

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication:

0 408 423 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN(45) Date de publication de fascicule du brevet: **21.09.94** (51) Int. Cl.⁵: **C23F 11/10**(21) Numéro de dépôt: **90401929.6**(22) Date de dépôt: **04.07.90**

(54) **Compositions protectrices des métaux, leurs procédés de préparation, et procédés de protection des métaux.**

(30) Priorité: **12.07.89 FR 8909378**
04.05.90 FR 9005670

(43) Date de publication de la demande:
16.01.91 Bulletin 91/03

(45) Mention de la délivrance du brevet:
21.09.94 Bulletin 94/38

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

(56) Documents cités:
GB-A- 1 183 399
US-A- 3 341 461
US-A- 3 382 087

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 6, 9 août 1982, page 484, résumé no. 46455h, Columbus, Ohio, US; A. RAUSCHER et al.: "Inhibitive effect of some heterocyclic mercaptan derivatives and their relation to parameters describing chemical structure"

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 20, 16 mai 1977, page 101, résumé no. 141827n, Columbus, Ohio, US

(73) Titulaire: **Lapluye, Gérard**
La Roseraie,
108/112 Avenue de Paris
F-78000 Versailles (FR)

Titulaire: **Fan, Bo Tao**
3, Rue Curial
F-75019 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Lapluye, Gérard**
La Roseraie,
108/112 Avenue de Paris
F-78000 Versailles (FR)
Inventeur: **Fan, Bo Tao**
3, Rue Curial
F-75019 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Ores, Irène et al**
CABINET ORES
6, Avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 408 423 B1

WERKSTOFFE & KORROSION/MATERIALS &
CORROSION, vol. 38, no. 11, novembre 1987,
pages 649-659, VCH Verlagsgesellschaft
mbH, Weinheim, DE; J. PENNINGER et al.:
"Molecular structure and efficiency of triazo-
le derivatives and other heterocyclics as cor-
rosion inhibitors for copper"

Description

La présente Invention est relative à des compositions protectrices des métaux ainsi qu'à un procédé pour la fabrication desdites compositions, et à un procédé de protection des métaux.

De nombreux métaux subissent une oxydation superficielle du simple fait de leur exposition à l'air. Ceci a pour conséquence non seulement une altération de la couleur et de la brillance desdits métaux, mais également une altération de leurs propriétés, telles que la conductivité.

Il est donc important de disposer de produits permettant la protection des surfaces métalliques, dans le but de conserver leur aspect décoratif, et leurs propriétés fonctionnelles.

Certains produits ont été conçus dans ce but. Ces produits présentent cependant l'inconvénient de contenir des solvants organiques tels que le dichloroéthane, qui, outre leur odeur désagréable, présentent une certaine toxicité, ce qui en limite l'emploi. La Demande de Brevet Tchèque publiée sous le numéro 165 655, Inventeurs MITHYSKA et al., décrit par exemple des compositions protectrices des métaux, qui comprennent un polymère associé à un mélange de benzotriazole et d'une amine aliphatique, ou bien au produit de condensation d'une dicycloalkylamine avec de l'acide stéarique, ou de l'acide oléique.

Certains de ces produits contiennent de l'acide chromique. Ce composé, qui convient au nettoyage des surfaces métalliques, n'a en revanche qu'une efficacité limitée pour protéger celles-ci contre l'oxydation.

Le but de la présente invention est donc de fournir une nouvelle composition protectrice des métaux plus efficace que les compositions connues, et non-toxique car ne nécessitant pas l'emploi d'un solvant organique.

La présente Invention a pour objet des compositions protectrices des métaux caractérisées en ce qu'elles contiennent un mélange comprenant de 0,8 à 1,5 g/l d'un dérivé d'azole approprié, doté de propriétés anti-corrosives, et de 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans un rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.

Selon une disposition préférée de ce mode de réalisation, ladite composition contient un mélange constitué de 0,8 à 1,5 g/l de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole, et 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans un rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.

La présente Invention a en outre pour objet un procédé de préparation d'une composition protectrice des métaux, caractérisé en ce que l'on prépare une solution d'un dérivé d'azole approprié, doté de propriétés anti-corrosives, dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute

à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré de ce procédé, l'on prépare une solution de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.

