

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 479 844

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 07667**

(54) Agent anticorrosion des métaux ferreux et non ferreux, utilisable notamment pour la protection des véhicules automobiles.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 K 15/28.

(22) Date de dépôt..... 4 avril 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 9-10-1981.

(71) Déposant : MARTIN Philippe, résidant en France.

(72) Invention de : Philippe Martin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

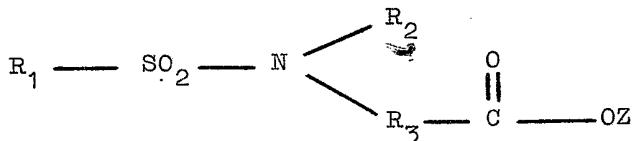
(74) Mandataire : Cabinet Tony-Durand,
22, bd Voltaire, 75011 Paris.

La présente invention a pour objet un agent anticorrosion des métaux ferreux et non ferreux, utilisable notamment mais non exclusivement dans la protection des carrosseries et châssis de véhicules automobiles.

5 On connaît de nombreux agents anticorrosion utilisés en particulier pour protéger des carrosseries de véhicules automobiles en mélange avec la peinture revêtant celles-ci.

Cependant, l'invention a pour but de réaliser
10 des agents anticorrosion, capables d'assurer la protection contre la corrosion de métaux ferreux ou non ferreux pendant une durée considérablement plus élevée que la durée de protection assurée par les agents anticorrosion connus, tels que par exemple l'alkylsulfonate de calcium
15 commercial.

Suivant l'invention, l'agent anticorrosion des métaux ferreux et non ferreux, est caractérisé par une forme basifiée ou non basifiée, insoluble dans l'eau, de l'un quelconque des composés définis par la formule 20 générale suivante :



dans laquelle :

25 - R_1 est une chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée, ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique,

- R₂ peut être un hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique,

- R₃ est une chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique,

- Z est l'un des composants suivants : hydrogène, métal, métal alcalin, métal alcalino-terreux, métalloïde, radical résultant de la réaction d'une base minérale ou organique sur la forme acide desdits composés, chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique,

5 - ces différentes chaînes hydrocarbonées aliphatiques linéaires ou ramifiées ou cycliques ou hétérocycliques pouvant posséder au moins un atome d'hydrogène
10 substitué et au moins un atome autre que le carbone, intercalé dans la chaîne hydrocarbonée.

Cette famille de produits est connue dans certaines applications comme détergents, savons, agents mouillants etc.. mais non comme agents anticorrosion dans une forme insoluble dans l'eau.

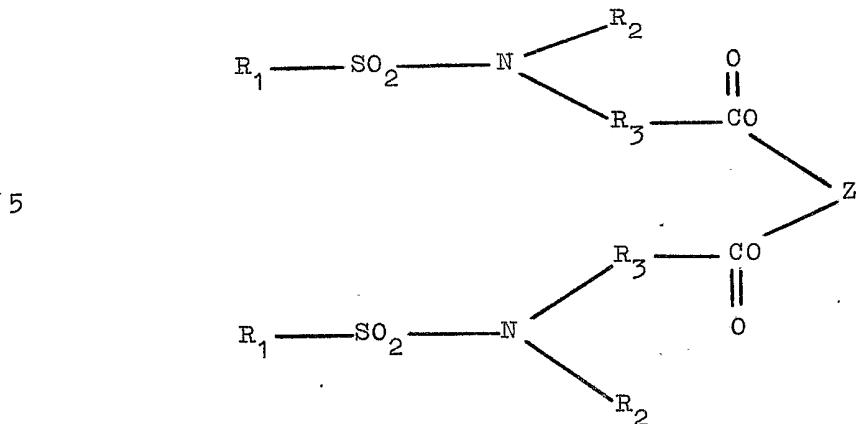
15 En effet, il est important que les agents anticorrosion mélangés avec la peinture devant revêtir les carrosseries de véhicules ne puissent se dissoudre dans les précipitations de pluie atmosphérique et être entraînés par celle-ci.

On pourra ainsi utiliser par exemple des sels de zinc, de calcium ou de magnésium etc... des composés selon la formule générale ci-dessus.

20 La protection anticorrosion peut être une protection temporaire, ou de longue durée, aussi bien en milieu atmosphérique qu'au sein d'un liquide.

