concentration dudit mélange dans ledit bain est supérieure ou égale à 20 g/l.

[0020] De préférence, pour un mélange binaire, les proportions respectives des acides sont $x \pm 3\% - y \pm 3\%$.

[0021] Lesdites conditions oxydantes peuvent être créées par la présence dans le bain d'un composé oxydant pour la surface métallique.

[0022] Ledit composé oxydant peut être de l'eau oxygénée.

[0023] Ledit composé oxydant peut être du perborate de sodium.

[0024] Lesdites conditions oxydantes peuvent être créées par l'application au bain d'un courant électrique.

[0025] Le bain peut être un bain hydro-organique et renfermer un co-solvant.

[0026] Ce co-solvant peut être choisi parmi le 3-méthoxy-3-méthylbutan-1-ol, l'éthanol, le n-propanol, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone, la diacétone alcool.

[0027] Ledit bain peut être un bain aqueux et renfermer un tensioactif et/ou un dispersant.

[0028] Ledit tensioactif peut être choisi parmi des alkylpolyglycosides, des alcools gras éthoxylés, des acides gras éthoxylés, des huiles éthoxylées, des nonylphénols éthoxylés, des esters de sorbitan éthoxylés.

[0029] Ledit dispersant peut être choisi parmi les polyols de haut poids moléculaire, des sels d'acides carboxyliques tels que des copolymères (meth)acryliques, des dérivés de polyamides tels que des cires de polyamides.

[0030] Lesdits acides carboxyliques saturés peuvent avoir chacun un nombre pair d'atomes de carbone.

[0031] Lesdits acides carboxyliques saturés peuvent être l'acide laurique et l'acide palmitique.

[0032] Ladite surface métallique peut être une tôle d'acier galvanisée, et le bain peut renfermer un complexant de Al^{3+} .

[0033] L'invention a également pour objet une utilisation du procédé précédent pour la protection temporaire contre la corrosion de ladite surface métallique.

[0034] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une tôle mise en forme présentant une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés,

aluminisés, cuivrés, dans lequel on effectue un traitement de carboxylation de ladite tôle et on la met en forme, caractérisé en ce que ledit traitement de carboxylation est effectué par le procédé précédent.

[0035] Ladite tôle peut être en acier revêtu de zinc ou d'un alliage de zinc et on la met en forme par emboutissage.

[0036] Comme on l'aura compris, l'invention repose sur l'utilisation, pour composer la solution ou l'émulsion de carboxylation, d'un eutectique binaire ou ternaire d'acides gras linéaires saturés en C_{10} - C_{18} . De préférence, les acides utilisés sont tous des acides à nombre pair d'atomes de carbone. L'eutectique binaire des acides C_{12} - C_{16} est particulièrement privilégié. La concentration de l'eutectique dans le bain de carboxylation est supérieure ou égale à 20 g/l.

[0037] Il doit être entendu que dans cette description, le terme « eutectique » désigne un mélange à la composition de l'eutectique renfermant deux ou trois acides gras linéaires saturés en C_{10} - C_{18} .

[0038] Dans ces conditions, il devient possible, quoique non obligatoire, de se passer de co-solvant organique, et le bain de traitement peut ne contenir que l'eutectique, un tensioactif et de l'eau, si les conditions oxydantes nécessaires sont obtenues par des moyens électrochimiques. Cela est très avantageux d'un point de vue écologique. Ces conditions oxydantes peuvent aussi être obtenues par des moyens chimiques, à savoir par ajout d'un composé oxydant, tel que l'eau oxygénée. On peut également souhaiter ajouter un ou des composés abaissant le pH du milieu, mais dans la plupart des cas le pH de 3 à 5 obtenu naturellement par le mélange des composés que l'on a cités sera suffisamment acide, notamment dans le contexte de la carboxylation des tôles d'acier zinguées.

[0039] La concentration minimale de 20 g/l de l'eutectique est choisie car, en dessous de cette limite, la vitesse de formation de la couche carboxylatée n'est plus suffisante pour que l'on obtienne une couche de conversion efficace avec une durée de traitement compatible avec des exigences industrielles.

[0040] L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées :

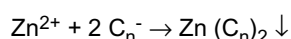
- la figure 1 qui schématise le diagramme d'équilibre d'un mélange de deux acides gras A et B en fonction de la température ;
- la figure 2 qui représente les diagrammes binaires de mélanges d'acides gras linéaires saturés HC_{10}/HC_{12} (fig.2a), HC_{12}/HC_{16} (fig.2b), HC_{16}/HC_{18} (fig.2c) et HC_{12}/HC_{18} (fig.2d),
- la figure 3 qui montre l'évolution de la résistance de polarisation au cours du temps pour différents eutectiques et une tôle électrozinguée de référence, la carboxylation étant réalisée en milieu hydro-organique ;
- la figure 4 qui montre l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps, dans les mêmes conditions que les essais de la figure 3 ;
- la figure 5 qui montre les résultats d'essais tribologiques effectués sur un échantillon de tôle électrozinguée carboxylatée par un eutectique HC_{12}/HC_{16} et sur un échantillon de référence ;
- la figure 6 qui montre les résultats d'essais analogues à ceux de la figure 3, réalisés en milieu eau + tensioactif ;
- la figure 7 qui montre les résultats d'essais analogues à ceux de la figure 4, réalisés en milieu eau + tensioactif.

[0041] On va tout d'abord rappeler brièvement le principe de la carboxylation des surfaces métalliques.

[0042] La capacité des monocarboxylates aliphatiques linéaires saturés à inhiber la corrosion aqueuse des métaux (Cu, Fe, Pb, Zn et Mg) en solution neutre et aérée a été largement démontrée. La protection procurée est due à la présence d'un film mince constitué de cristaux de savon métallique et d'hydroxyde du métal traité. La couche protectrice se forme dans des conditions oxydantes et a une résistance à la corrosion étroitement dépendante de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration du carboxylate.

[0043] Le procédé de carboxylation, connu en lui-même, a été appliqué prioritairement au zinc et aux revêtements zingués. Un bain de carboxylation contient un acide carboxylique linéaire saturé en C_n , de formule générale $(CH_2)_{n-2}COOH$, avec $n \geq 7$, noté HC_n , dissous dans de l'eau ou dans un mélange généralement équimolaire eau-solvant non aqueux (éthanol,...). Un oxydant, tel que de l'eau oxygénée ou du perborate de sodium, est ajouté dans le bain afin de produire à l'interface zinc/solution une quantité suffisante de cations Zn^{++} . Le pH du bain est voisin de 5. En variante, les conditions oxydantes produisant les cations Zn^{++} sont obtenues en faisant circuler un courant électrique entre la surface à protéger et une contre-électrode immergée dans le bain.