La présente Invention a en outre pour objet un procédé pour protéger une surface métallique, caractérisé en ce que ladite surface métallique est mise en contact avec une composition protectrice selon la présente Invention, puis rincée à l'eau.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré de ce procédé, la surface métallique à protéger est immergée dans la composition protectrice.

Selon un autre mode de mise en oeuvre de ce procédé, la composition protectrice est pulvérisée sur la surface métallique à protéger.

La présente Invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de préparation des compositions et de mise en oeuvre des procédés de protection des métaux qui font l'objet de la présente Invention.

I - PREPARATION DE COMPOSITIONS PROTECTRICES DES METAUX CONFORMES A LA PRESENTE INVENTION

EXEMPLE 1

On prépare une solution à 1 g/l de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole.

On effectue un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1. Le mélange est porté à 70 °C, puis refroidi à température ambiante. 0,005 g de ce mélange réduit en poudre sont dissous, par agitation, dans un litre de solution de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole.

EXEMPLE 2

On opère suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant une solution à 1,5 g/l de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole, à laquelle on ajoute 0,008 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine.

EXEMPLE 3

On opère suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant une solution à 0,8 g/l de 1-phényl-5-mercaptopotétrazole, à laquelle on ajoute 0,006 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine.

EXEMPLE 4

On opère suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant une solution à 1,2 g/l de 1-phényl-5-mercaptotétrazole, à laquelle on ajoute 0,01 g/l du mélange acide stéarique:dicyclohexylamine.

II - TRAITEMENT DES METAUX EN VUE DE LEUR PROTECTION**EXEMPLE 5**

La surface métallique à traiter est décapée, si nécessaire, par un traitement à l'acide chromique, suivi d'un traitement par NH_3 concentré, puis rincée à l'eau du robinet et à l'eau distillée. La surface à traiter est immergée dans la composition protectrice préparée selon l'un des exemples 1 à 4, maintenue à une température de 30 à 40 °C, pendant une durée de 3 à 5 mn, puis rincée deux fois à l'eau distillée. Le premier rinçage est effectué à température ambiante, le deuxième rinçage à une température de 50 à 60 °C. la surface métallique est ensuite séchée à une température d'environ 60 à 70 °C.

EXEMPLE 6

Après décapage de la surface métallique à traiter, une composition protectrice préparée selon l'un des exemples 1 à 4 est pulvérisée sur la surface à protéger et laissée au contact de celle-ci pendant 3 à 5 mn.

La surface ainsi traitée est rincée et séchée comme décrit à l'exemple précédent.

Un litre de solution protectrice permet de traiter, par l'une ou l'autre des méthodes données en exemple, une surface métallique de 40 à 70 dm².

III - CONTROLE DE L'EFFICACITE DES COMPOSITIONS PROTECTRICES SELON L'INVENTION**EXEMPLE 7**

Des objets métalliques traités comme décrit aux exemples 5 et 6 sont exposés à une atmosphère contenant 1% d' H_2S , jusqu'à apparition d'un changement de couleur.

Dans ces conditions, un objet en argent non traité change de couleur au bout de 2 mn, alors que l'objet traité conserve sa couleur pendant 60 mn.

Une plaquette de cuivre non traitée change entièrement de couleur au bout d'une minute, alors qu'une plaque de cuivre traitée commence à changer de couleur au bout de 132 minutes.

Un objet en or 18 carats change de couleur après 60 mn sans traitement, et 230 mn après traitement.

Revendications

1. Composition protectrice des métaux, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange constitué de 0,8 à 1,5 g/l d'un dérivé d'azole doté de propriétés anti-corrosives, et de 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.
2. Composition protectrice des métaux, selon la Revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient un mélange constitué de 0,8 à 1,5 g/l de 1-phényl-5-mercaptotétrazole, et 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange acide stéarique:dicyclohexylamine dans le rapport molaire 1:1, en solution dans l'eau.
3. Procédé de préparation d'une composition protectrice des métaux, caractérisé en ce que l'on prépare une solution d'un dérivé d'azole approprié, doté de propriétés anti-corrosives, dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.
4. Procédé de préparation d'une composition protectrice des métaux selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on prépare une solution de 1-phényl-5-mercaptotétrazole dans l'eau, à une concentration de 0,8 à 1,5 g/l et en ce qu'on ajoute à cette solution 0,005 à 0,01 g/l d'un mélange équimolaire d'acide stéarique et de dicyclohexylamine.
5. Procédé pour protéger une surface métallique, caractérisé en ce que ladite surface métallique est mise en contact avec une composition protectrice selon une quelconque des revendications 1 à 2, puis rincée à l'eau.
6. Procédé selon la Revendication 5, caractérisé en ce que la surface métallique à protéger est immergée dans la composition protectrice.
7. Procédé selon la Revendication 5, caractérisé en ce que la composition protectrice est pulvérisée sur la surface métallique à protéger.

