(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 208 809 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
12.06.2013 Bulletin 2013/24

(51) Int Cl.:
C23C 22/60 *(2006.01)* ***C23C 22/66*** *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **10159057.8**

(22) Date de dépôt: **18.03.2003**

(54) **Composition et procede de revetement de substrat metallique**

Zusammensetzung zur Beschichtung eines metallischen Substrates

Coating composition for a metallic substrate

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **18.03.2002 FR 0203353**

(43) Date de publication de la demande:
21.07.2010 Bulletin 2010/29

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
03727594.8 / 1 485 519

(73) Titulaire: **NOF Metal Coatings Europe**
60100 Creil (FR)

(72) Inventeurs:
- **Poulet, Jean-Marie**
  60300 SENLIS (FR)
- **Chesneau, Alain**
  60100 CREIL (FR)
- **Leger, Georges**
  60140 LIANCOURT (FR)
- **Begue, Denis**
  60510 BRESLES (FR)

(74) Mandataire: **Regimbeau**
20, rue de Chazelles
75847 Paris Cedex 17 (FR)

(56) Documents cités:
DE-A1- 19 814 605

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 208 809 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition de revêtement de substrat métallique à base d'une solution aqueuse de silicate de lithium.

[0002] La présente invention se rapporte également aux procédés d'application de cette composition sur ledit substrat métallique et aux diverses utilisations de cette composition de revêtement.

[0003] Selon la présente invention, la composition de revêtement est destinée à être appliquée sur un substrat en acier présentant une surface extérieure libre constituée par une couche métallique de zinc ou d'alliage à base de zinc.

[0004] Dans un mode de réalisation avantageux, ladite couche métallique peut avoir été déposée sur ledit substrat en acier par voie électrolytique ou par immersion à chaud.

[0005] A titre d'exemple de substrats métalliques, on mentionnera :

- les tôles électrozinguées : substrat en acier revêtu d'une couche de zinc appliquée par voie électrolytique,
- les tôles galvanisées à chaud : substrat en acier revêtu d'une couche de zinc appliquée par immersion de la dite tôle dans un bain de zinc en fusion,
- GALFAN : substrat en acier revêtu d'une couche d'alliage de zinc (95% en poids) et d'aluminium (5% en poids) appliquée par immersion dans un bain d'alliage de zinc et d'aluminium dans les mêmes proportions en fusion,
- GALVALUME® : substrat en acier revêtu d'une couche d'alliage d'aluminium (55% en poids) et de zinc (45% en poids) appliquée par immersion dans un bain d'alliage d'aluminium et de zinc dans les mêmes proportions en fusion.

[0006] Le traitement de surface métallique est soumis à de multiples contraintes à la fois d'ordre technique, économique et environnemental.

[0007] La production des bobines de tôle chez les sidérurgistes s'effectue par des procédés très rapides dont la vitesse de ligne peut aller de quelques m/min jusqu'à 250 m/min. Lorsque l'on souhaite coupler au procédé de production une étape de traitement de surface, les technologies de traitement de surface doivent s'accommoder de ces contraintes de vitesse de ligne. Des difficultés techniques peuvent alors apparaître si l'on souhaite conserver une bonne réactivité chimique entre le substrat et les produits de traitement, mais aussi au niveau de la formation de film, si l'on souhaite obtenir un bon tendu et une bonne homogénéité des dépôts de film.

[0008] Les technologies de traitement anticorrosion font habituellement appel à des produits à base de chrome (hexavalent ou trivalent) qui sont appliqués en une ou plusieurs couches. Ces produits sont toutefois néfastes pour l'environnement et nécessitent d'être remplacés par des produits de traitement sans impact sur l'environnement.

[0009] De plus, les industriels cherchent aujourd'hui à mettre en oeuvre une technologie satisfaisant un cahier des charges minimal et capable d'être fonctionnalisée afin de satisfaire des niveaux d'exigence plus élevés et d'accroître la valeur ajoutée du traitement de surface.

[0010] En complément à la résistance à la corrosion, la fonctionnalisation des traitements concerne notamment les domaines suivants:

- les propriétés de surface telles que le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface, le caractère anti-empreinte digitale de la surface ou bien encore la modification de l'alcalinité libre de la surface,
- les propriétés de mise en oeuvre telles que la flexibilité et la lubrification du revêtement pour les opérations de pliage ou emboutissage, mais aussi la conductivité électrique pour l'assemblage par soudage.

[0011] Les industriels sont en outre soumis à des contraintes économiques et recherchent ainsi des traitements compacts à partir de formulations qui sont d'une part préparées en milieu aqueux (et qui ne nécessitent donc pas d'investissement complémentaire pour le retraitement d'éventuels solvants organiques) et qui permettent d'autre part l'application d'une seule couche avec un seul séchage.

[0012] Enfin les contraintes d'exploitation sur ligne exigent également des produits qui sont d'une part mono-composant (c'est-à-dire qui ne nécessitent pas la préparation d'un mélange de plusieurs produits préalablement à la mise en oeuvre industrielle) et qui sont d'autre part stables dans le temps (c'est-à-dire d'une durée de vie supérieure à 3 semaines pour s'accommoder des productions faites par campagne).

[0013] La présente invention a pour objet une composition qui satisfait aux exigences et contraintes précédemment mentionnées.

[0014] La composition de revêtement selon la présente invention est **caractérisée en ce qu'**elle comprend (% en poids):

- silcate(s) de lithium introduits sous forme de solution aqueuse 3 à 35 %
- agent de tension 0,01 % à 1 %
- un silane, en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 50% en poids du film sec de revêtement,

- eau qsp 100 %

ladite composition ayant un pH compris entre 11 et 13, avantageusement entre 11 et 12.

[0015] Ledit silicate de lithium et ledit agent de tension sont explicités plus loin dans la présente description.

[0016] Comme précédemment indiqué, la composition de revêtement est destinée à être appliquée sur un substrat métallique. Le film humide ainsi obtenu est ensuite séché et donne naissance à un film de revêtement sec.

[0017] Sauf indication contraire, tous les pourcentages indiqués dans le cadre de la présente description sont des pourcentages exprimés en poids par rapport au poids total de ladite composition de revêtement sous forme liquide. Dans le cas contraire, les proportions des constituants sont exprimées par rapport au film sec de revêtement, c'est-à-dire en poids de matière sèche par rapport au poids total du film sec de revêtement obtenu.

[0018] La composition de revêtement contient de préférence 5 à 30 % en poids de siticate(s) de lithium, plus préférentiellement 5 à 20 % en poids de silicate(s) de lithium, encore plus préférentiellement 8 à 15% en poids de silicate(s) de lithium.

[0019] Avantageusement, cette composition de revêtement peut être préparée sous forme de concentrat dans lequel le pourcentage en silicate(s) de lithium peut atteindre jusqu'à environ 40 % en poids, ou bien sous forme de poudre dans laquelle le pourcentage en silicate(s) de lithium peut atteindre jusqu'à environ 80 % en poids.

[0020] Le silicate de lithium peut être utilisé dans ladite composition sous la forme d'une solution aqueuse de silicate de lithium de composition pondérale suivante:

- SiO_2 15 à 40% en poids
- Li_2O 1 à 10 % en poids
- eau qsp 100 % en poids

[0021] La présente invention a également pour objet le film sec de revêtement susceptible d'être obtenu à partir du procédé d'application (décrit ci-après) de la composition de revêtement sur un substrat métallique. Ce film sec de revêtement est caractérisé en ce qu'il comprend au moins 40 % en poids de matière sèche de sillcate(s) de lithium, de préférence entre 60% et 99,9% en poids par rapport au poids total de film sec de revêtement.

