



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 436 408 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication du fascicule du brevet: **23.08.95** 51 Int. Cl.⁸: **C23C 22/74**

21 Numéro de dépôt: **90403105.1**

22 Date de dépôt: **02.11.90**

54 **Procédé et bain pour appliquer un revêtement protecteur à base de chrome hexavalent sur un substrat métallique, et forme commerciale des constituants du bain.**

30 Priorité: **06.11.89 FR 8914526**

43 Date de publication de la demande:
10.07.91 Bulletin 91/28

45 Mention de la délivrance du brevet:
23.08.95 Bulletin 95/34

84 Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT NL SE

56 Documents cités:
EP-A- 0 177 086 FR-A- 2 008 770
FR-A- 2 149 434 FR-A- 2 181 068
FR-A- 2 203 859 FR-A- 2 311 074

73 Titulaire: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRO-
DUITS INDUSTRIELS**
28, Boulevard Camélinat
F-92233 Gennevilliers (FR)

72 Inventeur: **Schapira, Joseph**
32 Rue Miollis
F-75015 Paris (FR)
Inventeur: **Droniou, Patrick**
5 Ter, Rue de Tilly
F-92700 Colombes (FR)
Inventeur: **Bernard, Daniel**
23 Rue des Econdeaux
F-93800 Epinay S/Seine (FR)
Inventeur: **Pelletier, Patrice**
Villa "Les Rochers",
Route de Cairval
F-13410 Lambesc (FR)

74 Mandataire: **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD
84, rue d'Amsterdam
F-75440 ParisCédex09 (FR)

EP 0 436 408 B1

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).

Description

L'invention a pour objet un procédé propre à conférer à un substrat métallique, un revêtement protecteur à base de chrome hexavalent; elle vise également, et ce à titre de produits industriels nouveaux, le bain mis en oeuvre dans ce procédé et la forme commerciale des constituants du bain.

Les substrats métalliques destinés à être protégés contre la corrosion au moyen du susdit procédé sont constitués notamment par les pièces métalliques de petite taille et les dispositifs vissés par exemple en acier ou fonte.

Il est connu (voir par exemple le brevet français N° 2.008.770) de lutter efficacement et sans protection superficielle ultérieure, contre la corrosion des substrats métalliques, en leur faisant comporter des revêtements obtenus, en général, à l'aide de bains comportant

- un métal pulvérulent, en particulier le zinc,
- de l'acide chromique en solution,
- un solvant organique comprenant, en général, un ou plusieurs alcools ou polyols comme par exemple le tertio-butanol, le dipropylèneglycol ou le diéthylèneglycol monoéthyl-éther,
- un agent mouillant et
- de l'eau.

Les documents FR-A-2 311 074, FR-A-2 181 068 et FR-A-2 203 859 décrivent des bains similaires à celui décrit dans le document antérieur précédent, les deux premiers prévoyant de plus le recours à un liquide organique à point d'ébullition élevé.

Le document EP-A-177 086 préconise l'utilisation de N-méthyl-2-pyrrolidone dans un bain exempt de réducteurs, autrement dit exempt d'un métal sous forme de particules.

Du point de vue pratique, on applique au substrat à protéger un traitement comportant:

1. une étape de préparation, à savoir un dégraissage suivi éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,
2. une étape de mise en oeuvre par trempage ou aspersion d'un bain du genre décrit ci-dessus, suivi d'un égouttage ou d'un essorage et
3. une étape de cuisson du substrat ainsi traité à température généralement élevée, par exemple d'environ 300 °C.

On obtient ainsi un revêtement monocouche; pour obtenir un revêtement multicouche, on répète le traitement autant de fois que nécessaire.

Les susdits bains présentent un inconvénient important résidant dans le fait qu'ils sont instables.

En effet, le fort caractère oxydant de l'acide chromique réduit la durée de vie du bain, les solvants utilisés étant oxydés, même à température ordinaire, au bout de quelques jours.

La qualité du revêtement obtenu diminue par conséquent rapidement avec l'âge du bain.

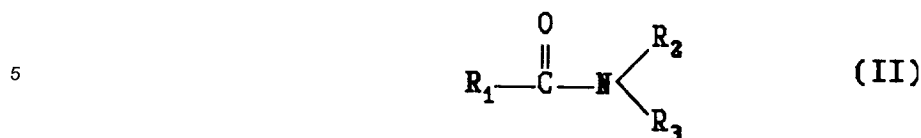
L'invention a pour but, surtout, de remédier à cet inconvénient et de fournir un bain du genre en question dont la stabilité est améliorée et qui, par conséquent, permet une utilisation prolongée.

Or, la Société Demanderesse a trouvé, à l'issue de recherches approfondies que, de façon surprenante et inattendue, il est possible non seulement d'augmenter de façon décisive la stabilité de bains du genre en question sans altérer leur efficacité mais, de plus, de rendre ces bains plus efficaces que ceux de l'art antérieur en ce qui concerne la résistance à la corrosion des revêtements obtenus dès lors que l'on a recours, en tant que solvant organique, à un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition du type polaire aprotique et/ou du type cétonique.

