

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 26.10.92.

⑬ Priorité : 21.11.91 DE 4138218.

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 28.05.93 Bulletin 93/21.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : Société dite : EWALD DÖRKEN AG
— DE.

⑱ Inventeur(s) : Flamme Burkhard.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Relyveld Judith.

㉑ Utilisation d'agent de traitement par immersion pour le post-traitement de couches de galvanisation chromées ou passivées.

㉒ Combinaison d'agents liants à base d'esters d'acide titanique et de polysiloxanes organofonctionnels en solution dans un solvant, les solvants utilisés étant des solvants organiques, et en particulier des alcools ou des hydrocarbures; ou combinaison d'agents liants à base d'esters d'acide titanique, de chélates de titane et de polysiloxanes organofonctionnels, des alcools et/ou des hydrocarbures étant utilisés comme solvant, seuls ou mélangés à l'eau; ou combinaison d'agents liants à base de chélates de titane et de polysiloxanes organofonctionnels, l'eau, des alcools ou des hydrocarbures étant utilisés comme solvant, seuls ou en mélange.

Cette combinaison est utilisée comme agent de traitement par immersion pour le post-traitement de couches de galvanisation ou de couches d'alliage de zinc chromées ou passivées, sur des pièces en acier.

FR 2 684 112 - A1



Utilisation d'agent de traitement par immersion pour le post-traitement de couches de galvanisation chromâtées ou passivées.

L'invention concerne l'utilisation d'agents de traitement par immersion pour le post-traitement de couches de galvanisation ou de couches d'alliage de zinc chromâtées ou passivées, sur des pièces en acier.

- 5 Ces agents de traitement par immersion sont connus de l'état de la technique. Les agents de traitement par immersion sont utilisés en particulier pour des pièces qui ne seront pas peintes ultérieurement et sont zinguées par galvanisation ou recouvertes de zinc par voie mécanique.
- 10 Par zinc, il faut entendre non seulement le zinc pur, mais aussi les alliages de zinc.

Des pièces de ce type sont par exemple des vis, des écrous, des éléments de fixation, des armatures ou similaires.

- 15 Dans l'état de la technique, on connaît en particulier des agents organiques de traitement par immersion. Il s'agit par exemple de suspensions aqueuses de résines organiques avec inhibiteurs de corrosion. Bien que ces matériaux soient utilisables en soi, ils ne protègent pas
- 20 les couches zinguées de la corrosion pendant des durées suffisantes.

- On connaît également des agents inorganiques de traitement par immersion, contenant de l'acide chromique. Pour des raisons de protection de l'environnement, ces
- 25 agents de traitement par immersion ne sont cependant pas souhaitables.

- Partant de cet état de la technique, l'objet de l'invention est de créer un agent de traitement par immersion du type décrit, en substance à base de composants
- 30 inorganiques, qui par un traitement simple constitue une protection très durable de la couche de zinc contre la corrosion, et qui soit relativement peu polluant.

La solution de cet objet se caractérise par l'utilisation d'une combinaison d'agents liants à base d'esters d'acide titanique et de polysiloxanes organofonctionnels en solution dans un solvant, les
5 solvants utilisés étant des solvants organiques, et en particulier des alcools ou des hydrocarbures; ou d'une combinaison d'agents liants à base d'esters d'acide titanique, de chélates de titane et de polysiloxanes organofonctionnels, des alcools et/ou des hydrocarbures
10 étant utilisés comme solvants, seuls ou mélangés à l'eau, ou d'une combinaison d'agents liants à base de chélates de titane et de polysiloxanes organofonctionnels, l'eau ou des alcools ou des hydrocarbures étant utilisés comme solvants, seuls ou en mélange.

15 L'agent de traitement par immersion est présenté sous la forme d'une solution de traitement, cette solution pour immersion pouvant être transparente ou teintée et utilisée sur des supports zingués par électrolyse, phosphatés ou passivés, la passivation pouvant être
20 dépourvue de chrome VI. On peut apporter par exemple des couches d'une épaisseur de 4 à 6 μm par immersion ou par immersion sous centrifugation, le séchage de la couche déposée pouvant s'effectuer de manière forcée à 80°C ou également par cuisson jusqu'à 250°C. L'agent de traitement
25 par immersion est en substance à base de produits inorganiques, et l'avantage de ce matériau doit être vu principalement en ce que, pour des couches extrêmement fines, on peut obtenir des durées de vie de la protection contre la corrosion au moins cinq à dix fois plus longues,
30 sans corrosion du métal de base. Les procédés habituellement utilisés de protection contre la corrosion sont ainsi considérablement améliorés par l'apport ultérieur de l'agent de traitement par immersion se présentant sous la forme d'une fine couche d'épaisseur
35 précise. L'apport du matériau peut s'effectuer dans un bain