[0022] Au sens de la présente invention, on entend par « agent de tension » un additif dont la fonction est d'abaisser et de contrôler l'énergie de surface liquide de la composition (ou tension superficielle). L'énergie de surface est l'énergie nécessaire pour amener les molécules de l'intérieur du liquide de la composition à sa surface. Plus l'énergie de surface de la composition est faible, plus la mouillabilité de la surface du substrat métallique est importante. La mouillabilité est la faculté pour ledit substrat de recevoir un liquide en lui permettant de s'étaler sur la surface la plus grande possible.

[0023] L'énergie de surface de la composition est de préférence ajustée de façon à obtenir une bonne mouillabilité de la surface à revêtir dans des conditions de vitesse de ligne élevée avant que le produit ne soit figé en entrant dans la zone de séchage.

[0024] La composition de revêtement contient entre 0,01 et 1 % en poids d'un agent de tension, de préférence environ 0,1 % en poids d'un agent de tension.

[0025] On obtient ainsi avantageusement une composition de revêtement présentant une valeur de tension superficielle comprise entre 20 et 50 Dynes.cm^{-1} (20mN.m^{-1} et 50mN.m^{-1}), de préférence entre 22 et 45 Dynes.cm$^{-1'}$ (22mN.m^{-1} et 45mN.m^{-1}), plus préférentiellement entre 22 et 40 Dynes.cm^{-1} (22mN.m^{-1} et 40mN.m^{-1}).

[0026] L'agent de tension peut être ajouté séparément ou à l'occasion de l'incorporation d'un autre constituant contenant un tel agent, par exemple d'une dispersion ou d'une émulsion d'un polymère.

[0027] A titre d'exemple d'agent de tension, on mentionnera les copolymères de polypropylèneglycol et de polyéthytèneglycol (tel que le Pluronic PE 3100®, fabriqué par B.A.S.F.), les résines à base de silicone (tel que le BYK348®, fabriqué par BYK), les glycols acétyléniques (tel que le Dyno1604® fabriqué par Air Products), les mélanges anioniques et non ioniques (tel que le Dapro W95 HS®, commercialisé par Elementis), les ammoniums quaternaires (tel que le Cycloquart®, fabriqué par Clariant), les alcools polyéthoxylés modifiés (tel que le Triton DF16®, fabriqué par Union Carbide), ainsi que leurs mélanges compatibles.

[0028] L'agent de tension peut être ajouté à la composition selon la présente invention sous la forme d'une solution aqueuse, d'une dispersion ou d'une émulsion dans l'eau, avec ou sans co-solvant.

[0029] Avantageusement, l'eau utilisée dans la composition de revêtement selon la présente invention subit au préalable un processus de déionisation de telle sorte que la conductivité de cette eau soit environ inférieure à 20μS/cm.

[0030] Dans ces conditions de réalisation, le pH de la composition de revêtement sera un pH alcalin, compris entre 11 et 13, plus préférentiellement compris entre 11 et 12.

[0031] Selon une caractéristique de l'invention, la composition de revêtement peut en outre contenir un polymère dont la fonction est d'abaisser la température de transition vitreuse du film sec de revêtement.

[0032] Lorsque ladite composition est appliquée sur un substrat et qu'elle subit ensuite une opération de séchage, la présence dudit polymère confère des propriétés d'élasticité et de souplesse au film sec de revêtement ainsi obtenu.

Ledit polymère permet alors de diminuer ou d'éliminer l'apparition de craquelures au niveau du film sec de revêtement, lors d'une déformation mécanique ultérieure du substrat métallique.

[0033] A titre d'exemple dudit polymère, on mentionnera en particulier les polymères ou copolymères acryliques tels que le Polysol M-19® (fabriqué par SHOWA Highpolymer Co. Ltd.) ou le Rhodopas D-20 40® (fabriqué par Rhodia), les polyuréthanes, les alkydes, les esters d'époxy, ainsi que leurs mélanges compatibles.

[0034] Avantageusement, ledit polymère peut être ajouté à la composition selon la présente invention sous la forme d'une dispersion ou d'une émulsion dans l'eau ou d'une solution aqueuse, en une proportion qui permet avantageusement d'atteindre jusqu'à 60% en poids du film sec de revêtement.

[0035] Sous cette forme, ledit polymère peut par la même occasion fournir à la composition l'agent de tension précédemment mentionné.

[0036] La composition de revêtement contient un additif permettant d'augmenter l'hydrophobicité du film sec de revêtement, en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 50% en poids du film sec de revêtement, de préférence jusqu'à 25% en poids du film sec de revêtement.

[0037] Cet additif est un silane, de préférence choisi parmi les di- ou triméthoxysilanes, ou les di- ou triéthoxysilanes fonctionnalisés, ainsi que leurs mélanges. La fonctionnalité organique peut être de type vinyl, aminé ou oxyrane (époxy). De préférence, le silane est choisi parmi les silanes à fonctionnalité époxytel que le béta-(3,4-époxy cyclohéxyl)éthyltriméthoxysilane, le 4-(triméthoxysilyl)butane-1,2 époxide ou le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane.

[0038] Le silane peut également jouer le rôle d'un agent liant, d'un stabilisant pour la composition de revêtement et permettre d'augmenter la résistance à la corrosion du film sec de revêtement.

[0039] Ces silanes peuvent être utilisés indépendamment ou en combinaison sous forme préhydrolysée ou non.

[0040] A l'introduction du silane peut aussi être associé rajout de Titanate ou Zirconate pour renforcer la réticulation du système liant en fonction des caractéristiques demandées au revêtement.

[0041] L'augmentation de l'hydrophobicité du film sec de revêtement peut s'observer visuellement, notamment lors de tests de corrosion cyclique (DIN 50017KTW), par la formation de gouttelettes de vapeur d'eau condensée (provenant de l'électrolyte) moins étalées que dans le cas d'un revêtement dont le liant est seulement composé de silicate.

[0042] On suppose que l'introduction du silane dans la composition de revêtement conduit à la diminution de la perméabilité et/ou de la porosité du film sec de revêtement à l'électrolyte, lui conférant ainsi son caractère hydrophobe.

[0043] Le caractère hydrophobe du film sec de revêtement obtenu par l'introduction du silane dans la composition de revêtement permet d'appliquer une épaisseur de film sec plus faible pour un même résultat de résistance à la corrosion.

[0044] Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de revêtement peut en outre contenir un additif permettant de diminuer l'alcalinité libre de surface du film sec de revêtement, en une proportion qui permet avantageusement d'atteindre jusqu'à 25 % en poids du film sec de revêtement.

[0045] Cet additif est de préférence un sel de Cérium (Ce), un sel de Lanthane (La), un sel de Molybdène (Mo), l'acide molybdique, acide paratoluène sulfonique, ainsi que leurs sels, ou bien un polyol tel que le glycérol, ainsi que leurs mélanges.

[0046] Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de revêtement peut en outre contenir un additif permettant d'augmenter les propriétés anticorrosion du film sec de revêtement, en une proportion qui permet avantageusement d'atteindre jusqu'à 25 % en poids du film sec de revêtement.

[0047] Cet additif est de préférence un liant minéral tel qu'un titanate ou un zirconate, ainsi que leurs mélanges.

[0048] Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de revêtement peut en outre contenir un agent lubrifiant. A titre d'exemple d'agent lubrifiant, on mentionnera en particulier des polymères organiques synthétiques tels que le polytétrafluoroéthylène, le polyéthylène, le polyéthylèneglycol ou des polymères organiques naturels tels que la cire de Carnauba ou les paraffines, ainsi que leurs mélanges. Le lubrifiant est ajouté à la composition de revêtement en une proportion qui permet avantageusement d'atteindre jusqu'à 15 % en poids du film sec de revêtement, de préférence entre 1,5 et 15 % en poids du film sec de revêtement, plus préférentiellement entre 3 et 15 % en poids du film sec de revêtement, encore plus préférentiellement entre 5 et 15 % en poids du film sec de revêtement.