Par conséquent, le procédé conforme à l'invention propre à conférer à un substrat métallique, un revêtement protecteur contre la corrosion, à base de chrome hexavalent, ne nécessitant le recours à aucune couche de protection supplémentaire, et qui comporte:

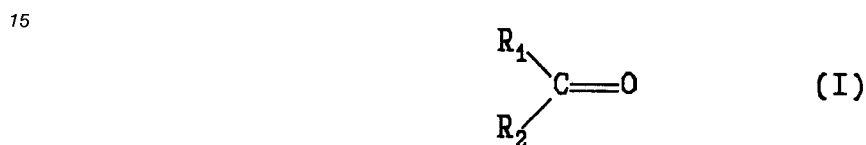
- une étape de préparation du substrat métallique par dégraissage, suivie éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,
- une étape de traitement par trempage, aspersion ou au rouleau au moyen d'un bain propre à conférer au substrat métallique le revêtement protecteur recherché, ledit bain comportant au moins un métal sous forme de particules, de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant au moins un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition et de l'eau,
- ainsi qu'une étape de cuisson à température élevée, est caractérisé par le fait que le solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition est choisi parmi ceux de type polaire aprotique et de type cétonique, étant entendu que

- le solvant de type polaire aprotique répond à la formule (II)



10 dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, et pouvant former un cycle entre eux, le radical R_1 pouvant aussi représenter l'hydrogène et,

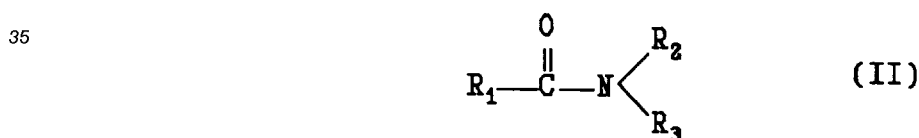
- le solvant de type cétonique répond à la formule (I)



20 dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, pouvant former un cycle entre eux, ou est constitué par un dérivé polycétonique ou une lactone, le solvant de type cétonique, le dérivé polycétonique et la lactone étant choisis parmi ceux dont la solubilité dans l'eau est au moins égale à 5% (P/P), dont le point éclair est supérieur ou égal à 50°C et dont le point d'ébullition est au moins égal à 100°C .

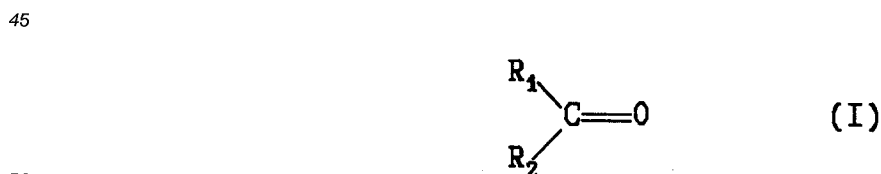
25 Le bain à base de chrome hexavalent conforme à l'invention, qui est propre à conférer un revêtement protecteur contre la corrosion à un substrat métallique, qui comporte au moins un métal sous forme de particules, de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant, au moins un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition et de l'eau, et qui est destiné à être mis en oeuvre dans le cadre du
30 procédé conforme à l'invention, est caractérisé par le fait que le solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition est choisi parmi ceux de type polaire aprotique et de type cétonique, étant entendu que

- le solvant de type polaire aprotique répond à la formule (II)



40 dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, et pouvant former un cycle entre eux, le radical R_1 pouvant aussi représenter l'hydrogène et,

- le solvant de type cétonique répond à la formule (I)



55 dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, pouvant former un cycle entre eux, ou est constitué par un dérivé polycétonique ou une lactone, le solvant de type cétonique, le dérivé polycétonique ou la lactone étant choisis parmi ceux dont la solubilité dans l'eau est au moins égale à 5% (P/P), dont le point éclair est supérieur ou égal à 50°C et dont le point d'ébullition est au moins égal à 100°C .

Le susdit bain, conforme à l'invention, comporte avantageusement un ou plusieurs agents tensio-actifs et un ou plusieurs additifs rhéologiques.

Ce bain est établi par mélange de ses constituants au moment de son utilisation.

Dans une forme commerciale, les constituants du bain sont regroupés en deux ou éventuellement trois ensembles, séparés les uns des autres, et mis sur le marché avantageusement sous la forme de ce qui est désigné dans le métier par l'expression "kit".

5 Dans le cas où il y a deux ensembles, le premier comprendra l'acide chromique et/ou ses dérivés sous forme de poudre ou de solution concentrée alors que le deuxième comprendra, sous forme de dispersion ou de bouillie éventuellement concentrée, le métal sous forme de particules, le solvant organique hydrosoluble et éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs et un ou plusieurs additifs rhéologiques, le premier et le deuxième ensemble étant disposés respectivement dans un premier et dans un deuxième
10 logement du kit.

Dans le cas où il y a trois ensembles, le troisième est constitué par une partie ou par la totalité des agents tensio-actifs et des agents rhéologiques et disposé dans un troisième logement du kit.

Lorsque le susdit premier ensemble se présente sous la forme d'une solution concentrée, celle-ci contiendra avantageusement de 1 à 85% en poids d'ion chrome hexavalent exprimé en chromate.

15 De même, lorsque le deuxième ensemble se présente sous la forme d'une bouillie concentrée, celle-ci contiendra avantageusement de 2 à 80% en poids de particules métalliques en dispersion dans une partie du solvant organique, le troisième ensemble contenant les agents tensio-actifs et les additifs rhéologiques à raison de 1 à 70% en poids dans une autre partie du solvant organique.

20 Le métal sous forme de particules peut être choisi parmi les métaux, alliages ou mélanges de métaux ou alliages ayant un potentiel d'électrode normal négatif, de valeur absolue au moins égale à celle du métal à protéger.

Dans la pratique, ledit métal est choisi dans le groupe comprenant le zinc, le fer, l'aluminium, le cadmium, le magnésium, le manganèse et leurs alliages; le zinc, l'aluminium et leurs mélanges ou alliages sont particulièrement préférés.

25 La taille des particules de métal doit être compatible avec l'épaisseur souhaitée pour le revêtement de protection.

Elle est en général de 1 à 25 μm (cette dernière dimension correspondant à la longueur des lamelles lorsque le métal est sous forme lamellaire).