[0044] Si on note l'acide carboxylique HC_n , la réaction essentielle de formation de la couche carboxylatée à la surface du zinc est :



[0045] Les composés utilisables dans le contexte de l'invention, aussi bien les acides que les tensioactifs, peuvent être issus de produits de la filière verte, c'est-à-dire de la production agricole à usage non alimentaire (huiles de tournesol, de lin, de colza...). Ils remplacent avantageusement les huiles minérales polluantes utilisées pour la lubrification des surfaces métalliques et les solutions de phosphatation et de chromatisation utilisées pour la protection de ces mêmes surfaces contre la corrosion.

[0046] L'efficacité du traitement de carboxylation a été vérifiée essentiellement dans le cas de bains à base d'acides

carboxyliques linéaires saturés renfermant 7 à 18 atomes de carbone, et l'acide stéarique HC₁₈ est jusqu'ici apparu comme un composé particulièrement avantageux pour optimiser la résistance à la corrosion aqueuse et à la corrosion atmosphérique des revêtements de savons de zinc.

[0047] Toutefois, les inventeurs ont constaté que des résultats encore améliorés, aussi bien en termes de protection contre la corrosion que de comportement du revêtement de carboxylation en cours d'utilisation (réduction du poudrage) pouvaient être obtenus dans le cas où on utilise un mélange à la composition de l'eutectique de deux ou trois acides carboxyliques linéaires saturés en C₁₀ à C₁₈, dits « acides gras saturés en C₁₀ - C₁₈ ». Un tel mélange procure une amélioration significative de la protection contre la corrosion par comparaison avec des revêtements obtenus à l'aide d'un seul acide ou d'un mélange d'acides de composition non proche d'un eutectique. Egalement, les propriétés lubrifiantes de ces revêtements selon l'invention sont excellentes. Elles permettent de se passer d'un huilage du produit revêtu lors de sa mise en forme.

[0048] Parmi ces acides gras saturés, ceux contenant un nombre pair d'atomes de carbone sont préférés.

[0049] Les acides gras saturés à nombre pair d'atomes de carbone utilisables dans le cadre de l'invention sont :

- l'acide caprique HC₁₀ ;
- l'acide laurique HC₁₂ ;
- l'acide myristique HC₁₄ ;
- l'acide palmitique HC₁₆ ;
- l'acide stéarique HC₁₈.

[0050] L'étude de leurs mélanges binaires permet de mettre en évidence l'existence de deux proportions particulières pour lesquelles apparaissent respectivement une inflexion et un minimum dans la courbe du point de fusion. La figure 1 schématise le diagramme d'équilibre de mélanges d'acides gras A et B en fonction de la température. Le minimum e indique la formation d'un eutectique et le changement de pente au point u est dû, d'une façon générale, à l'existence d'un composé moléculaire défini c de formule A_mB_n (m et n désignent les fractions molaires de A et B respectivement).

[0051] Des études ont été réalisées sur des mélanges binaires d'acides gras saturés dont l'un a deux atomes de carbone de plus que l'autre, c'est-à-dire du type HC_n + HC_{n+2}. Dans ces cas, l'eutectique se forme toujours pour la composition correspondant à une molécule de l'acide à chaîne la plus longue pour trois molécules de l'autre. De même, la cassure (figure 1, point u) correspondant au complexe apparaît toujours pour une proportion 1/1 molaire environ.

[0052] Les figures 2b et 2d représentent les diagrammes binaires HC₁₂/HC₁₆ et HC₁₂/HC₁₈. On constate que le point d'eutexie e, de même que le point d'inflexion u correspondant au complexe, n'apparaissent pas respectivement à 25 et 50%, comme cela est le cas avec les mélanges d'acides dont les longueurs de chaînes ne diffèrent que de deux atomes de carbone (fig. 2a pour HC₁₀/HC₁₂ et fig. 2c pour HC₁₆/HC₁₈). L'eutectique est déplacé vers des concentrations molaires plus élevées en acide gras le plus court. La forme du diagramme binaire et les positions des points u et e sont fonction de la stabilité plus ou moins limitée du complexe. La forme dépend de la différence entre les longueurs de chaîne des constituants, et plus exactement, de la différence entre les points de fusion de ces deux acides gras. Le tableau 1 présente les compositions des eutectiques e de divers mélanges binaires et leurs points de fusion T_{f(e)}.

[0053] Les compositions de l'eutectique e données dans le Tableau 1 sont approximatives. Selon les publications, elles peuvent varier de quelques pourcents. Ces différences sont dues à la pureté des acides gras utilisés.

Tableau 1 - Propriétés des mélanges d'acides gras étudiés

Mélanges HC _n	Composition e (%mol)	T _{f(e)} (°C)
HC ₁₀ / HC ₁₂	65 / 35	18
HC ₁₂ / HC ₁₄	69 / 31	34,2
HC ₁₂ / HC ₁₆	81 / 19	32,7
HC ₁₂ / HC ₁₈	81,5 / 18,5	37,0
HC ₁₄ / HC ₁₆	58 / 42	42,6
HC ₁₄ / HC ₁₈	61 / 39	44,1
HC ₁₆ / HC ₁₈	72,5 / 27,5	51,1

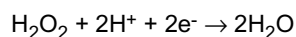
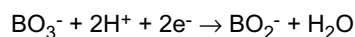
[0054] Des traitements de carboxylation de tôles d'acier électrozinguées sur leurs deux faces faisant usage de ces eutectiques ont été effectués.

[0055] Les tôles ont été dégraissées dans un bain de dégraissage alcalin, semblable à ceux utilisés dans la phosphatation alcaline industrielle. Elles ont ensuite été rincées. Puis le traitement de carboxylation a eu lieu par voie

chimique (présence d'un oxydant dans le bain, tel que de l'eau oxygénée ou un perborate de sodium tétrahydraté) ou électrochimique.

[0056] Les conditions oxydantes permettent une réaction rapide entre Zn^{2+} et C_n^- , procurant des cristaux fins de carboxylate de Zn.

[0057] Dans le cas de l'utilisation d'un oxydant, l'expérience montre que l'eau oxygénée et le perborate de sodium tétrahydraté procurent des résultats comparables. On explique les avantages de l'utilisation d'un oxydant par l'augmentation de la quantité de Zn mis en solution à l'interface substrat/solution, et/ou par l'augmentation locale de pH due à la réduction de l'oxydant suivant :



[0058] Concernant la quantité d'eau oxygénée, elle ne doit pas être trop importante pour obtenir une bonne couverture de la surface par les cristaux de carboxylate. L'eau oxygénée en excès entraîne une dissolution plus rapide du carboxylate en peracide. La concentration en H_2O_2 dans la solution est, par exemple, de 2 à 15 g/l. En dessous de 2 g/l le milieu n'est en général pas assez oxydant pour former suffisamment de Zn^{2+} en solution. La durée de la réaction risque alors de ne pas être compatible avec les exigences industrielles. Au dessus de 15 g/l, le milieu est en général trop oxydant et les cristaux se forment mal. L'optimum de concentration se situe à environ 8 à 12 g/l de H_2O_2 dans la solution.