[0049] Dans la pratique, il s'est avéré que le lubrifiant puisse nécessiter un stabilisant afin d'éviter une séparation de phases dans la composition de revêtement.

[0050] A titre d'exemple de stabilisant, on mentionnera en particulier, les argiles organophiles (naturelles ou synthétiques), les dérivés de silice, les dérivés cellulosiques, la gomme de xanthane ou les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, ainsi que leurs mélanges.

[0051] De façon avantageuse, le stabilisant est ajouté à la composition de revêtement selon la présente invention en une proportion qui permet d'atteindre entre environ 0,1 et 5 % en poids du film sec de revêtement.

[0052] Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition de revêtement peut en outre être additionnée d'un agent anti-mousse choisi de façon compatible avec les autres constituants de la composition de revêtement et dont la quantité optimale est déterminée selon les expérimentations classiques de routine connues de l'homme du métier.

[0053] Dans les conditions de réalisation de la composition selon la présente invention, ladite composition pourra être essentiellement dépourvue de solvant organique. En effet, les solvants organiques se sont avérés, dans la pratique,

peu compatibles avec les silicates de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, constituants principaux de la composition de revêtement.

[0054] La présente invention se rapporte également à un procédé de revêtement d'un substrat métallique qui comprend l'application de la composition de revêtement préalablement décrite sur la surface dudit substrat.

[0055] Dans le cadre de la présente invention, l'application de la composition de revêtement préalablement décrite est réalisée au cours d'une opération qui consiste à déposer un film humide de ladite composition, de faible épaisseur appropriée, suivie d'une opération de séchage dudit substrat métallique ainsi revêtu, donnant naissance à un film sec de revêtement dudit substrat.

[0056] Avantageusement, l'épaisseur de film humide de la composition de revêtement déposé sur le substrat métallique est comprise entre 0,3 et 39 μm, de préférence comprise entre 0,3 et 30 μm et le film humide est appliqué à raison de 0,6 à 40 g/m^2, de préférence de 0,6 à 24 g/m^2.

[0057] Le procédé objet de la présente invention peut être réalisé en ligne, après l'étape de revêtement métallique de zinc ou d'alliage à base de zinc du substrat en acier, ou sur ligne de reprise telle que sur ligne de pré-laquage (« coil-coating »).

[0058] Conformément au procédé objet de la présente invention, l'opération de dépôt du film humide de la composition de revêtement sur le substrat métallique peut être avantageusement effectuée par pulvérisation, par aspersion suivie d'une opération d'essorage, par trempage suivi d'une opération d'essorage ou au moyen d'un système d'enduction composé d'au moins un rouleau.

[0059] Dans le cas de l'aspersion ou du trempage, l'opération d'essorage permet de contrôler l'épaisseur du film humide déposé sur le substrat métallique. Cette opération d'essorage peut être avantageusement réalisée à l'aide d'un jeu de rouleaux essoreurs.

[0060] Dans un mode de réalisation avantageux de la présente invention, l'opération de séchage du substrat métallique revêtu du film humide est réalisée par chauffage du substrat métallique ou du film humide de manière à porter ces derniers à une température comprise entre la température ambiante et 240°C. L'opération de chauffage peut être réalisée directement par induction, ou indirectement par convection ou par infra rouge. Le chauffage par convection requiert en général une durée de séchage plus longue qu'un chauffage par induction ou par infrarouge. Cette opération de séchage est avantageusement réalisée par chauffage du substrat métallique ou du film humide de manière à porter ces derniers de préférence à une température d'au moins environ 35°C pendant une durée d'au moins 2 secondes si on utilise un chauffage par convection et pendant une durée maximale de 10 secondes, de préférence de 5 secondes, plus préférentiellement de 1 à 2 secondes, si on utilise un chauffage par induction ou par infrarouge.

[0061] Avantageusement, l'opération de séchage est conduite afin d'obtenir une épaisseur de film sec de revêtement comprise entre 0,05 et 0,80 μm, de préférence entre 0,05 et 0,60 μm et de façon à obtenir un poids de couche de film sec de revêtement compris entre 0,1 g/m^2 et 1,3 g/m^2, de préférence entre 0,2 g/m^2 et 1,2 g/m^2, plus préférentiellement entre 0,2 et 0,5 g/m^2.

[0062] Selon un exemple particulier du procédé objet de la présente invention, les opérations de dépôt du film humide et de séchage sont réalisées entre les opérations de revêtement métallique à base de zinc ou d'alliage de zinc du substrat en acier et de bobinage final.

[0063] La présente invention se rapporte également aux diverses utilisations de la composition de revêtement objet de la présente invention.

[0064] Selon une caractéristique de la présente invention, la composition de revêtement peut être utilisée en tant que couche de protection anti-corrosion de tôles métalliques lorsqu'elle est appliquée sur lesdites tôles. Avantageusement, ladite composition peut être utilisée en tant que couche de protection anti-corrosion de tôles métalliques destinées à être temporairement stockées.

[0065] Lorsque ladite composition de revêtement est appliquée sur un substrat métallique que l'on fait passer dans des bains de dégraissage, comme par exemple au cours d'une gamme peinture automobile, la résistance chimique de la couche de revêtement obtenue dépend de multiples paramètres, dont notamment :

- les conditions de séchage dudit substrat revêtu du film humide lors du procédé d'application de la composition de revêtement,
- la température et l'alcalinité des bains de dégraissage, ou
- le temps d'immersion du substrat dans les bains de dégraissage.

[0066] Par exemple, lors des bains de dégraissage d'une gamme peinture automobile, une couche de film de revêtement sec selon la présente invention, lorsqu'elle a été appliquée sur un substrat métallique puis séchée à 240°C, résiste complètement aux dits bains de dégraissage. En revanche, lorsqu'elle a été séchée à 145°C, ladite couche de film de revêtement sec est partiellement solubilisée par les bains de dégraissage et lorsqu'elle a été séchée à 50°C, elle est complètement solubilisée par les bains de dégraissage.

[0067] Avantageusement, la composition de revêtement peut être utilisée en tant que couche de lubrification lorsqu'elle

contient en outre un agent lubrifiant et qu'elle est appliquée sur des tôles métalliques en vue de leur mise en forme, en particulier en vue du pliage, du cintrage et de l'emboutissage desdites tôles métalliques.

[0068] Selon une autre caractéristique de la présente invention, la composition de revêtement peut être utilisée en tant qu'agent anti-empreintes digitales (« anti-fingerprint »). Dans la pratique, on a pu observer que des tôles métalliques recouvertes de la composition de revêtement objet de la présente invention peuvent être manipulées telles quelles, sans que des traces de doigts restent ultérieurement imprimées sur lesdites tôles métalliques.

[0069] Selon une autre caractéristique de la présente invention, la composition de revêtement peut être appliquée sur des pièces de substrat métallique destinées à être soudées.

[0070] Dans le cas où des films de revêtement de faible épaisseur sont appliqués, lesdits substrats ainsi revêtus conservent leur propriété de soudabilité et les opérations de soudage peuvent se faire directement.

[0071] Dans le cas où le film de revêtement est d'épaisseur plus importante, la composition de revêtement peut nécessiter l'ajout de pigments conducteurs tels que le phosphure de fer, le silicate d'ammonium, le nickel, le tungstène, le zinc (pur ou allié) et le carbone, ainsi que leurs mélanges.

[0072] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples ci-après. Ces exemples sont donnés à titre indicatif et non limitatif.