30 De préférence, le bain conforme à l'invention se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules métalliques comportant environ 5 à 40% de métal.

Le chrome hexavalent est apporté par l'acide chromique, ses sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, son sel d'ammonium, l'anhydride chromique et, plus généralement, toute substance capable de libérer des ions contenant du chrome hexavalent; il est présent dans le bain à raison d'environ 0,5 à 15% en poids, exprimé en ions chromate.

35 Le solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition du type cétonique et/ou du type polaire aprotique est présent dans le bain en une quantité telle que le rapport solvant/ion chromate soit compris entre 0,5 et 20.

Selon un mode de réalisation avantageux du bain conforme à l'invention, le solvant hydrosoluble entrant dans sa constitution est choisi dans le groupe comprenant la cyclohexanone, l'hexane-dione-2,5, la gammabutyrolactone, le diméthyl formamide, le diméthyl acétamide, la N-méthyl-pyrrolidone.

40 Les agents tensio-actifs éventuellement comportés par le bain mis en oeuvre conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les agents tensio-actifs non ioniques comme les polyéthoxy-éthers d'alcoylphénol, d'alcool ou d'amine éventuellement substitués.

45 Les additifs rhéologiques éventuellement comportés par le bain mis en oeuvre conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les agents épaississants tels que les celluloses éthérifiées ou estérifiées, les dérivés de xanthane, et les dérivés thixotropiques de la silice, de la montmorillonite ou de l'aluminium tels que le stéarate d'aluminium.

Les substrats métalliques pouvant être traités conformément à l'invention sont ceux à base d'acier, de fonte et d'acier fritté utilisés dans les dispositifs de visserie, de boulonnerie et de petites pièces; ils peuvent également être constitués par des bandes d'acier.

50 L'étape de traitement du substrat au moyen du bain conforme à l'invention peut être effectuée par trempage suivi d'égouttage, par aspersion, par trempage suivi d'une centrifugation pour des petites pièces de visserie, ou bien en ayant recours à des rouleaux lorsqu'il s'agit de traiter des bandes planes de métal.

55 Une fois muni du revêtement protecteur qui comprend les différents constituants du bain, le substrat est soumis à une étape de cuisson entre 100 et 350 °C pendant quelques minutes, notamment pendant 5 à 45 minutes afin de durcir le revêtement par évaporation des matières volatiles.

En fonction de l'utilisation à laquelle le substrat métallique est destiné et en fonction de l'épaisseur désirée pour le revêtement protecteur, de dernier peut être mono- ou multicouche. Pour obtenir un revêtement multicouche, on répète autant de fois que nécessaire le susdit cycle de traitement qui pourra

comprendre, dans le cas d'un substrat constitué par un article de visserie:

- un trempage dans le bain conforme à l'invention,
- un égouttage ou essorage,
- une cuisson à une température comprise entre 120 et 200 ° C.

5 Un traitement de cuisson final (à une température comprise entre 200 et 350 ° C) sera utilisé en substitution de ou en complément à la dernière cuisson à température comprise entre 120 et 200 ° C.

L'épaisseur des revêtements obtenus conformément à l'invention est généralement comprise entre 1 et 15 µm.

10 Les substrats soumis au traitement conforme à l'invention doivent être propres et aptes à recevoir le revêtement protecteur anticorrosion. Selon leur degré de souillure, il y a lieu de les prétraiter par dégraissage alcalin et/ou solvanté, un rinçage et, si nécessaire, un décapage mécanique ou chimique.

Un des avantages importants conférés par l'invention réside dans le fait qu'il est inutile de prévoir sur les revêtements obtenus une couche protectrice supplémentaire, par exemple de peinture.

15 L'invention pourra être bien comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et dans lesquels sont indiqués des modes de réalisation avantageux de l'invention.

EXEMPLE 1

20 On prépare un bain conforme à l'invention à partir d'un kit conforme à l'invention comprenant trois ensembles dont l'un, désigné par A, se présente sous la forme d'une bouillie contenant le métal, dont un autre, désigné par B, se présente sous la forme d'une solution apportant l'ion chrome et dont le troisième, désigné par C, comprend un agent rhéologique.

25 L'ensemble A est constitué de 150 g de zinc lamellaire (qualité référencée ECKA zinc MP 31 129/G et vendue par la Société ECKARTWERKE), de 15 g de nonylphénol à 10 moles d'oxyde d'éthylène (de marque CEMULSOL NP 10 commercialisé par RHONE-POULENC), de 150 g de diméthyl formamide et de 2 g d'hydroxyméthyl cellulose.

L'ensemble B est constitué de 27,6 g d'acide chromique, de 17,4 g de chromate de magnésium et de 223 g d'eau.

30 L'ensemble C, qui sert à ajuster la viscosité du mélange final, est constitué de 4 g d'hydroxyméthyl cellulose dans 581 g d'eau.

Ces trois ensembles fournissent par mélange une quantité de 1170 g de bain prêt à l'emploi.

EXEMPLE 2 (comparatif)

35 On prépare une formulation classique par mélange des solutions A₁ et B₁ (compositions indiquées ci-après), ce qui donne 100 g de bain prêt à l'emploi.

Composants de la solution A ₁		Composants de la solution B ₁	
Zinc lamellaire	20 g	Eau	51,9 g
Dipropylène glycol	10 g	Acide chromique	3 g
Acétate d'éthyl glycol	5 g	Oxyde zinc	1 g
White spirit 5% arom.	5 g	Acide borique	1 g
REMCOPAL 334	1 g	Hydroxy éthyl cellulose	0,5 g
REMCOPAL 349	1,6 g		

40 On a comparé le vieillissement de ce bain à celui selon l'exemple 1 sur une période de 10 jours en suivant l'évolution de la viscosité.