[0059] Par rapport à l'eau oxygénée, le perborate de sodium présente l'inconvénient d'une moindre solubilité dans l'eau. L'utilisation d'eau oxygénée procure donc une plus grande souplesse dans le choix des concentrations d'oxydant.

[0060] Le co-solvant privilégié est le 3-méthoxy-3-méthylbutan-1-ol (MMB). Il s'agit d'un solvant vert et biodégradable. De plus, son point éclair, qui est la température à partir de laquelle il devient inflammable, est de 71 °C, à comparer par exemple avec celui de l'éthanol qui est de 12°C. Le MMB procure donc des conditions de sécurité meilleures que l'éthanol. On peut aussi utiliser, notamment, l'éthanol, le n-propanol, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone ou la diacétone alcool.

[0061] Concernant l'utilisation d'un mélange à la composition de l'eutectique d'acides gras, un premier avantage est l'abaissement de la température de fusion par rapport à l'utilisation d'un acide gras unique, comme cela ressort de la figure 2. Cela permet de maintenir le bain de carboxylation à une température relativement basse, de 45°C environ dans beaucoup de cas.

[0062] L'eutectique est préparé par fusion pendant plusieurs heures du mélange des acides gras le composant. Le mélange est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

[0063] Dans les exemples qui vont être décrits, on a traité des tôles d'acier électrozinguées (épaisseur de la couche de Zn : 7,5 µm) pour obtenir un poids de couche carboxylatée compris entre 1 et 2 g/m², dont l'expérience montre qu'il procure un taux de couverture maximal de la tôle.

[0064] Le poids de la couche carboxylatée est évalué par la mesure de la différence de masse entre le substrat carboxylaté et le substrat décapé au dichloréthane sous ultrasons, traitement qui entraîne la dissolution de la couche de carboxylation.

[0065] La résistance à la corrosion aqueuse des échantillons d'essai a été testée dans une cellule électrochimique à trois électrodes classique, par suivi du potentiel de corrosion et mesure de la résistance de polarisation. L'électrolyte utilisé est de l'eau selon la norme ASTM D1384-87 (148 mg/l de Na_2SO_4 , 138 mg/l de NaHCO_3 , 165 mg/l de NaCl, pH : 7,8). Cette solution corrosive est habituellement utilisée pour évaluer l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion au laboratoire.

[0066] La résistance à la corrosion atmosphérique d'échantillons de 50 cm² a été étudiée selon la norme DIN 50017 à l'aide d'une enceinte climatique où les échantillons ont été disposés verticalement et soumis à des cycles de 24 h comportant chacun successivement une exposition de 8 h à une humidité de 100% (eau bipermutée à 40°C) puis à l'air ambiant pendant 16 h. La dégradation du revêtement a été estimée par observation visuelle et diffraction des rayons X.

[0067] Le poudrage des échantillons a été évalué par la mesure de la différence de masse du substrat avant et après des passages successifs entre deux rouleaux essoreurs. La perte de masse ainsi mesurée peut être reliée à la tendance au poudrage du revêtement.

[0068] Des essais tribologiques ont été effectués afin d'évaluer les capacités lubrifiantes du revêtement lors de l'emboutissage. Ils ont été réalisés sur un tribomètre plan/plan avec contrôle de la force de serrage, en faisant défiler l'échantillon de tôle serré à une vitesse de 1 à 100 mm/s, et en mesurant l'évolution de la distance entre les outils plans assurant le serrage de l'échantillon. On peut ainsi déterminer le coefficient de frottement en fonction de la pression de serrage.

[0069] On a particulièrement étudié les eutectiques binaires d'acides gras à nombre pair d'atomes de carbones suivants :

- $\text{HC}_{10}/\text{HC}_{12}$;

- HC₁₂/HC₁₆;
- HC₁₂/HC₁₈.

[0070] On a d'abord étudié les revêtements obtenus avec ces trois mélanges à la composition de l'eutectique en milieu hydro-organique en présence d'eau oxygénée. Les compositions des bains étaient les suivantes :

- milieu 50% en volume d'eau et 50% en volume de 3-méthoxy-3-méthylbutan-1-ol (MMB) ;
- concentration de H₂O₂ 5 g/l ;
- température 45 °C ;
- compositions et concentrations des eutectiques et durée de la carboxylation selon le tableau 2 :

Tableau 2 : compositions et concentrations des eutectiques testés et durée de la carboxylation

Mélange	% _{mol} eutectique	Concentration (g/l)	Durée de la carboxylation (s)
HC ₁₀ /HC ₁₂	64/35	85	4
HC ₁₂ /H ₁₆	81 / 19	55	4
HC ₁₂ /HC ₁₈	81,5 / 18,5	45	2

[0071] Les temps de séjour des échantillons de tôle dans le bain ont été déterminés pour obtenir un poids de couche de carboxylation compris entre 1 et 1,5 g/m².

[0072] L'observation visuelle au microscope électronique à balayage montre que chacun de ces dépôts procure une couverture satisfaisante de la surface de l'échantillon. Des petits cristaux parallélépipédiques de taille comprise entre 5 et 10 µm sont observés pour les eutectiques HC₁₂/HC₁₆ et HC₁₂/HC₁₈. Pour l'eutectique HC₁₀/HC₁₂ les cristaux sont plutôt sphériques ou cylindriques.

[0073] L'analyse des dépôts par diffraction des rayons X montre que ces dépôts sont mal cristallisés. Ce n'est pas un défaut en soi pour les propriétés recherchées, mais cela complique la caractérisation des dépôts. On a cependant pu déterminer, en synthétisant les carboxylates de Zn sous forme de poudre, que les composés formés ont une structure voisine de ZnC_{n1}C_{n2}, C_{n1} et C_{n2} désignant les ions carboxylate correspondant aux deux acides du mélange à la composition de l'eutectique à n₁ et n₂ atomes de carbone.

[0074] La figure 3 montre l'évolution dans le temps de la résistance de polarisation R_p des revêtements, et la figure 4 montre cette même évolution pour le potentiel de corrosion E_{corr} dans l'eau corrosive, pour les trois revêtements testés précédemment défini et, à titre de référence, pour un revêtement électrozingué EG non carboxylaté.