Exemple comparatif 1: Composition de revêtement à base de silicate de sodium (A)

[0073] Dans la composition de revêtement (A) formulée ci-après, on utilise :

la solution de silicate de sodium (20N32®, fabriquée par Rhodia) répondant à la composition pondérale suivante :

- SiO_2 28,6 % en poids
- Na_2O 8,9 % en poids
- Na_2CO_3 0,1 % en poids
- eau qsp 100% en poids

• l'agent de tension : Copolymère de polypropylèneglycol et de polyéthylèneglycol avec 10% de polyéthylèneglycol dans la molécule (Pluronic PE 3100® fabriqué par B.A.S.F.).

[0074] Dans un bécher de 5 litres, équipé d'un disperseur Rayneri® de type 33/300 et d'une turbine défloculeuse de diamètre 85 mm, introduire 1463,6 g d'eau déionisée, ajouter sous agitation (vitesse 250 t/min) 4 g de Pluronic PE 3100®, laisser mélanger 10 minutes à 350 t/min, ajouter sous agitation (vitesse 250 t/min) 2 532,4 g de solution de silicate de sodium (20N32®) et laisser mélanger 30 minutes à 350 t/min.

Composition de revêtement (A)	% massique
Silicate de sodium	23,7
Agent de tension	0,1
Eau	76,2

Exemple comparatif 2: Composition de revêtement lubrifié à base de silicate de sodium (B)

[0075] Dans la composition de revêtement (B) formulée ci-après, on utilise:

- la solution de silicate de sodium 20N32® utilisée à l'exemple 1 dans la composition (A),
- une émulsion dans l'eau à 45% en poids de matière sèche de polymère acrylique Polysol M-19®, fabriqué par SHOWA Highpolymer Co. Ltd,
- une émulsion dans l'eau à 45% en poids de matière sèche de polyéthylène MICHEM® Emulsion 45745, fabriqué par MICHELMAN,
- une dispersion dans l'eau à 41 % en poids de matière sèche de polytétrafluoroéthylène MICHEM® Glide 5, fabriqué par MICHELMAN.

[0076] Dans un pot plastique de 0,8 litre équipé d'un disperseur Rayneri® de type 33/300 et d'une turbine défloculeuse de diamètre 55 mm, introduire 385,3 g d'eau déionisée, ajouter sous agitation faible (vitesse 250 t/min) 14,9 g de Polysol M-19®, mélanger 5 minutes, ajouter sous agitation faible (vitesse 250 t/min) 17,2 g de MICHEM® Emulsion 45745,

mélanger 5 minutes, ajouter sous agitation faible (vitesse 250 t/min) 9,7 g de MICHEM® Glide 5, mélanger 5 minutes, ajouter sous agitation faible (vitesse 250 t/min) 172,9 g de solution de silicate de sodium (20N32®) puis laisser mélanger 30 minutes sous faible agitation (vitesse 250 t/min).

Composition de revêtement lubrifié (B)	% massique
Silicate de sodium	10,8
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	0,7
Polyéthylène (PE)	1,3
Polymère acrylique	1,1
Eau	86,1

Composition du film sec de revêtement lubrifié (B)	% massique
Silicate de sodium	78
Polymère acrylique	8
PTFE et PE	14

Exemple comparatif 3 : Composition de revêtement à base de silicate de potassium (C)

[0077] Dans la composition de revêtement (C) formulée ci-après, on utilise :

- la solution de silicate de potassium (K4/2®, fabriqué par CLARIANT) répondant à la composition pondérale suivante:
  - SiO_2 26,5 % en poids
  - K_2O 12,9 % en poids
  - eau qsp 100 % en poids
- l'agent de tension Pluronic PE 3100® utilisé à l'exemple 1 dans la composition (A).

[0078] Dans un bécher de 5 litres équipé d'un disperseur Rayneri de type 33/300 et d'une turbine défloculeuse de diamètre 85 mm, introduire 1535,2 g d'eau déionisée, ajouter sous agitation (vitesse 250 t/min) 4 g de Pluronic PE 3100®, laisser mélanger 10 minutes à 350 t/min, ajouter sous agitation (vitesse 250 t/min) les 2460,8 g de solution de silicate de potassium K4/2® puis laisser mélanger 30 minutes à 350 t/min.

Composition de revêtement (C)	% massique
Silicate de potassium	24,2
Agent de tension	0,1
Eau	75,7

Exemple comparatif 4: Composition de revêtement à base de silicate de lithium (D)

[0079] Dans la composition de revêtement (D) formulée ci-après, on utilise :

- la solution de silicate de lithium (KLEBOFON 3®, fabriqué par CLARIANT) répondant à la composition pondérale suivante:
  - SiO_2 21 % en poids
  - Li_2O 2,9 % en poids
  - eau qsp 100% en poids

[0080] Dans un bécher de 5 litres équipé d'un disperseur Rayneri de type 33/300 et d'une turbine défloculeuse de diamètre 85 mm, introduire 596 g d'eau déionisée, ajouter sous agitation (vitesse 250 t/min) 4 g de Pluronic PE 3100®, laisser mélanger 10 minutes à 350 t/min, ajouter sous agitation (vitesse 250 t/min) les 3400 g de solution de silicate de lithium KLEBOFON 3®.

Composition de revêtement (D) %	massique
Silicate de lithium	20,3
Agent de tension	0,1
Eau	79,6

Exemple comparatif 5: Energie de surface de la composition de revêtement en fonction de l'agent de tension

[0081] Ces tests de détermination d'énergie de surface ont été réalisés selon les normes DIN53914 ou ASTM D 971 (test selon Du Noüy).

[0082] Les tests de mesure de l'énergie de surface dont les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous ont été réalisés à partir de la solution de silicate de sodium (20N32®) utilisée à l'exemple 1, à laquelle différents agents de tension ont été ajoutés.

	Agent de tension	% massique	Tension de surface (dynes/cm)
Solution (2CN32®)	-	0	42-45
Solution (20N32®) + Agent de tension	Copolymère de polypropylèneglycol et de polyéthylèneglycol non ionique (Pluronic PE 3100®, fabriqué par B.AS.F.)	0,1-0,5	36-38
Solution (20N32®) + Agent de tension	Polyéther modifié silicone (BYK 348®, fabriqué par BYK)	0,1-0,5	22-23
Solution (20N32®) + Agent de tension	Glycol acétylénique non ionique (Dynol® 604, fabriqué par AIR PRODUCTS)	0,1	27-28
Solution (20N32®) + Agent de tension	Mélange anionique et non ionique (Dapro W95HS® commercialisé par ELEMENTIS)	0,1	27-29
Solution (20N32®) + Agent de tension	Ammonium quaternaire (Cycloquarte® fabriqué par CARIANT)	0,4	36-38
Solution (20N32®) + Agent de tension	Alcool polyéthoxylé modifié non ionique (Triton DF 16® fabriqué par UNION CARBIDE)	0,1	32-33

Exemple comparatif 6: Tests de lubrification et de corrosion

6-1) Tests de lubrification

[0083] Ces tests ont été réalisés sur des échantillons de substrat métallique revêtus d'une composition selon la présente invention répondant à la composition suivante (% exprimés en poids de matière sèche par rapport au film sec de revêtement obtenu):

- 78% de silicate de sodium (à partir de la solution de silicate de sodium 20N32® de l'exemple 1),
- 8% de polymère acrylique (émulsion dans l'eau à 45% en poids de matière sèche de polymère acrylique Polysol

M-19®, fabriqué par SHOWA Highpolymer Co. Ltd),

- 14% d'agent lubrifiant, dont on fait varier la nature et la composition comme décrit dans le tableau ci-dessous.