50 Cette viscosité, exprimée en cps, a été mesurée dans le cas des deux bains les 1er, 2ème, 3ème, 4ème, 7ème et 10ème jours.

Les valeurs mesurées sont portées sur le graphique de la figure 1 qui représente l'évolution de la viscosité en cps en fonction du temps en jours.

55 On obtient ainsi une courbe C_m pour le bain selon l'art antérieur et une courbe C_n pour le bain conforme à l'invention.

L'examen de la figure 1 montre que la viscosité des deux bains évolue différemment: tandis que le bain selon l'exemple 2 se dégrade progressivement par suite d'une gélification à partir de deux jours, pour atteindre un maximum de viscosité au bout d'environ dix jours, le bain selon l'exemple 1, conforme à

l'invention, conserve sa fluidité.

Ces différences de comportement au vieillissement entraînent sur la qualité du revêtement obtenu des différences de performances dès lors que les revêtements ne sont pas réalisés immédiatement après la constitution du bain par mélange des solutions de départ.

5 Pour mettre en évidence cette différence de performances entre les deux bains, on procède comme il va être exposé.

10 10 tôles d'acier laminé à froid à 0,02% de carbone (10 cm x 20 cm) de qualité automobile "ZES" sont munies d'un revêtement protecteur selon la procédure comportant les étapes suivantes:

- 10 - dégraissage avec une composition aqueuse alcaline classique, en l'occurrence celle obtenue avec le produit commercialisé sous la marque RIDOLINE 1550 CF/2 par la Société Demanderesse et utilisée à 15 g/l à 60 ° C pendant 10 minutes,
- 15 - rinçage froid courant à l'eau de ville et séchage à 80 ° C,
- application des bains selon les exemples 1 et 2, respectivement à la moitié des 10 susdites tôles par la méthode dite de la barre calibrée (on peut utiliser la barre calibrée n°3, par exemple celle commercialisée par la Société RK CHEMICALS Co grâce à laquelle on obtient un film humide d'une épaisseur de 24 µm),
- séchage 10 minutes à 120 ° C, puis cuisson pendant 25 à 30 minutes à 300 ° C.

Le revêtement sec ainsi obtenu possède une épaisseur d'environ 3,5 à 4 µm.

20 On soumet les tôles ainsi traitées à des tests d'adhérence et de résistance à la corrosion, ainsi qu'exposé ci-après.

a) Test d'adhérence

25 On pratique sur chaque tôle un embouti du type Erichsen [selon la norme PEUGEOT véhicules B 53 3240 (§3.4.3)] d'une profondeur de 8 mm.

On effectue sur le sommet de l'embouti un arrachement avec un ruban adhésif de référence 250, commercialisé par la Société 3 M.

L'adhérence est d'autant meilleure que le décollement du revêtement est superficiel.

30 Lorsque le décollement est très superficiel, la bande de ruban adhésif présente un aspect gris clair noté "5".

La notation 5 correspond à un revêtement dont aucune trace n'a été arrachée.

Lorsque le revêtement est totalement arraché, le support étant visible, on applique la notation "0".

Les notations intermédiaires sont difficilement traduisibles et correspondent à l'aspect qui résulte des photographies correspondantes qui apparaissent sur la figure 2 en B"0" à B"5".

35 Lorsque le décollement de l'embouti est important, le test est effectué sur la surface plane non déformée.

Les notations correspondantes de 0 (revêtement totalement arraché, support visible) à 5 (aucune trace arrachée) résultent de l'aspect du revêtement tel qu'il apparaît sur la figure 2 en A"0" à A"5".

40 Les tests d'adhérence ont été effectués avec des bains âgés de 1, 2, 3, 4, 7 et 10 jours correspondant à ceux utilisés pour la mesure de la viscosité du bain.

Les notations pour chaque test sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

Age du bain (jours)	Note enregistrée au test d'adhérence	
	Revêtement selon l'exemple 1	Revêtement selon l'exemple 2
1	4/5	3
2	4/5	2
3	4/5	2
4	4/5	2
7	4/5	2
10	4/5	1

55 Il résulte de ce tableau que pour le bain selon l'exemple 1, la qualité de l'adhérence reste inchangée, même lorsque l'application est réalisée 10 jours après la préparation; au contraire, dans le cas du bain selon l'exemple comparatif 2, la qualité de l'adhérence se détériore dès le deuxième jour après préparation

du bain.

b) Résistance à la corrosion

5 Dans le test de résistance à la corrosion, on mesure la quantité de rouille rouge produite en fonction de la durée d'exposition au brouillard salin selon norme NF T 41002.

On a mesuré le degré de corrosion (exprimé en pourcentage de surface corrodée par rapport à la surface totale) après une exposition de 168 heures, puis de 400 heures au brouillard salin avec les bains des essais comparatifs précédents âgés de 1, 2, 3, 4, 7 et 10 jours.

10 Les résultats sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II

Age du bain (jours)	Bain selon l'ex. 1		Bain selon l'ex. 2	
	Corrosion (en %)			
	après 168 h	après 400 h	après 168 h	après 400 h
1	0	de 0 à 5%	0	de 20 à 50%
2	0	de 0 à 5%	0	de 20 à 50%
3	0	de 0 à 5%	0	de 20 à 50%
4	0	de 5 à 20%	0	de 20 à 50%
7	0	de 5 à 20%	0	de 20 à 50%
10	< 5%	de 20 à 50%	> 50%	> 50%

Il apparaît, à l'examen des chiffres réunis dans le tableau II, que la résistance à la corrosion est nettement améliorée grâce au bain conforme à l'invention dès lors que le bain utilisé pour l'obtention du revêtement n'a pas été préparé juste pour l'essai.