25 Suivant une forme de réalisation de l'agent anticorrosion selon l'invention, dans le cas où Z est un métal bivalent, un métal alcalin bivalent, un métal alcalino-terreux bivalent, un métalloïde bivalent ou un radical bivalent résultant de la réaction d'une base minérale ou organique sur la forme acide de ces composés, la formule

générale de ces derniers est la suivante :



Dans chacune des formules possibles de l'agent anticorrosion visé par l'invention, les différentes chaînes R_1 , R_2 , R_3 , aliphatiques, linéaires ou ramifiées ou cycliques ou hétérocycliques, peuvent posséder comme indiqué précédemment, un ou plusieurs atomes d'hydrogène substitués et peuvent également posséder des atomes autres que le carbone, intercalés dans ces chaînes hydrocarbonées.

Cet agent anticorrosion peut être utilisé en dilution dans un solvant, dans les rapports 99,9 à 0,1 ou 0,1 à 99,9.

Dans un autre mode d'utilisation possible prévu par l'invention, l'agent anticorrosion est utilisé allié dans les rapports 99,9 à 0,1 ou 0,1 à 99,9 à au moins un produit diluant ou épaisseur, possédant lui-même éventuellement des propriétés anticorrosion et pouvant être, soit des produits organiques synthétiques, soit 25 des produits organiques naturels, soit des produits minéraux synthétiques, soit des produits minéraux naturels entrant en synergie ou non avec les composés définis par les formules générales ci-dessus.

Dans un mode de réalisation possible de l'agent anticorrosion, la chaîne R_1 possède au moins dix carbones.

Enfin, l'agent anticorrosion selon l'invention peut être utilisé allié à des vaselines oxydées ou non oxydées, aux cires microcristallines ou aux cires non microcristallines, aux asphalte, à des solvants, à des imidazolines et à leurs dérivés, aux oxazoles et à leurs dérivés.

A titre d'exemple de produit minéral naturel pouvant être utilisé, on citera le carbonate de calcium.

Les essais systématiques effectués avec des produits anticorrosion répondant aux formules ci-dessus, ont montré que les composés insolubles dans l'eau possèdent tous de remarquables propriétés anticorrosion, aussi bien contre les acides et les bases que contre la corrosion par oxydation. Certains composés solubles dans lesquels Z est le sodium, le potassium ou différentes amines, sont connus et utilisés pour leur pouvoir anticorrosion en solutions aqueuses. Mais précisément le fait qu'ils soient solubles dans l'eau les rend impropre à une utilisation en tant qu'agents anticorrosion pour les carrosseries des véhicules.

Il est donc essentiel que les agents anticorrosion utilisés à cette fin soient absolument insolubles dans l'eau, afin de ne pas être entraînés par les précipitations atmosphériques sur le véhicule.

On a constaté que les composés répondant aux formules générales ci-dessus, dans lesquelles Z est un métal alcalino-terreux possèdent des propriétés anticorrosion plus importantes que les autres composés insolubles dans l'eau.

Lors de différents essais menés comparativement comme on va le décrire ci-après, il a pu être déterminé que les composés insolubles dans l'eau répondant aux formules générales ci-dessus, dans lesquelles R₁ est une chaîne hydrocarbonée aliphatiques linéaire dont le nombre de carbones est de dix au minimum, donnent de meilleurs

résultats que les composés insolubles dans l'eau répondant à ces formules générales, dans lesquelles R₁ est une chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire dont le nombre de carbones est inférieur à dix, ou une chaîne hydrocarbonée aliphatique ramifiée, ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique.

On donnera maintenant quelques exemples de tests anticorrosion exécutés avec des agents répondant aux caractéristiques mentionnées ci-dessus.

10 Tests anticorrosion en cabinet humide à 25°C

Composé n° 1 : alkylsulfamido-carboxylate de zinc,

Composé n° 2 : alkylsulfamido-carboxylate de calcium,

Composé n° 3 : alkylsulfamido-carboxylate de

15 magnésium,

Témoin : alkylsulfonate de calcium commercial.

Les essais ont été menés sur plaques de fer poncées et dégraissées, les films protecteurs ayant été appliqués sur une épaisseur de 100 microns. Les essais

20 ont été arrêtés après 4500 heures.