[0084] Le test consiste à soumettre l'échantillon de substrat métallique à un frottement sur une longueur d'environ 50 mm (voir figure 1).

[0085] Les échantillons sont d'un format de 50 mm x 200 mm et sont traités sur les 2 faces.

[0086] Une force latérale (F_L) est imposée à l'échantillon et celui-ci est soumis à une traction à vitesse constante de 20 mm/min. La force de traction F_T est mesurée après une distance de frottement de 50 mm.

[0087] La valeur de coefficient de frottement est exprimée par le rapport

$$\text{Coefficient de frottement } \mu = \frac{\text{force de traction}}{2 \times \text{force latérale}} = \frac{F_T}{2F_L}$$

[0088] Ce test permet de déterminer la qualité de lubrification des films de revêtement testés. Plus la valeur de μ est faible et plus la lubrification est bonne.

[0089] La température de mesure est de 21 ± 2° C.

[0090] Les poids de couche de film sec de revêtement déposé sur les échantillons de substrat métallique sont compris entre 1 et 1,2 g/m^2.

[0091] Les mesures reportées dans le tableau ci-dessous ont été obtenues pour une force latérale F_L de 500 daN.

[0092] L'échantillon de référence est une tôle électrozinguée (7,5 μm sur chaque face) sur laquelle une couche d'huile ANTICORRIT 4107 S® (fabricant FUCHS) à été appliquée à hauteur de 2,5 g/m^2 sur chacune des faces. Cette huile est largement utilisée dans l'industrie automobile en tant que lubrifiant de tôles destinées à l'emboutissage.

Composition du film sec de revêtement	**Composition de l'agent lubrifiant contenu dans la composition du film sec de revêtement (pourcentages exprimés en poids de matière sèche)**	**μ**
(B1)	75% PTFE 25% PEG	0,18
(B2)	50% PTFE 50% PEG	0,176
(B3)	25% PTFE 25% PEG 50% PE	0,177
(B4)	17% PTFE 50% PEG 33% PE	0,169
(B5)	34% PTFE 66%PE	0,178
(B6)	100% P EG	0,203
Echantillon de référence	-	0,425
PTFE = Polytétrafluoroéthylène PEG = Polyéthylène glycol PE = Polyéthylène		

[0093] Les coefficients de frottement des échantillons revêtus d'un film sec de composition selon la présente invention (B1) à (86) sont inférieurs au coefficient de frottement de l'échantillon de référence. Ceci indique que la lubrification des échantillons revêtus d'un film sec de composition selon la présente invention (B1) à (B6) est meilleure que celle de l'échantillon de référence.

6-2) Tests de corrosion

6-2-1) Tests de corrosion accélérée

[0094]

	Echantillon d'acier galvanisé à chaud (10 μm) de référence	**Echantillon d'acier galvanisé à chaud (10 μm) revêtu d'un film sec de revêtement selon la composition (A) avec un poids de couche égal à :**			
		0,3 g/m^2	0,6 g/m^2	0,9g/m^2	1,2 g/m^2
Test d'humidotherme (durée 15 cycles) réalisé selon la norme DIN 50017	Rouille blanche sur 100% de la surface (après 5 cycles seulement)	Modification de l'aspect : Rouille blanche sur 70% de la surface	Pas de modification d'aspect	Pas de modification d'aspect	Pas de modification d'aspect
Test de brouillard salin (durée 48 heures) réalisé selon la norme ISO 9227	Rouille blanche sur 100% de la surface (après 24 heures seulement)	Rouille blanche sur 60% de la surface	Rouille blanche sur 20% de la surface	Rouille blanche sur moins de 5% de la surface	Pas de modification d'aspect

6-2-2) Tests de corrosion naturelle

[0095] Ces tests ont consisté à exposer des échantillons galvanisés aux intempéries naturelles dans un environnement extérieur industriel.

	Echantillon d'acier galvanisé à chaud (10 μm) de référence	**Echantillon d'acier galvanisé à chaud (10 μm) revêtu d'un film sec de revêtement selon la composition (A) avec un poids de couche compris entre 0,6 et 0,9 g/m^2**
Durée d'exposition extérieure : 6 mois	Modification de l'aspect : Rouille blanche sur 100% de la surface	Pas de modification d'aspect
Durée d'exposition extérieure : 9 mois	Modification de l'aspect: Rouille blanche amplffiée sur 100% de la surface	Modification d'aspect faible (léger ternissement)

[0096] Exemple comparatif 7 : Résultats d'une formulation comprenant un silane

Composition du revêtement (E)	**% massique**
silicate de sodium 20N32®	29,7
silane = gamma glycidoxypropyltriméthoxysilane	3,73
Pluronic PE 3100®	0,07
Eau	66,5

Test de corrosion (DIN 50017 KTW) :

[0097]

Test : DIN 50017KTW (20 cycles)	Substrat en acier galvanisé à chaud (10 μm) revêtu d'un film sec de revêtement selon la composition (A) ou (E) avec un poids de couche de:		
	0,2 g/m^2	0.5 g/m^2	0,65 g/m^2
Formulation (A)	Modification de l'aspect : rouille blanche sur 90% de la surfacé	Modification de l'aspect: rouille blanche sur 50% de la surface	Très légère modification de l'aspect: rouille blanche sur 15% de la surface
Formulation (E)	Très légère modification de l'aspect : rouille blanche sur 20% de la surface	Pas de modification de l'aspect	Pas de modification de l'aspect

[0098] Ces résultats montrent que la composition comprenant le silane est plus performante contre la corrosion que la composition sans silane. L'introduction de silane permet donc de diminuer les poids de couche tout en maintenant les mêmes propriétés anticorrosion.

Revendications

1. Composition de revêtement de substrat métallique présentant une surface extérieure libre constituée par une couche de zinc ou d'alliage à base de zinc, **caractérisée en ce qu'**elle comprend (% en poids):

   - silicate(s) de lithium introduits sous forme de solution aqueuse 3 % - 35 %
   - agent de tension 0,01 % -1 %
   - un silane, en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 50 % en poids du film sec de revêtement,
   - eau qsp 100 %

   ladite composition ayant un pH compris entre 11 et 13, avantageusement entre 11 et 12.

2. Composition de revêtement selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle comprend (% en poids):

   - 5 à 30% en poids, de préférence 5 à 20% en poids, plus préférentiellement 8 à 15% en poids, de silicate(s) de lithium, et/ou
   - environ 0,1 % en poids d'un agent de tension.

3. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** le silicate de lithium est utilisé dans la composition sous la forme d'une solution aqueuse de silicate de lithium de composition pondérale suivante:

   - - SiO_2 15%-40%
   - - Li_2O 1%-10%
   - - eauqsp 100%

4. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** l'agent de tension est choisi parmi un copolymère de polypropylèneglycol et de polyéthylènegfycol, une résine à base de silicone, un glycol acétylénique, un mélange anionique et non ionique, un ammonium quaternaire, un alcool poly-éthoxylé modifié et un de leurs mélanges compatibles.

5. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre un polymère dont la fonction est d'abaisser la température de transition vitreuse du film sec de revêtement, en particulier un polymère ou copolymère acrylique, un polyuréthane, un alkyde, un ester d'époxy, ou un de leurs mélanges compatibles ; ledit polymère étant avantageusement ajouté à ladite composition sous la forme d'une dispersion ou d'une émulsion dans l'eau ou d'une solution aqueuse.

6. Composition de revêtement selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** ledit polymère est ajouté à ladite composition en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 60 % en poids du film sec de revêtement.

7. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre un additif permettant de diminuer l'alcalinité libre de surface du film sec de revêtement, en particulier un sel de cérium, un sel de lanthane, un sel de molybdène, l'acide molybdique, l'acide paratoluène sulfonique ou un polyol, ainsi que leurs mélanges, en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 25% en poids du film sec de revêtement.

8. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre un additif permettant d'augmenter les propriétés anticorrosion du film sec de revêtement, en particulier un titanate ou un zirconate, ainsi que leurs mélanges, en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 25% en poids du film sec de revêtement.

9. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'**elle contient en outre un agent lubrifiant, en particulier le polytétrafluoroéthylène, le polyéthylène, le polyéthylèneglycol, la cire de Carnauba, ou la paraffine, ainsi que leurs mélanges ; ledit agent de lubrifiant étant ajouté à ladite composition de revêtement en une proportion qui permet d'atteindre jusqu'à 15 % en poids du film sec de revêtement de préfèrence entre 1,5 et 15% en poids en film sec de revêtement, plus preférentiellement entre 3 et 15 % en poids du film sec de revêtement encore plus preférentiellement entre 5 et 15 % en poids du film sec de revêtement

10. Ccmposition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre un agent anti-mousse.

11. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée par** une valeur de tension superficielle comprise entre 20 $mN.m^{-1}$ et 50 $mN.m^{-1}$, de préference entre 22 mN m^{-1} et 45 $mN.m^{-1}$, plus préferenciellement entre 22 $mN.m^{-1}$ et 40 $mN.m^{-1}$.

12. Substrat métallique revêtu a l'aide d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Procédé d'application sur substrat métallique présentant une surface extérieure libre constituée par une couche mètallique à base de zinc ou d'alliage à base de zinc, d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caratérisé en ce qu'il comporte une opération consistant à deposer un film humide de ladite composition, de faible épaisseur appropriée, suivie d'une opération de séchage du substrat métallique ainsi revêtu, donnant naissance à un film sec de revêtement dudit substrat

14. Procède selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le film du la composition de revêtement est déposé sous la forme d'un film humide d épaisseur comprise entre 0,3 μm et 39 μm, de préference comprise entre 0,3 et 30 μm

15. Procède selon l'une quelconque des revendications 13 et 14 **caractérisé en ce que** le film de la composition de revêtement est déposé sous la forms d'un film humide appliqué à raison de 0,6 g/m^2 à 40 g/m^2, de préference de 0,6 à 24 g/m^2

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 a 15, **caractérisé en ce que** l'opération de dépôt du film humide est effectuée ;

    - par pulvérisation ; ou
    - par aspersion suivie d'une opération d'essorage du film humide déposé afin de permettre le contrôle de son épaisseur, l'opération d'essorage étant avantageusement réalisée à l'aide d'un jeu de rouleaux essoreurs ; ou
    - par trempage suivi d'une opération d'essorage afin de contrôler l'épaisseur du film humide déposé, l'opération d'essorage étant avantageusement réalisée à l'aide d'un jeu de rouleaux essoreurs; ou
    - au moyen d'un système d'enduction composé d'au moins un rouleau.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce que** l'opération de séchage est réalisée par chauffage du substrat métallique ou du film humide de manière à porter ces derniers à une température comprise entre la température ambiante et 240°C, avantageusement l'opération de séchage est réalisée par chauffage du substrat métallique ou du film humide de manière à porter ces derniers de préférence à une température d'au moins environ 35°C pendant une durée d'au moins 2 secondes si on utilise un chauffage par convection et pendant une durée maximale de 10 secondes, de préférence de 5 secondes, plus préférentiellement de 1 à 2 secondes, si on utilise un chauffage par induction ou par infrarouge.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, **caractérisé en ce que** l'opération de séchage est conduite afin d'obtenir une épaisseur finale de film sec de revêtement comprise entre 0,05 μm et 0,080 μm, de préférence entre 0,05 et 0,60 μm.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, **caractérisé en ce que** l'opération de séchage est conduite de façon à obtenir un poids de couche de film sec de revêtement compris entre 0,1 g/m^2 et 1,3 g/m^2, de préférence entre 0,2 g/m^2 et 1,2 g/m^2, plus préférentiellement entre 0,2 et 0,5 g/m^2.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, **caractérisé en ce que** les opérations de dépôt du film humide et de séchage sont réalisées entre les opérations de revêtement métallique de zinc ou d'alliage à base de zinc dudit substrat métallique et de bobinage final.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, **caractérisé en ce que** le film sec de revêtement comprend au moins 40 % en poids de matière sèche de silicate(s) de lithium, de préférence entre 60 % et 99,9 % en poids par rapport au poids total de film sec de revêtement.

22. Utilisation d'une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 :

    - pour la protection anti-corrosion de tôles métalliques ;
    - en tant qu'agent anti-empreintes digitales, lorsqu'elle est appliquée sur des tôles métalliques ;
    - pour le revêtement de pièces de substrat métallique destinées à être soudées, avantageusement permettant un soudage direct desdites pièces de substrat métallique une fois revêtues de ladite composition de revêtement.

23. Utilisation d'une composition de revêtement selon la revendication 9 en tant que couche de lubrification lorsqu'elle est appliquée sur des tôles métalliques en vue de leur mise en forme, en particulier en vue du pliage, du cintrage et de l'emboutissage desdites tôles métalliques.

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung für Metallsubstrat, eine freie Außenschicht aufweisend, die von einer Zinkschicht oder einer Schicht einer Legierung auf Zinkbasis gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst (Gew.-%):

    - Lithiumsilikat(e), eingebracht in Form wässriger Lösung 3% - 35%
    - Tensid 0,01% - 1%
    - ein Silan in einem Anteil, der erlaubt, bis zu 50 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht zu erreichen,
    - Wasser qsp 100%,

    wobei die Zusammensetzung einen pH zwischen 11 und 13 inklusive, in vorteilhafter Weise zwischen 11 und 12 hat.

2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst (Gew.-%):

    - 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, in noch bevorzugter Weise 8 bis 15 Gew.-% Lithiumsilikat (e) und/oder
    - zirka 0,1 Gew.-% eines Tensids.

3. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lithiumsilikat in der Zusammensetzung in Form einer wässrigen Lithiumsilikatlösung verwendet wird mit folgender Gewichtszusammensetzung:

    - - SiO_2 15% - 40%
    - - Li_2O 1% - 10%
    - - Wasser qsp 100%.

4. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensid ausgewählt ist aus einem Polypropylenglykol- und Polyethylenglykolcopolymer, einem Harz auf Silikonbasis, einem Azetylenglykol, einem anionischen und nicht ionischen Gemisch, einem quaternären Ammonium, einem modifizier-

ten Polyethoxylalkohol und einem ihrer kompatiblen Gemische.

5. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin ein Polymer umfasst, dessen Funktion in der Absenkung der Glasübergangstemperatur der trockenen Beschichtungsschicht besteht, insbesondere ein Acrylpolymer oder -copolymer, ein Polyurethan, ein Alkyd, einen Epoxyester oder eines ihrer kompatiblen Gemische, wobei das Polymer in vorteilhafter Weise zu der Zusammensetzung in Form einer Dispersion oder einer Emulsion in Wasser oder einer wässrigen Lösung hinzugefügt wird.

6. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer der Zusammensetzung in einem Anteil hinzugefügt wird, der es erlaubt, bis zu 60 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht zu erreichen.

7. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin einen Hilfsstoff umfasst, der erlaubt, die freie Oberflächenalkalinität der trockenen Beschichtungsschicht zu verringern, insbesondere ein Ceriumsalz, ein Lanthansalz, ein Molybdänsalz, Molybdänsäure, p-Toluolsulfonsäure oder ein Polyol sowie ihre Gemische, in einem Anteil, der erlaubt, bis zu 25 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht zu erreichen.

8. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin einen Hilfsstoff umfasst, der erlaubt, die korrosionshemmenden Eigenschaften der trockenen Beschichtungsschicht zu steigern, insbesondere ein Titanat oder ein Zirconat sowie ihre Gemische, in einem Anteil, der erlaubt, bis zu 25 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht zu erreichen.

9. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin ein Schmiermittel enthält, insbesondere Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polyethylenglycol, Carnaubawachs oder Paraffin sowie ihre Gemische, wobei das Schmiermittel zu der Beschichtungszusammensetzung in einem Anteil hinzugefügt wird, der erlaubt, bis zu 15 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht, vorzugsweise zwischen 1,5 und 15 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht, in noch bevorzugter Weise zwischen 3 und 15 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht, in noch mehr bevorzugter Weise zwischen 5 und 15 Gew.-% der trockenen Beschichtungsschicht zu erreichen.

10. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin ein Antischaummittel umfasst.

11. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, durch einen Oberflächenspannungswert zwischen 20 $mN.m^{-1}$ und 50 $mN.m^{-1}$ inklusive, vorzugsweise zwischen 22 $mN.m^{-1}$ und 45 $mN.m^{-1}$, in noch bevorzugter Weise zwischen 22 $mN.m^{-1}$ und 40 $mN.m^{-1}$ gekennzeichnet.

12. Metallsubstrat, welches mit Hilfe einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 beschichtet wird.

13. Auftragsverfahren auf Metallsubstrat, das eine freie Außenschicht aufweist, die von einer Metallschicht auf Zinkbasis oder auf Basis einer Legierung auf Zinkbasis gebildet wird, einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Arbeitsgang umfasst, der darin besteht, eine feuchte Schicht der Zusammensetzung in geeigneter geringer Stärke aufzubringen, gefolgt von einem Arbeitsgang der Trocknung des derart beschichteten Metallsubstrats, wodurch eine trockene Beschichtungsschicht des Substrats gebildet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht der Beschichtungszusammensetzung in Form einer feuchten Schicht einer Stärke zwischen 0,3 μm und 39 μm inklusive, vorzugsweise zwischen 0,3 und 30 μm inklusive aufgebracht wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht der Beschichtungszusammensetzung in Form einer feuchten Schicht aufgebracht wird, die in einer Menge von 0,6 g/m^2 bis 40 g/m^2, vorzugsweise von 0,6 bis 24 g/m^2 aufgetragen wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Arbeitsgang des Aufbringens der feuchten Schicht ausgeführt wird:

- durch Zerstäuben; oder

- durch Aufsprühen, gefolgt von einem Arbeitsgang des Abquetschens der aufgebrachten feuchten Schicht, um die Steuerung ihrer Stärke zu erlauben, wobei der Arbeitsgang des Abquetschens in vorteilhafter Weise mit Hilfe von einem Satz Abquetschwalzen durchgeführt wird; oder
- durch Eintauchen, gefolgt von einem Arbeitsgang des Abquetschens, um die Stärke der aufgebrachten feuchten Schicht zu steuern, wobei der Arbeitsgang des Abquetschens in vorteilhafter Weise mit Hilfe von einem Satz Abquetschwalzen durchgeführt wird; oder
- mittels eines Beschichtungssystems, das sich aus mindestens einer Walze zusammensetzt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Arbeitsgang des Trocknens durch Erhitzen des Metallsubstrats oder der feuchten Schicht erfolgt in der Art, dass diese Letzteren auf eine Temperatur zwischen der Raumtemperatur und 240°C inklusive gebracht werden, der Arbeitsgang des Trocknens in vorteilhafter Weise durch Erhitzen des Metallsubstrats oder der feuchten Schicht erfolgt in der Art, dass diese Letzteren vorzugsweise auf eine Temperatur von mindestens zirka 35°C gebracht werden während einer Dauer von mindestens 2 Sekunden bei Verwendung einer Konvektionsheizung und während einer maximalen Dauer von 10 Sekunden, vorzugsweise von 5 Sekunden, in noch bevorzugter Weise von 1 bis 2 Sekunden bei Verwendung einer Induktions- oder Infrarotheizung.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Arbeitsgang des Trocknens durchgeführt wird, um eine Endstärke der trockenen Beschichtungsschicht zwischen 0,05 μm und 0,80 μm inklusive, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,60 μm zu erhalten.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Arbeitsgang des Trocknens durchgeführt wird, um ein Schichtgewicht der trockenen Beschichtungsschicht zwischen 0,1 g/m^2 und 1,3 g/m^2 inklusive, vorzugsweise zwischen 0,2 g/m^2 und 1,2 g/m^2, in noch bevorzugter Weise zwischen 0,2 und 0,5 g/m^2 zu erhalten.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Arbeitsgänge des Aufbringens der feuchten Schicht und des Trocknens zwischen den Arbeitsgängen der metallischen Beschichtung mit Zink oder einer Legierung auf Zinkbasis des Metallsubstrats und dem abschließenden Aufwickeln durchgeführt werden.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die trockene Beschichtungsschicht mindestens 40 Gew.-% Trockenmaterial Lithiumsilikat(e), vorzugsweise zwischen 60 Gew.-% und 99,9 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht der trockenen Beschichtungsschicht umfasst.

22. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11:

- für den Rostschutz von Metallblechen;
- als Mittel gegen Fingerabdrücke, wenn sie auf Metallbleche aufgetragen wird;
- für das Beschichten von Metallsubstratteilen, die zum Schweißen bestimmt sind, was in vorteilhafter Weise ein direktes Schweißen der Metallsubstratteile erlaubt, sobald sie mit der Beschichtungszusammensetzung beschichtet sind.

23. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 9 als Schmierschicht, wenn sie auf Metallbleche im Hinblick auf ihre Formung, insbesondere im Hinblick auf Biegen, Walzen und Pressen der Metallbleche, aufgetragen wird.

Claims

1. Coating composition for a metal substrate having a free outer surface, formed by a layer of zinc or of a zinc-based alloy, **characterized in that** it comprises (in % by weight):

- lithium silicate(s) introduced in aqueous solution form: 3%-35%
- surfactant: 0.01%-1%
- a silane, in a proportion that makes it possible to obtain up to 50% by weight of the dry coating film,
- water: qsp 100%,

said composition having a pH of between 11 and 13 and advantageously between 11 and 12.

2. Coating composition according to Claim 1, **characterized in that** it comprises (in % by weight):

   - 5 to 30% by weight, preferably 5 to 20% by weight and more preferably 8 to 15% by weight of lithium silicate (s); and/or
   - about 0.1% by weight of a surfactant.

3. Coating composition according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** lithium silicate is used in the composition in the form of an aqueous lithium silicate solution of the following composition by weight:

   - SiO_2: 15%-40%
   - Li_2O: 1%-10%
   - Water: qsp 100%.

4. Coating composition according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that in that** the surfactant is chosen from a polypropylene glycol/polyethylene glycol copolymer, a silicone-based resin, an acetylene glycol, an anionic/nonionic mixture, a quaternary ammonium, a modified polyethoxylated alcohol or one of the their compatible mixtures.

5. Coating composition according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** it furthermore includes a polymer whose function is to lower the glass transition temperature of the dry coating film, in particular an acrylic polymer or copolymer, a polyurethane, an alkyd, an epoxy ester or one of their compatible mixtures; said polymer advantageously being added to said composition in the form of a dispersion or emulsion in water or of an aqueous solution.

6. Coating composition according to Claim 5, **characterized in that** said polymer is added to said composition in a proportion that makes it possible to obtain up to 60% by weight of the dry coating film.