De plus, on observe pour le bain selon l'exemple comparatif 2 la présence de rouille blanche bien avant l'apparition de rouille rouge. Ce phénomène est très nettement diminué, voire inexistant, avec le bain selon l'exemple 1.

EXEMPLE 3

On prépare un bain identique à celui de l'exemple 1, en utilisant comme source de zinc de la poussière de zinc, par exemple la qualité Ultra Fine Spéciale commercialisée par VIEILLE MONTAGNE (diamètre des particules 2-3 μm) et en remplaçant poids pour poids le diméthylformamide par du diméthyl acétamide:

Au test d'adhérence, le résultat correspond à la note 3/4.

La tenue au brouillard salin est supérieure à 600 heures.

EXEMPLE 4

On prépare un bain identique à celui de l'exemple 1, en utilisant comme source de zinc de la poussière de zinc identique à celle de l'exemple 2 et en remplaçant poids pour poids le diméthyl formamide par de la N-méthyl pyrrolidone.

Au test d'adhérence, le résultat correspond à la note 3/4.

La tenue au brouillard salin est supérieure à 800 heures.

EXEMPLE 5

On prépare une solution A constituée de 150 g de poussière de zinc (qualité Ultra Fine Spéciale commercialisée par la Société VIEILLE MONTAGNE), 30 g de nonyl phénol à 10 moles d'oxyde d'éthylène (CEMULSOL NP 10 commercialisé par RHONE-POULENC), 60 g de cyclohexanone et 2 g d'hydroxyméthyl cellulose.

Une solution B est constituée de 27,6 g d'acide chromique, de 17,4 g de chromate de magnésium et de 298 g d'eau.

Une solution C est identique à celle décrite dans l'exemple 1. Les trois solutions mélangées fournissent 1170 g de bain prêt à l'emploi.

Au test d'adhérence, le résultat correspond à la note 4/5.
La tenue au brouillard salin est supérieure à 600 heures.

EXEMPLE 6

5

On prépare un bain identique à celui de l'exemple 1 dans lequel une partie du zinc lamellaire (à savoir 30 g) est remplacée par de l'aluminium lamellaire (30 g). L'aluminium lamellaire utilisé est celui commercialisé sous la marque Chromal II par la Société ECKARTWERKE et dont la granulométrie est comparable à celle du zinc (18 μm environ dans sa plus grande longueur).

10 On réalise un revêtement sur visserie en deux applications comme décrit plus haut avec cuisson intermédiaire à 180 °C.

L'adhérence n'est pas mesurable par la méthode décrite dans l'exemple 1, un embouti n'étant pas réalisable.

La tenue au brouillard salin est supérieure à 500 heures.

15

Revendications

1. Procédé propre à conférer à un substrat métallique, un revêtement protecteur contre la corrosion, à base de chrome hexavalent, ne nécessitant le recours à aucune couche de protection supplémentaire, et qui comporte:

20

- une étape de préparation du substrat métallique par dégraissage, suivie éventuellement d'un décapage mécanique ou chimique,
- une étape de traitement par trempage, aspersion ou au rouleau au moyen d'un bain propre à conférer au substrat métallique le revêtement protecteur recherché, ledit bain comportant au moins un métal sous forme de particules, de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant, au moins un solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition et de l'eau,
- ainsi qu'une étape de cuisson à température élevée,

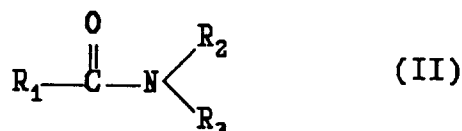
25

ledit procédé étant caractérisé par le fait que le solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition est choisi parmi ceux de type polaire aprotique et de type cétonique, étant entendu que

30

- le solvant de type polaire aprotique répond à la formule (II)

35

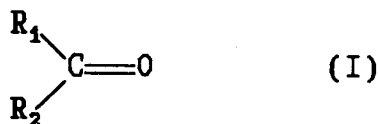


40

dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, et pouvant former un cycle entre eux, le radical R_1 pouvant aussi représenter l'hydrogène et,

- le solvant de type cétonique répond à la formule (I)

45



50

dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{18} , identiques ou différents, pouvant former un cycle entre eux, ou est constitué par un dérivé polycétonique ou une lactone, le solvant de type cétonique, le dérivé polycétonique et la lactone étant choisis parmi ceux dont la solubilité dans l'eau est au moins égale à 5% (P/P), dont le point éclair est supérieur ou égal à 50 °C et dont le point d'ébullition est au moins égal à 100 °C.

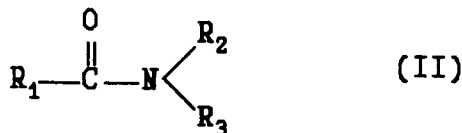
55

2. Bain à base de chrome hexavalent propre à conférer un revêtement protecteur contre la corrosion à un substrat métallique, comportant au moins un métal sous forme de particules, de l'acide chromique et/ou l'un de ses dérivés à titre d'agent oxydant, au moins un solvant hydrosoluble à haut point

d'ébullition et de l'eau, ledit bain qui est destiné à être mis en oeuvre dans le cadre du procédé selon la revendication 1, étant caractérisé par le fait que le solvant hydrosoluble à haut point d'ébullition est choisi parmi ceux de type polaire aprotique et de type cétonique, étant entendu que

- le solvant de type polaire aprotique répond à la formule (II)