[0075] On voit que les revêtements selon l'invention présentent des performances bien supérieures à celles des revêtements résultant d'un simple électrozingage. Pour ceux-ci, la résistance de polarisation est de l'ordre de 2 kΩ.cm², et les revêtements de carboxylation réalisés usuellement à l'aide de solutions eau-solvant à base d'un acide gras unique ne procurent qu'une relativement faible amélioration de cette valeur (jusqu'à 15 kΩ.cm²). En revanche les revêtements selon l'invention procurent des valeurs de l'ordre de 5 à 15 fois supérieures à celles observées pour les revêtements électrozingués seuls. Les revêtements obtenus grâce à HC₁₂/HC₁₆ en premier lieu, et grâce à HC₁₂/HC₁₈ en second lieu, procurent les meilleurs résultats en valeur absolue et en stabilité dans le temps. Quant aux potentiels de corrosion, ceux des revêtements selon l'invention sont supérieurs de 80 à 140 mV aux valeurs obtenues pour le revêtement électrozingué. Le HC₁₂/HC₁₆ donne là encore le meilleur résultat. Les revêtements obtenus à l'aide d'un acide gras unique en milieu eau-solvant procurent habituellement des potentiels de corrosion de l'ordre de -1020 à -1080 mV, donc moins favorables que ceux des revêtements selon l'invention.

[0076] On a également estimé la résistance à la corrosion atmosphérique en observant le pourcentage de la surface de l'échantillon corrodée au bout de 20 cycles d'exposition, tels que définis précédemment.

[0077] Alors que 100% de la surface de l'échantillon électrozingué est corrodé au bout de 10 cycles, aucune dégradation n'est observée après 20 cycles pour le mélange HC₁₂/HC₁₆ qui présente les meilleures performances. Pour les autres mélanges, la surface corrodée après 20 cycles représente environ 7% (pour HC₁₀/HC₁₂) et 10% (pour HC₁₂/HC₁₈) de la surface totale. Ces performances sont comparables ou supérieures à celles obtenues à l'aide d'acides gras uniques en milieu eau-solvant organique.

[0078] Par ailleurs, aucun produit de corrosion recristallisé n'a été observé en diffraction des rayons X.

[0079] On a effectué des essais de tribologie sur le revêtement formé à l'aide de HC₁₂/HC₁₆ par comparaison avec un revêtement électrozingué. Le résultat est reporté sur la figure 5 qui montre le coefficient de frottement du revêtement en fonction de la pression de contact pour les deux revêtements. Le comportement tribologique de l'acier électrozingué non revêtu se dégrade sensiblement avec l'augmentation de la pression de contact, ce qui n'est pas le cas du revêtement selon l'invention qui présente constamment un coefficient de frottement faible, du même ordre de grandeur que celui des revêtements formés à l'aide d'acides gras uniques. Ce revêtement s'avère bien adapté à être utilisé comme lubrifiant

lors d'un emboutissage d'une tôle d'acier revêtue de zinc ou d'alliage de zinc.

[0080] On a également vérifié que ce revêtement est peu sujet au poudrage. Après 20 passages sur rouleaux essoreurs, une perte de poids de couche de 0,2 g/m² est mesurée, contre 0,4 g/m² pour un acier revêtu d'une couche de conversion de Zn(C₇)₂.

[0081] De manière générale, les revêtements de carboxylation obtenus à l'aide de mélanges binaires d'acides gras à la composition de l'eutectique ont des performances au moins égales, et souvent supérieures à tous les points de vue, à celles des revêtements obtenus à l'aide d'acides gras uniques en milieu eau-solvant. Globalement, le mélange HC₁₂/HC₁₆ est le plus satisfaisant de ceux qui ont été testés.

[0082] Des essais complémentaires ont pu montrer que dans le processus de préparation des échantillons, une étape d'affinage permettant d'activer la surface métallique à traiter ne procurait pas une amélioration significative de la qualité du revêtement de carboxylation formé lors de l'étape suivante. Elle pourra donc généralement être omise sans inconvénients majeurs, ce qui est très avantageux d'un point de vue économique et écologique.

[0083] D'autres essais ont également montré que l'invention est également applicable avec profit aux revêtements galvanisés. Dans ce cas, il faut cependant éliminer la couche d'alumine Al₂O₃ habituellement présente à la surface du revêtement, car celle-ci réduit la réactivité de la surface et inhibe la dissolution du zinc. Cela peut être fait en ajoutant des complexants de Al³⁺ au bain de conversion, tels que NaF, l'acide diéthylènediaminetétracétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique NTA, les citrates, les oxalates, certains acides aminés, un mélange acide oxalique et phosphate d'aluminium.

[0084] Une autre méthode consiste à préparer la surface avant la carboxylation en éliminant la couche d'Al₂O₃ :

- par un dégraissage alcalin (NaOH, tensioactifs, complexants) pour dissoudre l'Al₂O₃, suivi d'une oxydation alcaline (NaOH, sels de fer et cobalt, complexants) qui parachève l'élimination de Al₂O₃ et précipite une fine couche contenant Fe et Co qui améliore la dissolution du zinc lors de la conversion ;
- ou par une attaque acide (H₂SO₄) en présence d'ions Ni ; le Ni précipite sur le substrat à l'état métallique et accélère la dissolution du zinc lors de la conversion.

[0085] Par ailleurs, on a réalisé des essais sur le mélange HC₁₂/HC₁₆ avec des compositions s'écartant de l'eutectique 81-19 %. Il s'avère que les mélanges 77/23% et 85/15% présentent déjà des propriétés dégradées par rapport à l'eutectique 81/19%, concernant en particulier la résistance de polarisation. Ces performances demeurent cependant meilleures que celles obtenues avec les solutions contenant HC₁₂ ou HC₁₆ seuls.

[0086] De manière générale, on considère que l'écart de composition (en % molaires) par rapport à l'eutectique x% - y% ne doit pas dépasser $x \pm 5\%$ - $y \pm 5\%$ et de préférence $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$, pour les eutectiques binaires ou $x \pm 3\%$, $y \pm 3\%$ - $z \pm 3\%$ pour les eutectiques ternaires.

[0087] Par ailleurs, il existe un besoin de disposer d'un procédé où les acides gras n'auraient pas besoin de la présence d'un solvant organique dans le milieu de carboxylation. A cet effet, on a vérifié notamment sur le mélange à la composition de l'eutectique HC₁₂/HC₁₆ 81/19% qu'il était possible d'obtenir de bons résultats en supprimant le solvant organique et en ajoutant un tensioactif et/ou un dispersant au bain de carboxylation.

[0088] Il faut alors prévoir une étape de rinçage pour éliminer le tensioactif, lequel est hydrophile, afin de retrouver le caractère hydrophobe de la couche de carboxylate de Zn, et éviter ainsi la corrosion de la tôle.

[0089] Comme tensioactifs on a utilisé des composés très variés, généralement choisis parmi les tensioactifs non ioniques et notamment :

- des alkylpolyglycosides (APG) tels que l'Agrimul PG 215 CS VP et le GlucoPON 225 DK/HH de la société COGNIS ; ces tensioactifs sont à base de sucre, sont non toxiques et ont une résistance exceptionnelle aux agents alcalins et aux sels ;
- des alcools gras éthoxylés tels que le Brij 58 de la société ACROS ;
- des acides gras éthoxylés saturés ou non ;
- des huiles éthoxylées ;
- des nonylphénols éthoxylés ;
- des esters de sorbitan éthoxylés.