supplémentaire dans une installation habituelle de zinguage par galvanisation, ou à la fin d'une ligne de chromatisation, sans qu'à cet effet les pièces doivent être décrochées des cadres de transport correspondants. Le séchage peut
5 s'effectuer aux températures habituelles dans des installations habituelles de four placées en aval. Un avantage particulier réside dans l'élimination facile du revêtement, par exemple des cadres entraînés avec les pièces à traiter, ceux-ci pouvant sans problème être
10 nettoyés dans un bain de dégraissage ou de décapage. Les résidus sont des sels inorganiques qui peuvent être extraits lors de l'épuration des eaux usées. En utilisant cet agent de traitement par immersion, on peut à la place de la chromatisation effectuée jusqu'ici au chrome VI
15 effectuer la chromatisation au chrome III, qui est préférable au chrome VI fortement toxique. La résistance, en soi insuffisante, de la chromatisation au chrome III est si fortement améliorée par le traitement de revêtement par immersion que l'on peut obtenir de meilleurs résultats
20 qu'avec la chromatisation au chrome VI jusqu'ici habituelle. Il est manifeste que, du fait de la présence de composants inorganiques dans l'agent de traitement par immersion, il se produit une réaction entre la chromatisation au chrome III et la solution de traitement par immersion, dont résulte
25 une excellente adhérence; la formation de soufflures est empêchée. Cela est probablement dû au fait que l'eau de constitution (eau de cristallisation) contenue dans la chromatisation retient la solution de traitement par immersion par ses groupes OH, COOH et azote libres. A la
30 place d'une chromatisation, une phosphatation de la couche de zinguage est également possible, une liaison correspondante avec l'eau de constitution de la couche de phosphatation (formation de ponts hydratés) s'effectuant à nouveau.

Bien que la première variante caractérisée en
35 revendication 1 soit utilisable, elle est cependant très

sensible à l'humidité. La seconde variante est de même bien utilisable et en pratique insensible à l'humidité, tandis que la troisième variante est encore moins sensible à l'humidité et fournit une liaison extrêmement stable.

5 Dans certaines circonstances il est également possible qu'à la place du titane ce soit le zirconium qui forme un des constituants de la combinaison d'agents liants.

De manière particulièrement préférée, il est prévu que les constituants polysiloxanes de la combinaison d'agents
10 liants présentent des groupes époxy en fin de chaîne.

Ce choix permet d'obtenir la meilleure réaction avec les titanates (chélates et esters), ce qui conduit à une particulièrement bonne protection contre la corrosion.

La pratique a montré qu'il était avantageux d'utiliser
15 de l'isopropanol comme solvant.

On considère qu'un mode de réalisation particulièrement préféré consiste à incorporer dans l'agent de traitement par immersion un agent lubrifiant se présentant sous la forme de polyalcools polyvalents à
20 groupes OH libres.

Dans l'état de la technique, il est habituel d'ajouter pour le tournage de vis ou d'écrous des agents lubrifiants après zinguage ou chromatisation. Ces agents lubrifiants sont cependant facilement lavés, ce qui peut
25 entraîner des pollutions. Dans ce cas, on perd également l'efficacité de l'agent lubrifiant.

Selon l'invention, l'agent lubrifiant fait partie intégrante de la solution de traitement par immersion, l'agent lubrifiant étant incorporé chimiquement dans cette
30 solution, de sorte qu'on lui assure une haute capacité d'adhérence et que de plus on ne doit donc pas craindre de pollutions. Les coefficients de frottement sont ainsi également considérablement améliorés.

Il est en outre de préférence prévu que le rapport de
35 mélange en % en poids de l'ester de titane aux

polysiloxanes soit de 1 : 2 ou 1 : 3, ou 1 : 4.

Le rapport de mélange de 1 : 2 est préféré.

Il est de plus de préférence prévu que le rapport de mélange en % en poids de l'ester d'acide titanique aux
5 chélates de titane soit de 1 : 1 et que le rapport de ce mélange aux polysiloxanes soit de 1 : 1 ou 1 : 2, ou 1 : 3.

Le rapport de mélange préféré est de 1 : 1.

Dans le cadre de la combinaison d'agents liants, les polysiloxanes organiques servent en particulier
10 d'intermédiaire d'adhérence. Des avantages particuliers de l'agent de traitement par immersion selon l'invention sont par exemple aussi que la chromatation résiste même à des températures de par exemple 200°C et que la tendance à la formation de rouille blanche est réduite.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une combinaison d'agents liants à base d'esters d'acide titanique et de polysiloxanes organofonctionnels en solution dans un solvant, les
5 solvants utilisés étant des solvants organiques, et en particulier des alcools ou des hydrocarbures; ou d'une combinaison d'agents liants à base d'esters d'acide titanique, de chélates de titane et de polysiloxanes organofonctionnels, des alcools et/ou des hydrocarbures
10 étant utilisés comme solvant, seuls ou mélangés à l'eau, ou d'une combinaison d'agents liants à base de chélates de titane et de polysiloxanes organofonctionnels, l'eau, des alcools ou des hydrocarbures étant utilisés comme solvant, seuls ou en mélange, comme agent de traitement par
15 immersion pour le post-traitement de couches de galvanisation ou de couches d'alliage de zinc chromatées ou passivées, sur des pièces en acier.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'à la place du titane on utilise le zirconium comme
20 constituant de la combinaison d'agents liants.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les polysiloxanes utilisés comme constituants de la combinaison d'agents liants présentent des groupes époxy en fin de chaîne.

25 4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'on utilise comme solvant l'isopropanol.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'on incorpore dans l'agent de
30 traitement par immersion des agents lubrifiants se présentant sous la forme de polyalcools polyvalents à groupes OH libres.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le rapport de mélange en % en poids
35 de l'ester d'acide titanique aux polysiloxanes est

d'environ 1 : 2 ou 1 : 3, ou 1 : 4.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le rapport de mélange en % en poids de l'ester d'acide titanique aux chélates de titane est de
5 1 : 1 et que le rapport de ce mélange aux polysiloxanes est de 1 : 1 ou 1 : 2, ou 1 : 3.