5



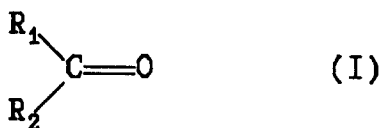
10

dans laquelle les radicaux R₁, R₂ et R₃ représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C₁ à C₁₈, identiques ou différents, et pouvant former un cycle entre eux, le radical R₁ pouvant aussi représenter l'hydrogène et,

15

- le solvant de type cétonique répond à la formule (I)

20



dans laquelle les radicaux R₁ et R₂ représentent des groupes alcoyles linéaires ou ramifiés en C₁ à C₁₈, identiques ou différents, pouvant former un cycle entre eux, ou est constitué par un dérivé polycétonique ou une lactone, le solvant de type cétonique, le dérivé polycétonique ou la lactone étant choisis parmi ceux dont la solubilité dans l'eau est au moins égale à 5% (P/P), dont le point éclair est supérieur ou égal à 50 °C et dont le point d'ébullition est au moins égal à 100 °C.

25

30

3. Forme commerciale pour les constituants du bain selon la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle comprend deux ensembles dont le premier comprend l'acide chromique et/ou ses dérivés sous forme de poudre ou de solution concentrée alors que le deuxième comprend, sous forme de dispersion ou de bouillie éventuellement concentrée, le métal sous forme de particules, le solvant organique hydrosoluble et éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs et un ou plusieurs additifs rhéologiques, le premier et le deuxième ensemble étant disposés respectivement dans un premier et dans un deuxième logement d'un kit.

35

4. Forme commerciale selon la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle comprend un troisième ensemble constitué par une partie ou par la totalité des agents tensio-actifs et des additifs rhéologiques et disposé dans un troisième logement du kit.

40

5. Bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le solvant hydrosoluble du type cétonique et/ou du type polaire aprotique est présent en une quantité telle que le rapport solvant/ion chromate soit compris entre 0,5 et 20.

45

6. Bain selon l'une des revendications 2 et 5, caractérisé par le fait que le solvant hydrosoluble est choisi dans le groupe comprenant la cyclohexanone, l'hexane-dione-2,5, la gammabutyrolactone, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl-pyrrolidone.

50

Claims

1. Process adapted to provide on a metallic substrate a protective coating against corrosion based on hexavalent chromium, without any necessity of a supplementary protection, comprising:

55

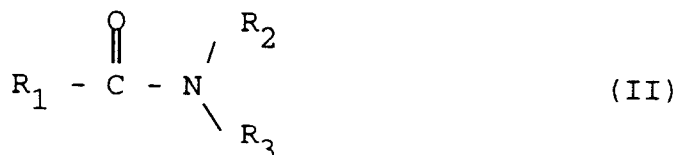
- a step for the preparation of the metallic substrate by degreasing, possibly followed by mechanical or chemical pickling,
- a treatment step by immersion, by spraying or by using a roll with a bath adapted to provide on the metallic substrate the contemplated protective coating, the said bath comprising at least one

metal in the form of particles, chromic acid and/or one of its derivatives as oxydizing agent, at least one hydrosoluble solvent having a high boiling point, and water,

- as well as a curing step at high temperature,

the said process being characterized by the fact that the hydrosoluble solvent having a high boiling point is selected from those of the aprotic polar type and of the ketonic type, it being understood that

- the solvent of the aprotic polar type is represented by the formula (II)



in which the radicals R_1 , R_2 and R_3 represent linear or ramified alkyle groups in C_1 to C_{18} , identical or different from one another and suitable to form a cycle, it being possible that the radical R_1 represents also hydrogen and

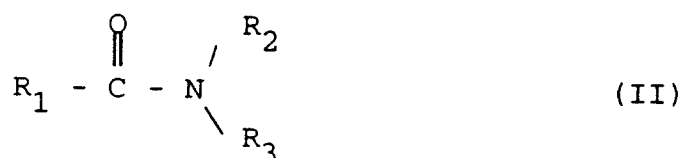
- the solvent of the ketonic type either is represented by the formula (I)



in which the radicals R_1 and R_2 represent linear or ramified alkyle groups in C_1 to C_{18} , identical or different from one another, suitable to form a cycle, or is constituted by a polyketonic derivative or a lactone, the solvent of the ketonic type, the polyketonic derivative and the lactone being selected from those whose solubility in water is at least equal to 5% (W/W) and whose boiling point is at least equal to 100 °C.

2. Bath based on hexavalent chromium adapted to provide a protective coating against corrosion on a metallic substrate, comprising at least a metal in the form of particles, chromic acid and/or one of its derivatives as oxydizing agent, at least one hydrosoluble solvent having a high boiling point and water, the said bath which is intended to be used within the process according to claim 1, being characterized by the fact that the hydrosoluble solvent having a high boiling point is selected from those of the aprotic polar type and of the ketonic type, it being understood that

- the solvent of the aprotic polar type is represented by the formula (II)



in which the radicals R_1 , R_2 and R_3 represent linear or ramified alkyle groups in C_1 to C_{18} , identical or different from one another and suitable to form a cycle, it being possible that the radical R_1 represents also hydrogen and

- the solvent of the ketonic type either is represented by the formula (I)



in which the radicals R_1 and R_2 represent linear or ramified alkyle groups in C_1 to C_{18} , identical or different from one another, adapted to form a cycle, or is consisted by a polyketonic derivative or a lactone, the solvent of the ketonic type, the polyketonic derivative and the lactone being selected from those whose solubility in water is at least equal to 5% (W/W) and whose boiling point is at least equal to 100°C .