[0090] Comme dispersants, on peut utiliser notamment des polyols de haut poids moléculaire, des sels d'acides carboxyliques tels que des copolymères (meth)acryliques, des dérivés de polyamides tels que des cires de polyamides.

[0091] Dans ces conditions, l'optimum pour la concentration en eau oxygénée se situe entre 2 et 8 g/l.

[0092] Avec des acides gras uniques, la carboxylation sans solvant organique au moyen d'une simple émulsion aqueuse ne procure pas des revêtements optimaux pour la protection contre la corrosion, car le poids de la couche de carboxylation est relativement faible. On a donc vérifié si l'utilisation d'eutectiques d'acides gras dans ces conditions pourrait s'avérer plus satisfaisante.

[0093] On a ainsi préparé des émulsions de carboxylation contenant de l'eau, le tensioactif APG 215 précité et le mélange à la composition de l'eutectique HC₁₂/HC₁₆ à 81/19%.

[0094] On a établi qu'à 45°C on pouvait obtenir une émulsion stable pendant au moins 1 heure contenant jusqu'à au moins 6% d'APG 215 et jusqu'à 4% d'eutectique. Les pourcentages pour le tensioactif et l'eutectique sont des pourcentages massiques.

[0095] Les expériences qui suivent ont été réalisées avec une émulsion contenant 3% d'eutectique et 0,1 à 3% d'APG 215, en présence de 5 ou 10 g/l d'eau oxygénée.

[0096] Les émulsions testées avaient les compositions suivantes :

- A : eau - HC₁₂/HC₁₆ 3% - APG 215 0,1 % - H₂O₂ 5 g/l
- B : eau - HC₁₂/HC₁₆ 3% - APG 215 1 % - H₂O₂ 5 g/l
- C : eau - HC₁₂/HC₁₆ 3% - APG 215 3% - H₂O₂ 5 g/l
- D : eau - HC₁₂/HC₁₆ 3% - APG 215 3% - H₂O₂ 10 g/l

[0097] On a constaté que l'émulsion A à faible concentration d'APG 215 permet de libérer plus rapidement les acides gras. Un poids de couche de 1,2 g/m² est atteint en 5 s, alors que 10 s sont nécessaires pour atteindre un poids de couche comparable avec les autres émulsions. Pour de teneurs en APG 215 de 1 à 3%, on n'observe pas d'effet très marqué de la concentration en tensioactif. La concentration en oxydant n'a pas non plus d'effet très sensible dans la gamme explorée.

[0098] La taille des cristaux ne semble pas être liée à la composition de l'émulsion. Là encore, le produit de la carboxylation n'est pas bien cristallisé, et sa composition est voisine de ZnC₁₂C₁₆.

[0099] On a réalisé des mesures de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion dans les mêmes conditions que précédemment, et on les a comparées à celles obtenues sur un revêtement électrozingué EG. Les résultats sont illustrés par les figures 6 et 7 respectivement.

[0100] Il en ressort qu'en corrosion aqueuse, tous les revêtements procurent une résistance de polarisation supérieure à celle du revêtement électrozingué seul lors des premières minutes d'immersion, puis se stabilisent à des valeurs égales ou un peu supérieures à celle du revêtement électrozingué. Les émulsions les moins riches en tensioactif procurent les meilleurs résultats. Pour le potentiel de corrosion, les différents revêtements ont des comportements comparables et procurent un potentiel de corrosion plus favorable que celui de la tôle électrozinguée.

[0101] En corrosion atmosphérique, ce sont les émulsions C et D, les plus riches en tensioactif, qui présentent les meilleurs résultats, avec respectivement 10 et 20% de surface corrodée au bout de 20 cycles. Les résultats en tribologie sont également favorables.

[0102] En résumé, les performances des revêtements de carboxylation formés à partir d'eutectiques en milieu eau/solvant organique sont généralement supérieures à celles des revêtements similaires formés par des émulsions en milieu eau/tensio-actif. Toutefois, lorsque les performances des revêtements formés sans solvant organique sont jugées suffisantes, par exemple parce que les produits revêtus ne sont pas destinés à séjourner longtemps dans une atmosphère corrosive, il est avantageux de les utiliser car les risques toxicologiques sont moindres pour les manipulateurs et pour l'environnement. De plus leur mise en oeuvre ne nécessite pas ou peu de contrôle et de post-traitement des effluents.

[0103] Dans les expériences qui ont été décrites, on a obtenu les conditions oxydantes à l'aide d'eau oxygénée. Mais, comme il est connu, on aurait pu les obtenir avec d'autres oxydants, ou par l'application au bain de carboxylation d'un courant électrique d'intensité de l'ordre, par exemple, de 10 à 25 mA/cm².

[0104] L'invention n'est pas limitée aux exemples qui ont été décrits. En particulier les eutectiques des autres couples d'acides gras linéaires saturés en C₁₀-C₁₈ seraient utilisables, que ces acides aient chacun un nombre pair ou impair d'atomes de carbone. On peut également utiliser des eutectiques de mélanges ternaires de tels acides gras.

[0105] C'est, toutefois, l'utilisation d'acides gras à nombre pair d'atomes de carbone qui constitue le mode préféré de mise en oeuvre de l'invention. Ces acides gras pairs sont d'origine végétale et sont généralement issus de la filière des produits verts, de sources renouvelables. Les acides gras impairs n'existent pas dans la nature et doivent être synthétisés. De plus, les eutectiques d'acides gras impairs nécessitent des traitements chimiques pour leur préparation.

[0106] Les bains de conversion peuvent contenir, à titre facultatif :

- des agents de régulation du pH ou agents tampons pour réguler les conditions de formation de la couche de conversion sur la surface ;
- des additifs facilitant la mise en oeuvre du traitement et la répartition du bain sur la surface à traiter, comme des agents tensioactifs (étant entendu que la présence d'un tensioactif est obligatoire lorsque le bain est une émulsion aqueuse) ;
- des additifs permettant d'augmenter la durée de vie du bain comme, par exemple, des agents chélatants pour retarder la précipitation d'autres composés que ceux que l'on souhaite obtenir dans la couche de conversion, ou des agents bactéricides ;

- des agents accélérateurs de traitement ; et
- des additifs permettant la dispersion des acides gras en milieu aqueux.

[0107] Les traitements de conversion selon l'invention sont applicables à d'autres surfaces métalliques que les aciers zingués. Ils peuvent concerner toute surface métallique susceptible de subir une carboxylation, à savoir le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb et leurs alliages, les aciers aluminisés ou cuivrés.