7. Coating composition according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** it furthermore includes an additive for reducing the free surface alkalinity of the dry coating film, in particular a cerium salt, a lanthanum salt, a molybdenum salt, molybdic acid, paratoluenesulphonic acid or a polyol, as well as mixtures thereof, in a proportion that makes it possible to obtain up to 25% by weight of the dry coating film.

8. Coating composition according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** it furthermore includes an additive for increasing the anticorrosion properties of the dry coating film, in particular a titanate or a zirconate, as well as mixtures thereof, in a proportion that makes it possible to obtain up to 25% by weight of the dry coating film.

9. Coating composition according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** it furthermore contains a lubricant, in particular polytetrafluoroethylene, polyethylene, polyethylene glycol, carnauba wax or a paraffin wax, as well as mixtures thereof; said lubricant being added to said coating composition in a proportion that makes it possible to obtain up to 15% by weight of the dry coating film, preferably between 1.5 and 15% by weight of the dry coating film, more preferably between 3 and 15% by weight of the dry coating film and even more preferably between 5 and 15% by weight of the dry coating film.

10. Coating composition according to any one of Claims 1 to 9, **characterized in that** it furthermore includes an antifoam agent.

11. Coating composition according to any one of Claims 1 to 10, **characterized by** a surface tension value of between 20 mN/m and 50 mN/m, preferably between 22 mN/m and 45 mN/m, more preferably between 22 mN/m and 40 mN/m.

12. Metal substrate coated with a composition according to one of Claims 1 to 11.

13. Method of applying a composition according to any one of Claims 1 to 11 to a metal substrate having a free outer surface formed by a metal layer based on zinc or on a zinc-based alloy, **characterized in that** it includes an operation consisting in depositing a wet film of said composition, with an appropriate small thickness, followed by an operation of drying the metal substrate thus coated, giving rise to a dry coating film on said substrate.

14. Method according to Claim 13, **characterized in that** the film of the coating composition is deposited in the form of a wet film with a thickness of between 0.3 μm and 39 μm, preferably between 0.3 and 30 μm.

15. Method according to either of Claims 13 and 14, **characterized in that** the film of the coating composition is deposited

in the form of a wet film applied in an amount of 0.6 g/m^2 to 40 g/m^2, preferably 0.6 to 24 g/m^2.

16. Method according to any one of Claims 13 to 15, **characterized in that** the operation of depositing the wet film is carried out:

- by spraying; or
- by spraying followed by an operation to drain off excess liquid so as to control the thickness of the wet film deposited, the operation to drain off excess liquid advantageously being carried out using a set of drain-off rolls; or
- by dipping followed by an operation to drain off excess liquid so as to control the thickness of the wet film deposited, the operation to drain off excess liquid advantageously being carried out using a set of drain-off rolls; or
- by means of a coating system composed of at least one roll.

17. Method according to any one of Claims 13 to 16, **characterized in that** the drying operation is carried out by heating the metal substrate or the wet film so as to heat said metal substrate and said wet film to a temperature between room temperature and 240°C; advantageously the drying operation is carried out by heating the metal substrate or the wet film so as to heat said metal substrate and said wet film preferably to a temperature of at least about 35°C for a time of at least 2 seconds if convection heating is used and for a maximum time of 10 seconds, preferably 5 seconds, more preferably from 1 to 2 seconds, if induction or infrared heating is used.

18. Method according to any one of Claims 13 to 17, **characterized in that** the drying operation is carried out so as to obtain a final thickness of the dry coating film of between 0.05 μm and 0.80 μm, preferably between 0.05 and 0.60 μm.

19. Method according to any one Claims 13 to 18, **characterized in that** the drying operation is carried out so as to obtain a dry coating film layer weight of between 0.1 g/m^2 and 1.3 g/m^2, preferably between 0.2 g/m^2 and 1.2 g/m^2 and more preferably between 0.2 and 0.5 g/m^2.

20. Method according to any one of Claims 13 to 19, **characterized in that** the wet film deposition and drying operations are carried out between the operation of zinc or zinc-based-alloy metal coating of said metal substrate and the final coiling operation.

21. Method according to any one of Claims 13 to 20, **characterized in that** the dry coating film comprises at least 40% solids by weight, preferably between 60% and 99.9% by weight, of lithium silicate(s) relative to the total weight of the dry coating film.

22. Use of a coating composition according to any one of Claims 1 to 11:

- for the corrosion-protection of metal sheets;
- as anti-fingerprint agent, when it is applied on metal sheets;
- for coating metal substrate workpieces intended to be welded, advantageously allowing direct welding of said metal substrate workpieces once they have been located with said coating composition.

23. Use of a coating composition according to Claim 9 as a lubricating layer when it is applied on metal sheets for the purpose of forming them, in particular with a view to folding, bending and drawing said metal sheets.

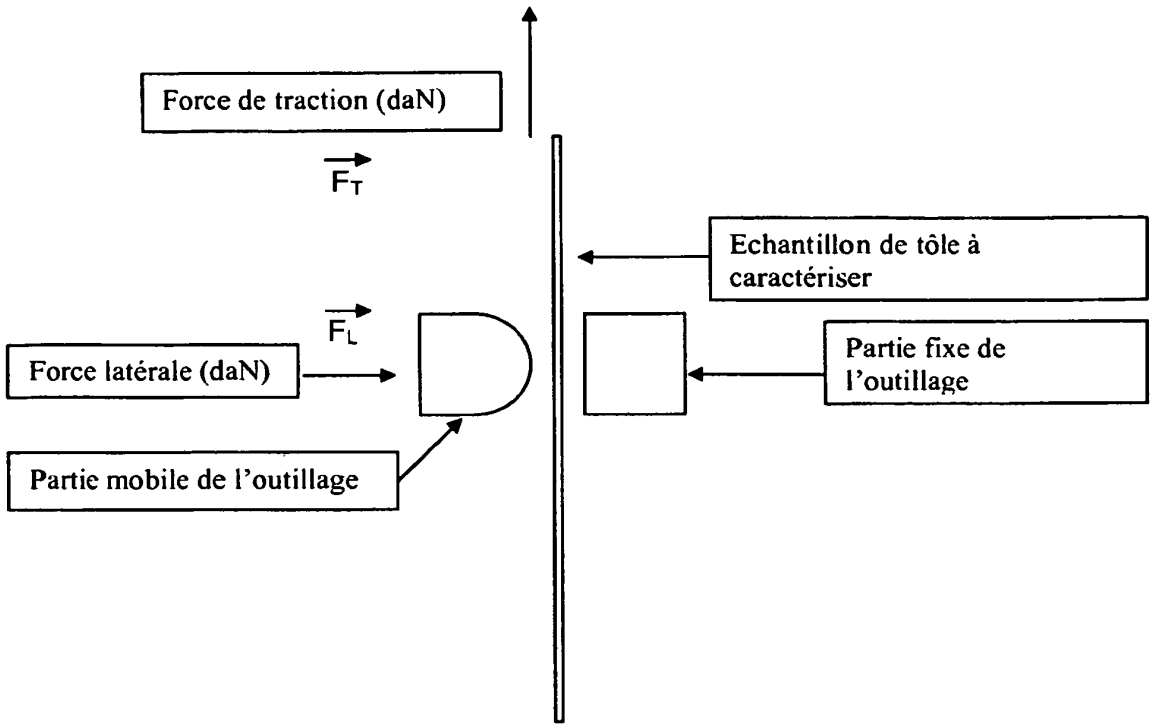

Force de traction (daN)
$\overrightarrow{F_T}$
Echantillon de tôle à caractériser
$\overrightarrow{F_L}$
Force latérale (daN)
Partie fixe de l'outillage
Partie mobile de l'outillage

FIGURE 1