5

3. Commercial form of the components of the bath according to claim 2, characterized by the fact that it comprises two groups wherein the first one comprises the chromic acid and/or its derivatives in the form of powder or of concentrated solution while the second group comprises, under the form of a dispersion or of a slurry possibly concentrated, the metal in the form of particles, the hydrosoluble organic solvent and possibly one or several surfactive agents and one or several rheological additives, the said first and second group being located respectively in a first and in a second compartment of a kit.
- 10
4. Commercial form according to claim 3, characterized by the fact that it comprises a third group consisting of a part or of the totality of the surfactive agents and of the rheological additives and being located in a third compartment of the kit.
- 15
5. Bath according to claim 2, characterized by the fact that the hydrosoluble solvent of the ketonic and/or of the aprotic type is present in an amount such that the ratio solvent/chromate ion is comprised between 0.5 and 20.
- 20
6. Bath according to one of claims 2 to 5, characterized by the fact that the hydrosoluble solvent is selected from the group comprising cyclohexanone, hexane-dione-2.5, gammabutyrolactone, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl-pyrrolidone.
- 25

Patentansprüche

1. Verfahren, geeignet um einem Metallsubstrat eine Schutzbeschichtung gegen Korrosion zu vermitteln, auf Basis von hexavalentem Chrom, welche eine Hilfe einer zusätzlichen Schutzschicht nicht benötigt, und welches umfaßt:
- 30
- einen Vorbereitungsschritt des Metallsubstrats durch Entfetten, gegebenenfalls gefolgt von mechanischem oder chemischem Beizen,
 - einen Behandlungsschritt durch Eintauchen, Besprengen oder mit Rollen mittels eines Bades, welches geeignet ist dem Metallsubstrat die gewünschte Schutzbeschichtung zu vermitteln, wobei das Bad mindestens ein teilchenförmiges Metall, Chromsäure und/oder eines seiner Derivate als Oxidationsmittel, mindestens ein wasserlösliches Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt und Wasser umfaßt,
 - sowie einen Erwärmungsschritt bei erhöhter Temperatur,
- 35
- wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß das wasserlösliche Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt ausgewählt wird aus denen des aprotischen polaren Typs und denen des Ketontyps, wobei verstanden wird, daß
- 40
- das Lösungsmittel vom aprotischen polaren Typ der Formel (II) entspricht,

45

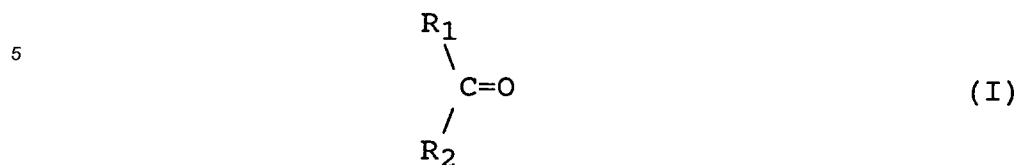


50

worin die Reste R_1 , R_2 und R_3 lineare oder verzweigte C_1 bis C_{18} Alkylgruppen darstellen, die gleich oder unterschiedlich sein und untereinander einen Ring bilden können, wobei der Rest R_1 auch Wasserstoff sein kann, und

55

- das Lösungsmittel vom Ketontyp der Formel (I) entspricht,



10

worin die Reste R_1 und R_2 lineare oder verzweigte C_1 bis C_{18} Alkylgruppen darstellen, die gleich oder unterschiedlich sein und untereinander einen Ring bilden können, oder ein Polyketonderivat oder ein Lacton umfaßt, wobei das Lösungsmittel vom Ketontyp, das Polyketonderivat und das Lacton ausgewählt werden unter denjenigen, bei denen die Wasserlöslichkeit mindestens gleich 5 % (Gew./Gew.) beträgt, der Flammpunkt mehr als oder gleich $50^\circ C$ beträgt, und der Siedepunkt mindestens gleich $100^\circ C$ beträgt.

15

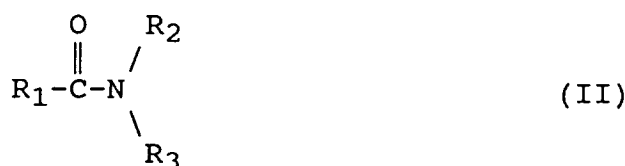
2. Bad auf Basis von hexavalentem Chrom, welches geeignet ist einem Metallsubstrat eine Schutzbeschichtung gegen Korrosion zu vermitteln, mindestens umfassend ein teilchenförmiges Metall, Chromsäure und/oder eines seiner Derivate als Oxidationsmittel, mindestens ein wasserlösliches Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt und Wasser, wobei das Bad zur Verwendung im Rahmen des Verfahrens nach Anspruch 1 bestimmt ist, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt ausgewählt wird aus denen des aprotischen polaren Typs und denen des Ketontyps, wobei verstanden wird, daß

20

25

- das Lösungsmittel vom aprotischen polaren Typ der Formel (II) entspricht,

30

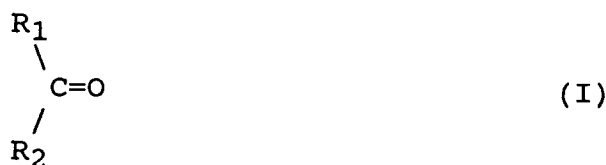


35

worin die Reste R_1 , R_2 und R_3 lineare oder verzweigte C_1 bis C_{18} Alkylgruppen darstellen, die gleich oder unterschiedlich sein und untereinander einen Ring bilden können, wobei der Rest R_1 auch Wasserstoff sein kann, und

- das Lösungsmittel vom Ketontyp der Formel (I) entspricht,

40



45

worin die Reste R_1 und R_2 lineare oder verzweigte C_1 bis C_{18} Alkylgruppen darstellen, die gleich oder unterschiedlich sein und untereinander einen Ring bilden können, oder ein Polyketonderivat oder ein Lacton umfaßt, wobei das Lösungsmittel vom Ketontyp, das Polyketonderivat oder das Lacton ausgewählt werden unter denjenigen, bei denen die Wasserlöslichkeit mindestens gleich 5 % (Gew./Gew.) beträgt, der Flammpunkt mehr als oder gleich $50^\circ C$ beträgt, und der Siedepunkt mindestens gleich $100^\circ C$ beträgt.