Revendications

1. Procédé de conversion par carboxylation d'une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb et leurs alliages, les aciers galvanisés, ou électrozingués, aluminisés, cuivrés, dans des conditions oxydantes vis-à-vis du métal, par mise en contact avec un bain aqueux ou hydro-organique contenant un mélange d'acides organiques, **caractérisé en ce que** :

- lesdits acides organiques sont des acides carboxyliques linéaires saturés comportant de 10 à 18 atomes de carbone ;
- ledit mélange est un mélange binaire ou ternaire de tels acides ;
- les proportions respectives de ces acides sont telles que :

- * pour un mélange binaire $x \pm 5\% - y \pm 5\%$, x et y étant, en pourcentages molaires, les proportions respectives des deux acides dans un mélange à la composition de l'eutectique ;
- * pour un mélange ternaire $x \pm 3\% - y \pm 3\% - z \pm 3\%$, x, y et z étant, en pourcentage molaire, les proportions respectives des trois acides dans un mélange à la composition de l'eutectique ;

- la concentration dudit mélange dans ledit bain est supérieure ou égale à 20g/l.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange est binaire et **en ce que** les proportions respectives des acides sont $x \pm 3\% - y \pm 3\%$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** lesdites conditions oxydantes sont créées par la présence dans le bain d'un composé oxydant pour la surface métallique.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit composé oxydant est de l'eau oxygénée.

5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit composé oxydant est du perborate de sodium.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** lesdites conditions oxydantes sont créées par l'application au bain d'un courant électrique.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le bain est un bain hydro-organique et renferme un co-solvant.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le co-solvant est choisi parmi le 3-méthoxy-3-méthylbutan-1-ol, l'éthanol, le n-propanol, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone, la diacétone alcool.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** ledit bain est un bain aqueux et renferme un tensioactif et/ou un dispersant.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** ledit tensioactif est choisi parmi des alkylpolyglycosides, des alcools gras éthoxylés, des acides gras éthoxylés, des huiles éthoxylées, des nonylphénols éthoxylés, des esters de sorbitan éthoxylés.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce que** le dispersant est choisi parmi les polyols de haut poids moléculaire, des sels d'acides carboxyliques tels que des copolymères (meth)acryliques, des dérivés de polyamides tels que des cires de polyamides.

EP 1 801 262 A1

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** lesdits acides carboxyliques saturés ont chacun un nombre pair d'atomes de carbone.
- 5 13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** lesdits acides carboxyliques saturés sont l'acide laurique et l'acide palmitique.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** ladite surface métallique est une tôle d'acier galvanisée, et **en ce que** le bain renferme un complexant de Al^{3+} .
- 10 15. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la protection temporaire contre la corrosion de ladite surface métallique.
16. Procédé de fabrication d'une tôle mise en forme présentant une surface métallique choisie parmi le zinc, le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, et leurs alliages ainsi que les aciers galvanisés, aluminisés, cuivrés, dans lequel on effectue un traitement de carboxylation de ladite tôle et on la met en forme, **caractérisé en ce que** ledit traitement de carboxylation est effectué selon l'une des revendications 1 à 14.
- 15 17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** ladite tôle est en acier revêtu de zinc ou d'un alliage de zinc et **en ce qu'on** la met en forme par emboutissage.
- 20

25

30

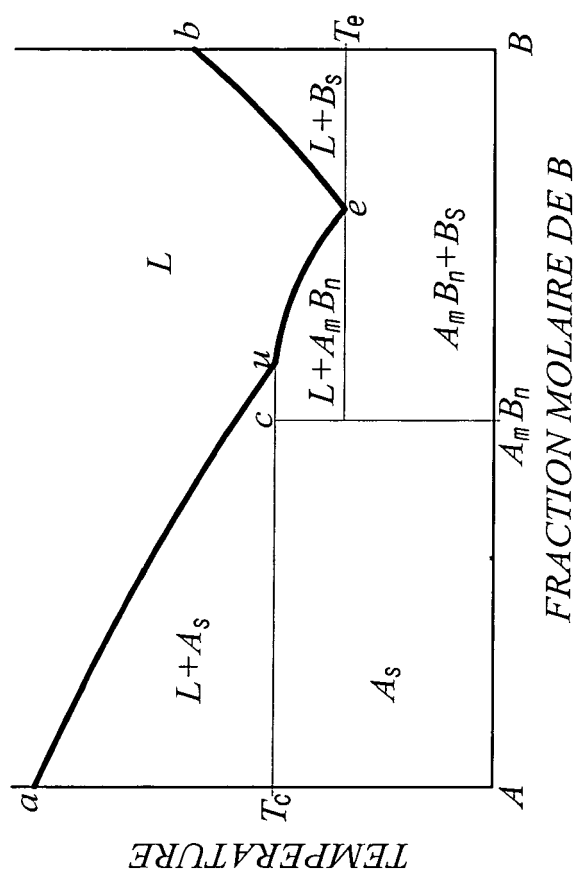
35

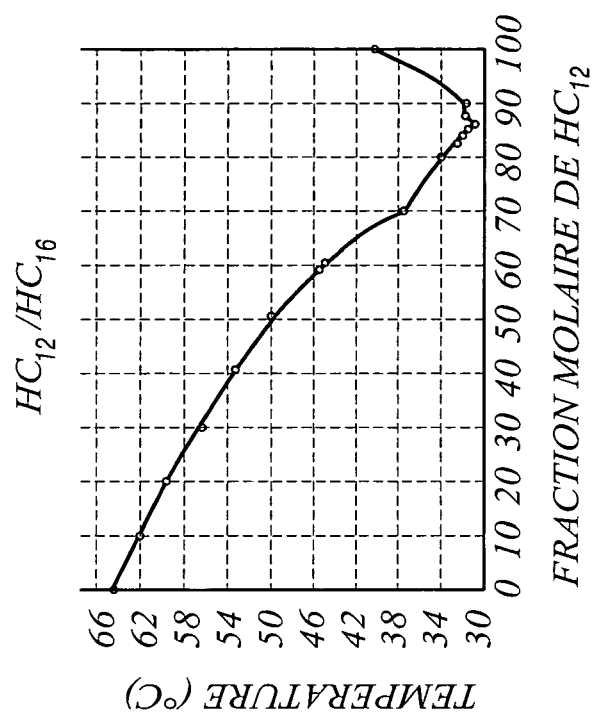
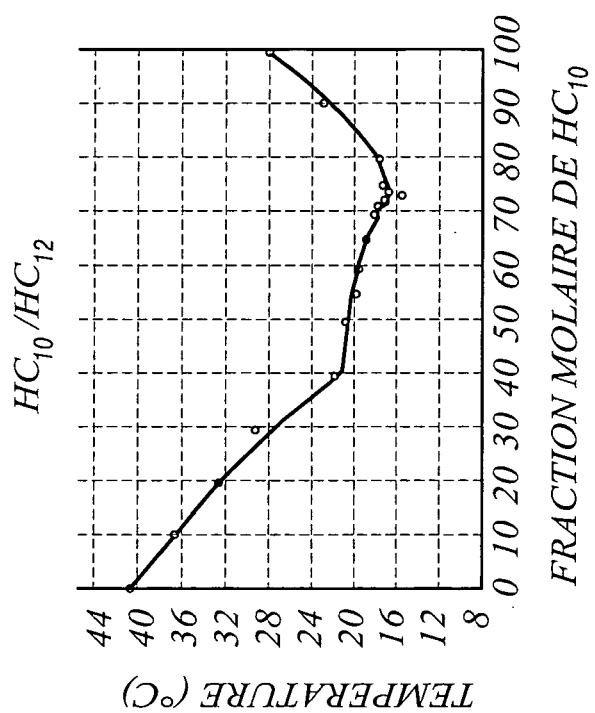
40