Les résultats ont été les suivants :

Composé n° 1 : début de corrosion après 3000 heures.

Composé n° 2 : pas de corrosion après 4500 heures.

Composé n° 3 : pas de corrosion après 4500 heures.

25 Témoin : début de corrosion après 2 450 heures.

Tests anticorrosion au brouillard salin

Les essais ont été conduits à partir des composés n° 1, n° 2, n° 3 et le témoin des tests anticorrosion en cabinet humide ci-dessus.

30 Les quatre composés ont été formulés à 40 % en poids dans une quantité égale pour les quatre composés d'un mélange de vaseline oxydée, de cire microcristalline,

d'asphalte et de white spirit à moins de 5% de composés aromatiques, de façon à obtenir un liquide passant à la coupe Ford n° 4 en 60 secondes.

Les quatre formulations finales ont été appliquées sur plaques de fer poncées et dégraissées sur une épaisseur de 250 microns. Les quatre plaques protégées ainsi obtenues ont été séchées en atmosphère libre pendant quinze jours avant les essais. Les tests anticorrosion au brouillard salin ont été menés sur une période continue de 1 500 heures.

Après 1 500 heures, le composé n° 1 présente une pointe de corrosion en pleine plaque, les composés n° 2 et n° 3 ne présentent pas de corrosion, le témoin présente plusieurs points de corrosion en pleine plaque.

15 Tests des peintures primaires anticorrosion

On sait que les peintures primaires anticorrosion sont bien souvent des peintures au minium de plomb, au zinc en poudre ou au chromate de zinc.

Les peintures primaires au chromate de zinc sont utilisées couramment pour la protection anticorrosion des métaux ferreux ou non ferreux.

Effectivement en présence d'humidité, le chromate de zinc légèrement soluble dans l'eau libère des ions inhibiteurs de corrosion.

Cependant, cette solubilité du chromate de zinc fait que les tests effectués sur les peintures primaires contenant cet inhibiteur donnent des résultats relativement médiocres au brouillard salin, d'autant plus que ces peintures présentent une porosité importante.

Les essais ont été menés avec une peinture du commerce dont la concentration en chromate de zinc n'a pas été déterminée, et contenant comme siccatif des résines glycérophthaliques.

Produit n° 1 : peinture du commerce au chromate de zinc à base de résine glycérophthalique.

Produit n° 2 : produit n° 1 additionné d'alkylsulfamido-carboxylate de calcium à raison de 3 % en poids.

5 Produit n° 3 : produit n° 1 additionné d'alkylsulfamido-carboxylate de calcium à raison de 6 % en poids.

Les produits n° 1, n° 2 et n° 3 ont été appliqués sur une épaisseur de 150 microns sur plaques de fer poncées 10 et dégraissées. Ces plaques ont été séchées en atmosphère libre pendant 8 jours.

Résultats des essais au brouillard salin :

Produit n° 1 : corrosion par points à partir de 125 heures.

15 Produit n° 2 : corrosion par points à partir de 175 heures.

Produit n° 3 : corrosion par points à partir de 240 heures.

Des résultats analogues peuvent être obtenus 20 avec les autres sels insolubles, par exemple magnésium, zinc.

Les différents composés de la famille définie 25 par les formules générales précédentes peuvent être utilisés soit isolément, soit en mélange, à raison par exemple de deux ou plusieurs composés.

Pour les carrosseries de véhicules automobiles, ce ou ces composés sont utilisés en mélange avec les peintures primaires.

30 Pour les corps creux, les composés anticorrosion selon l'invention peuvent être alliés à un composant approprié pris parmi par exemple, les brais, cires, pétrolatum.

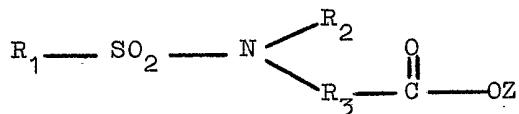
Pour les bas de caisse des véhicules automobiles, on utilise actuellement de façon courante l'alkylsulfonate de calcium; l'agent anticorrosion selon l'invention susceptible d'être appliqué sur les bas de caisse doit être suffisamment visqueux pour passer à la coupe Ford n° 4 au minimum en 200 secondes environ. Pour ce faire, on mélange l'agent anticorrosion choisi avec des épaississants, des plastifiants, organiques ou minéraux, naturels ou synthétiques (pétrolatums par exemple), ou d'autres inhibiteurs de corrosion, tels que les imidazolines et les oxazoles.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et peut comporter de nombreuses variantes d'exécution. Ainsi, il est évident que l'on peut utiliser l'agent anticorrosion avec un seul produit diluant ou épaississant, entrant dans les différentes catégories mentionnées ci-dessus (produit organiques synthétiques, produits organiques naturels etc....).