50

55

3. Handelsform für die Bestandteile des Bads nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei Einheiten umfaßt, wovon die erste Chromsäure und/oder eines seiner Derivate in Pulverform oder konzentrierter Lösung umfaßt, während die zweite das teilchenförmige Metall als gegebenenfalls konzentrierte Dispersion oder Aufschlämmung, das wasserlösliche organische Lösungsmittel und gegebenenfalls ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel und einen oder mehrere rheologische

EP 0 436 408 B1

Zusatzstoffe umfaßt, wobei die erste und zweite Einheit an einer ersten bzw. zweiten Stelle eines Kits angeordnet sind.

5 4. Handelsform nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine dritte Einheit umfaßt, welche einen Teil oder die Gesamtheit der oberflächenaktiven Mittel und rheologischen Zusatzstoffe umfaßt und in einer dritten Stelle des Kits angeordnet ist.

10 5. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Lösungsmittel vom Ketontyp oder vom polaren aprotischen Typ in einer Menge vorhanden ist, so daß das Verhältnis Lösungsmittel/Chromat-Ion zwischen 0,5 und 20 liegt.

15 6. Bad nach einem der Ansprüche 2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Cyclohexanan, Hexan-2,5-dion, Gammabutyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon.

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1.

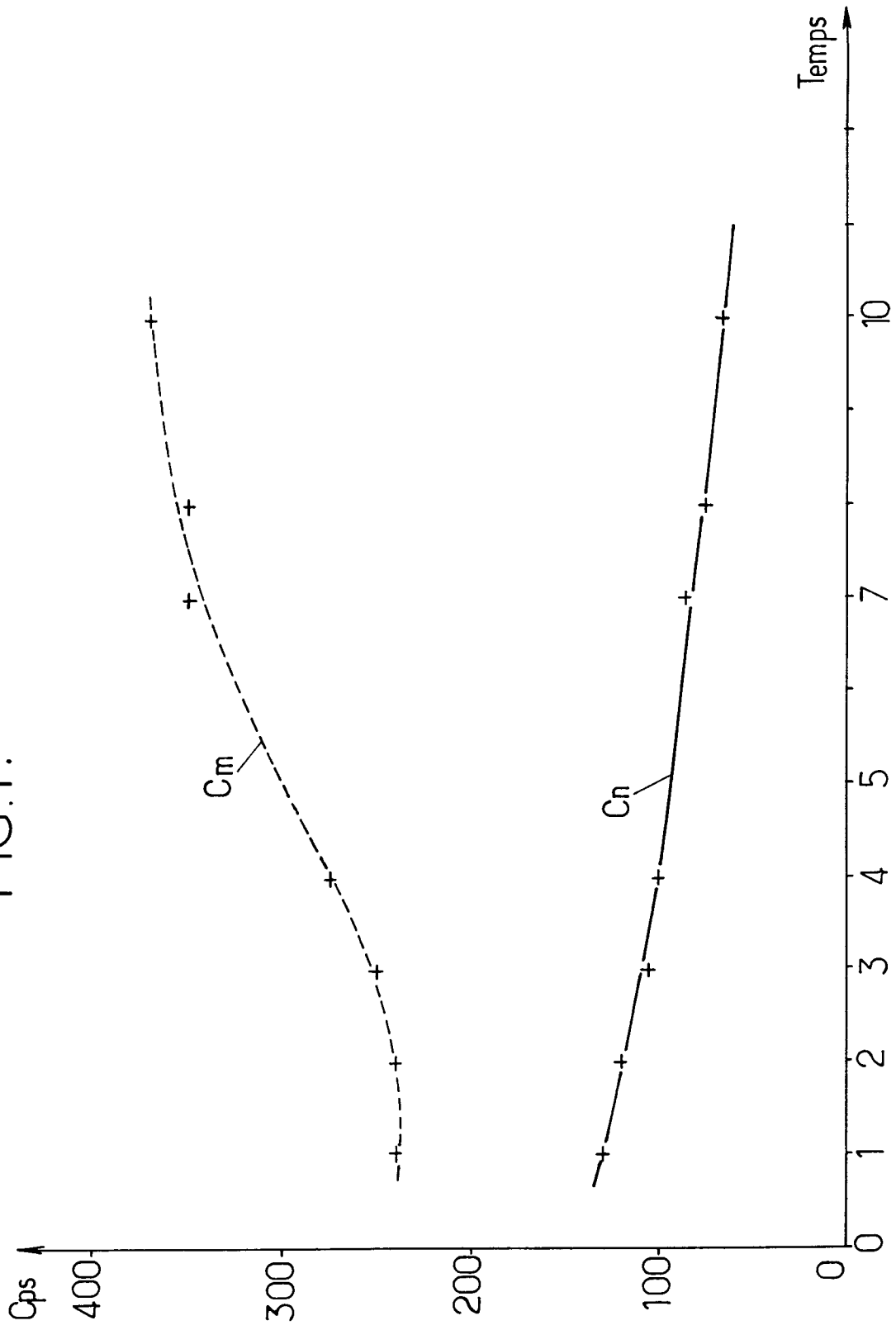


FIG.2.