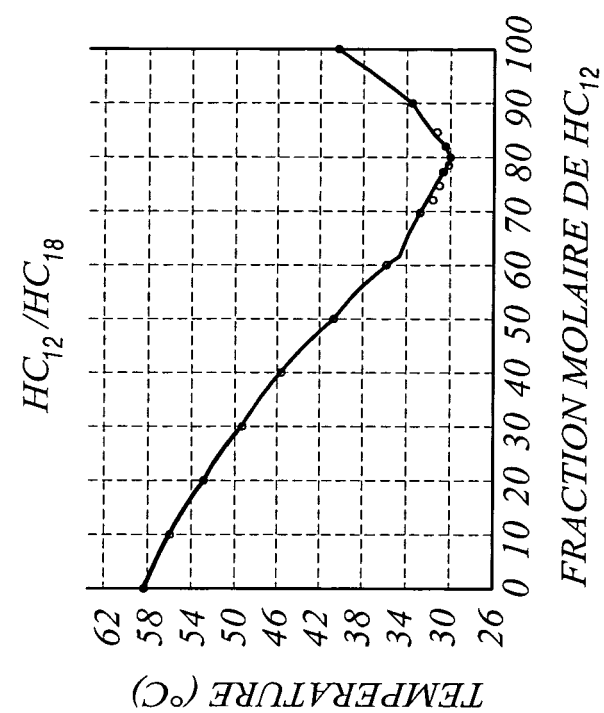
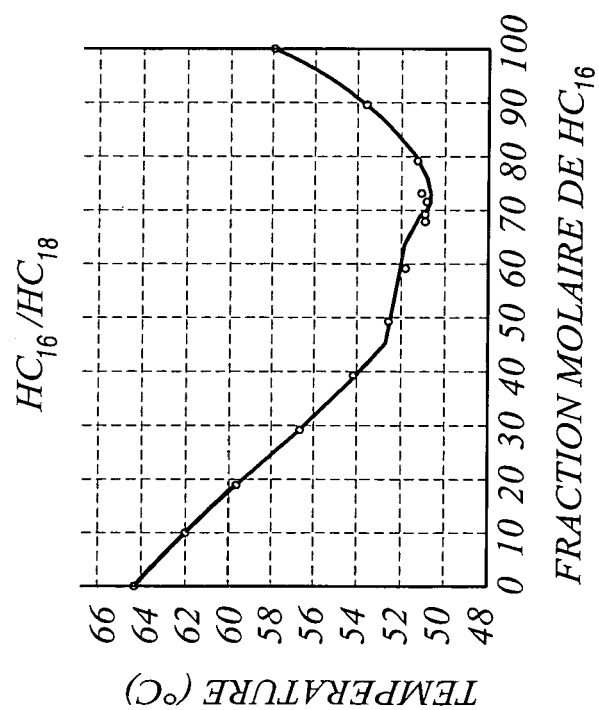
45