L'agent anticorrosion selon l'invention trouve un domaine d'application particulièrement intéressant dans la protection des carrosseries de véhicules automobiles.

REVENDICATIONS

1 - Agent anticorrosion des métaux ferreux et non ferreux, caractérisé en ce qu'il est constitué par une forme basifiée ou non basifiée, insoluble dans l'eau, de l'un quelconque des composés définis par la formule 5 générale suivante :



dans laquelle :

- R_1 est une chaîne hydrocarbonée aliphatique
10 linéaire ou ramifiée, ou une chaîne hydrocarbonée cyclique
ou hétérocyclique,

- R_2 peut être un hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique,

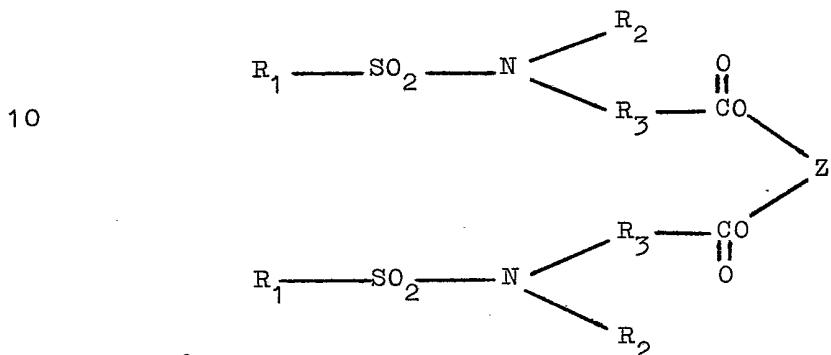
15 . - R₃ est une chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique.

- Z est l'un des composants suivants : hydrogène, métal, métal alcalin, métal alcalino-terreux, métalloïde, radical résultant de la réaction d'une base minérale ou organique sur la forme acide desdits composés, chaîne hydrocarbonée aliphatique linéaire ou ramifiée ou une chaîne hydrocarbonée cyclique ou hétérocyclique,

- ces différentes chaînes hydrocarbonées aliphatiques linéaires ou ramifiées ou cycliques ou hétérocycliques pouvant posséder au moins un atome d'hydrogène substitué et au moins un atome autre que le carbone, intercalés dans la chaîne hydrocarbonée.

2 - Agent anticorrosion suivant la revendication

1, caractérisé en ce que, dans le cas où Z est un métal bivalent, un métal alcalin bivalent, un métal alcalino-terreux bivalent, un métalloïde bivalent ou un radical bivalent résultant de la réaction d'une base minérale ou organique sur la forme acide de ces composés, la formule générale de ces derniers est la suivante :



15 .3 - Agent anticorrosion suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il est dilué dans un solvant dans les rapports 99,9 à 0,1 ou 0,1 à 99,9.

4 - Agent anticorrosion suivant la revendication
3, caractérisé en ce qu'il est utilisé allié dans les
20 rapports 99,9 à 0,1 ou 0,1 à 99,9 à au moins un produit
diluant ou épaississant, possédant lui-même éventuellement
des propriétés anticorrosion et pouvant être, soit des
produits organiques synthétiques, soit des produits organiques
naturels, soit des produits minéraux synthétiques, soit des pro-
25 duits minéraux naturels, mélangés ou non entrant en synergie
ou non avec les composés selon la revendication 1 ou 2.

5 - Agent anticorrosion suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la chaîne R_1 possède au moins 10 carbones.

6 - Agent anticorrosion suivant l'une quelconque
des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est
utilisé allié à des vaselines oxydées ou non oxydées, aux
cires microcristallines ou aux cires non microcristallines,
5 aux asphalteS, à des solvants, à des imidazolines et à
leurs dérivés, aux oxazoles et à leurs dérivés.