Claims

1. Protective composition for metals, characterized in that it contains a mixture consisting of

0.8 to 1.5 g/l of an azole derivative endowed with anticorrosive properties and of 0.005 to 0.01 g/l of a stearic acid:dicyclohexylamine mixture in the molar ratio of 1:1, in solution in water.

2. Protective composition for metals, according to Claim 1, characterized in that it contains a mixture consisting of 0.8 to 1.5 g/l of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole and 0.005 to 0.01 g/l of a

5

10

3. Process for the Preparation of a protective composition for metals, characterized in that a solution is prepared of an appropriate azole derivative endowed with anticorrosive properties, in water, at a concentration of 0.8 to 1.5 g/l and in that 0.005 to 0.01 g/l of an equimolar mixture of stearic acid and of dicyclohexylamine is added to this solution.

15

20

4. Process for the preparation of a protective composition for metals according to Claim 3, characterized in that a solution of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole in water is prepared, at a concentration of 0.8 to 1.5 g/l and in that 0.005 to 0.01 g/l of an equimolar mixture of stearic acid and of dicyclohexylamine is added to this solution.

25

30

5. Process for protecting a metal surface, characterized in that the said metal surface is placed in contact with a protective composition according to either of Claims 1 and 2, and then rinsed with water.

35

6. Process according to Claim 5, characterized in that the metal surface to be protected is immersed in the protective composition.

40

7. Process according to Claim 5, characterized in that the protective composition is sprayed onto the metal surface to be protected.

45

Patentansprüche

1. Schutzzusammensetzung für Metalle, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie ein Gemisch bestehend aus 0,8 bis 1,5 g/l eines Stickstoffderivats mit antikorrosiven Eigenschaften und 0,005 bis 0,01 g/l eines Gemisches aus Stearinsäure/Dicyclohexylamin im Molverhältnis 1:1 in Lösung in Wasser enthält.

50

2. Schutzzusammensetzung für Metalle nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie ein Gemisch aus 0,8 bis 1,5 g/l 1-Phenyl-5-

55

mercaptotetrazol und 0,005 bis 0,01 g/l eines Gemisches aus Stearinsäure/Dicyclohexylamin im Molverhältnis 1:1 in Lösung in Wasser enthält.

3. Verfahren zur Herstellung einer Schutzzusammensetzung für Metalle, dadurch **gekennzeichnet**, daß man eine Lösung eines geeigneten Stickstoffderivats, das mit antikorrosiven Eigenschaften versehen ist, in Wasser in einer Konzentration von 0,8 bis 1,5 g/l herstellt und daß man diese Lösung mit 0,005 bis 0,01 g/l eines äquimolaren Gemisches aus Stearinsäure und Dicyclohexylamin versetzt.

4. Verfahren zur Herstellung einer Schutzzusammensetzung für Metalle nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß man eine Lösung aus 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol in Wasser in einer Konzentration von 0,8 bis 1,5 g/l herstellt und daß man diese Lösung mit 0,005 bis 0,01 g/l eines äquimolaren Gemisches aus Stearinsäure und Dicyclohexylamin versetzt.

5. Verfahren zum Schutz einer Metalloberfläche, dadurch **gekennzeichnet**, daß diese Metalloberfläche in Kontakt mit einer Schutzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2 gebracht wird und dann mit Wasser gespült wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die zu schützende Metalloberfläche in die Schutzzusammensetzung eingetaucht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Schutzzusammensetzung auf die zu schützende Metalloberfläche gestäubt wird.