50

55

**FIG.1**

**FIG. 2a****FIG. 2b**

**FIG. 2d****FIG. 2c**

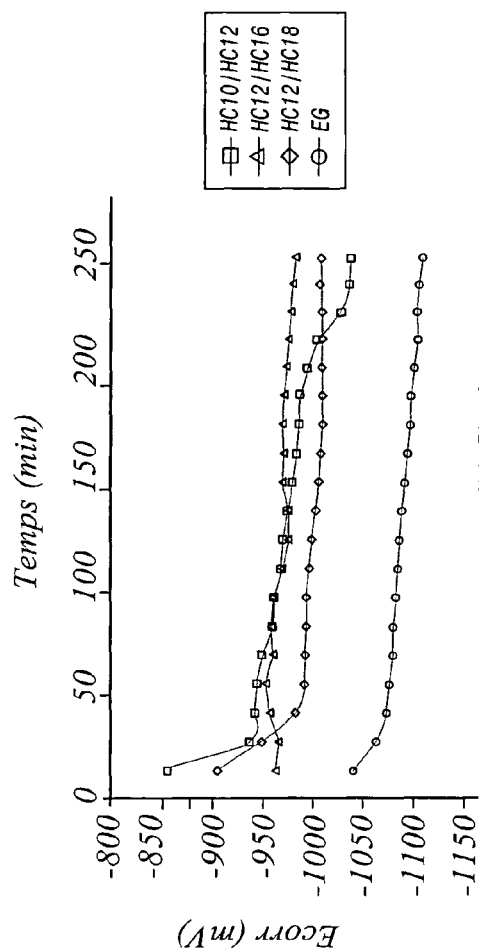


FIG. 4

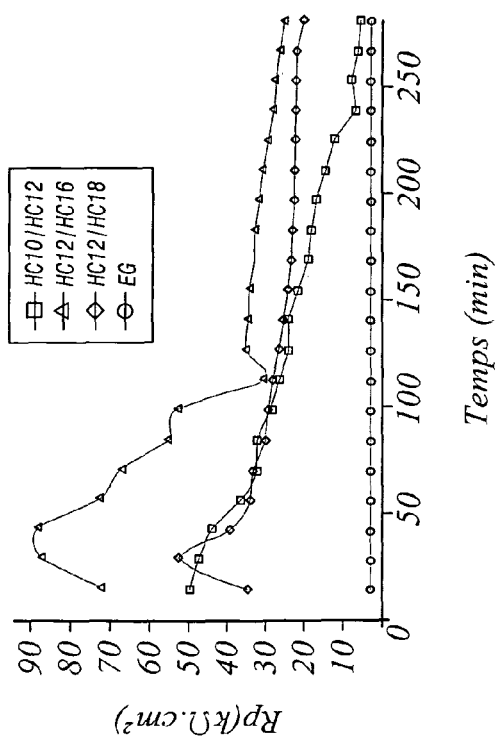


FIG. 3

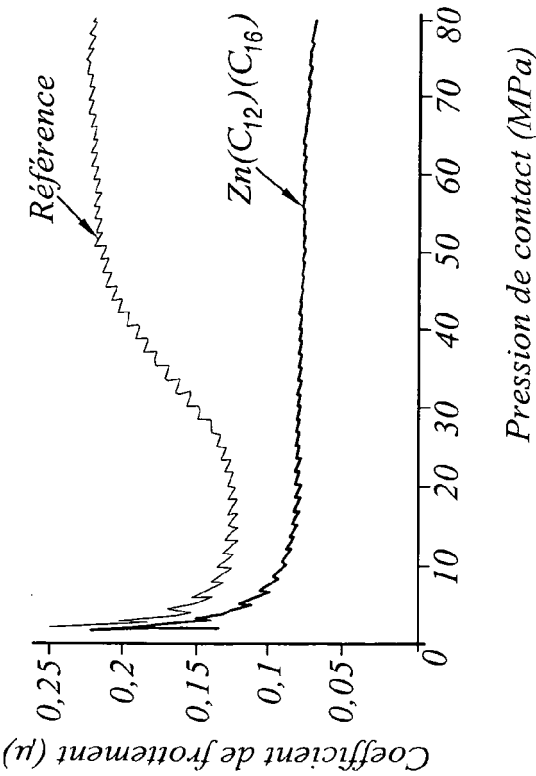


FIG.5

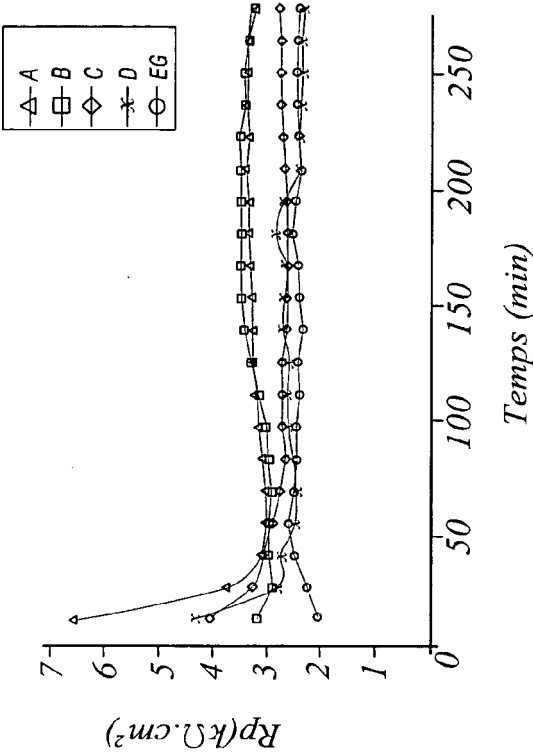
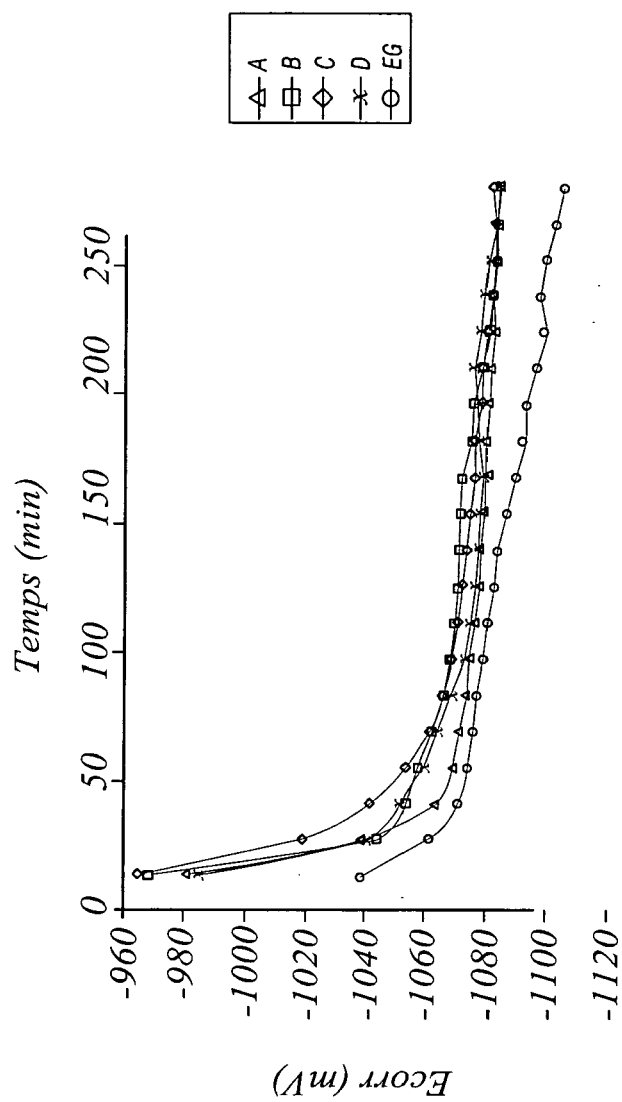


FIG.6

**FIG. 7**



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	FR 2 141 934 A (AMCHEM PRODUCTS INC) 26 janvier 1973 (1973-01-26) * page 19, ligne 35 - page 20, ligne 35; tableau VIII * * page 21, ligne 1-21; exemples 59-61; tableau iX * * page 21, ligne 25 - page 22, ligne 3; exemple 70 * * page 25, ligne 37 - page 6, ligne 20; exemple 87 *	1-17	INV. C23C22/48 C23C22/53 C23C22/56 C23C22/50 C10M173/02 B21D22/20
A	GB 2 268 512 A (* HENKEL CORPORATION) 12 janvier 1994 (1994-01-12) * page 17 - page 18; exemple 1 * * revendications 1-21 *	1-17	
A	US 4 373 050 A (STEINBRECHER ET AL) 8 février 1983 (1983-02-08) * colonne 26, ligne 1-29; exemple 88 *	1-17	
A	GB 792 813 A (AMERICAN CHEMICAL PAINT COMPANY) 2 avril 1958 (1958-04-02) * le document en entier *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	EP 0 301 120 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR; ECOFORM UMFORMTECHNIK GMBH) 1 février 1989 (1989-02-01) * le document en entier *	1-17	C23C C10M B21D
A	EP 0 897 969 A (SOLLAC) 24 février 1999 (1999-02-24) * le document en entier *	1-17	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 1 juin 2006	Examineur Handrea-Haller, 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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 05 29 2773

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

01-06-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2141934	A	26-01-1973	BE 784840 A1	02-10-1972
			JP 53027741 B	10-08-1978
			SE 389681 B	15-11-1976

GB 2268512	A	12-01-1994	AUCUN	

US 4373050	A	08-02-1983	AUCUN	

GB 792813	A	02-04-1958	AUCUN	

EP 0301120	A	01-02-1989	AT 81528 T	15-10-1992
			DE 3782252 D1	19-11-1992

EP 0897969	A	24-02-1999	AT 199738 T	15-03-2001
			DE 69800588 D1	19-04-2001
			DE 69800588 T2	09-08-2001
			ES 2155280 T3	01-05-2001
			FR 2767079 A1	12-02-1999
			PT 897969 T	30-08-2001

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 02677324 A [0013]
- WO 02077324 A [0013]