



**CONFÉDÉRATION SUISSE**  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 05 D**      **7/16**  
**C 09 D**      **5/08**



**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

**⑫ FASCICULE DU BREVET A5**

**636 284**

⑯1 Numéro de la demande: 2513/80

⑯3 Titulaire(s):  
Ripolin S.A., Paris 1er (FR)

⑯2 Date de dépôt: 31.03.1980

⑯2 Inventeur(s):  
Daniel Guyomard, Lamorlaye (FR)

⑯3 Priorité(s): 29.03.1979 FR 79 07884

⑯4 Mandataire:  
Kirker & Cie SA, Genève

⑯4 Fascicule du brevet  
publié le: 31.05.1983

**⑯5 Procédé d'application d'un revêtement anti-corrosif sur un objet métallique, notamment sur une bouteille de gaz liquéfié.**

⑯7 Sur la surface de l'objet préalablement décapée par  
grenailage, on applique une peinture contenant plus  
de 90 % en poids de zinc pulvérulent, relativement à l'ex-  
trait sec. Après séchage et durcissement de cette peinture,  
on applique sur celle-ci, par voie électrostatique, une rési-  
ne en poudre apte à adhérer au zinc lorsqu'elle polymé-  
rise, et l'on provoque enfin la polymérisation de ladite  
résine.

## REVENDICATIONS

1. Procédé d'application d'un revêtement anticorrosif sur un objet métallique, caractérisé en ce que, sur la surface de l'objet préalablement décapée par grenaillage, on applique une peinture contenant plus de 90% en poids de zinc pulvérulent, relativement à l'extrait sec, en ce que, après séchage et durcissement de cette peinture, on applique sur celle-ci, par voie électrostatique, une résine en poudre apte à adhérer au zinc lorsqu'elle polymérisé, et en ce que l'on provoque enfin la polymérisation de ladite résine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de zinc de ladite peinture ont une dimension comprise entre 1 et 30  $\mu$ .

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite peinture comprend un liant choisi dans le groupe comprenant les résines polyuréthannes, les résines époxydiques et leurs esters, les silicates alcalino-terreux en solution aqueuse et les silicates organiques, notamment le silicate d'éthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite peinture comprend un liant constitué par du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite peinture est appliquée en couche d'une épaisseur de 15 à 40  $\mu$ .

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que les objets métalliques sur lesquels est appliquée ladite peinture sont préalablement portés à une température d'environ 30 à 35°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que, après application de ladite peinture, celle-ci est soumise à l'action d'un jet de vapeur d'eau pendant une durée suffisante pour achever l'hydrolyse du silicate d'éthyle.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite résine est constituée par la combinaison d'une résine époxy et d'un durcisseur.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite résine est constituée par la combinaison d'une résine polyester à fonctions carboxyles libres et d'une résine époxydique, ou de triisocyanurate de glycidyle.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite résine est constituée par une résine acrylique réticulée.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite résine est constituée d'une résine polyester à fonctions hydroxyles libres et d'un durcisseur, notamment du type polyisocyanate bloqué.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la couche de ladite résine a une épaisseur de 40 à 80  $\mu$ .

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que, après application, ladite résine est polymérisée par chauffage à une température de 130 à 240°C.

14. Objet métallique comportant un revêtement anticorrosif appliqué par le procédé selon la revendication 1.

15. Objet métallique selon la revendication 14, constituant une bouteille pour gaz liquéfié.

L'invention concerne l'application d'un revêtement anticorrosif sur un objet métallique, notamment sur une bouteille de gaz liquéfié.

On sait que les objets en alliage ferreux tels que les bouteilles de gaz se corrodent très rapidement au contact de l'atmosphère ambiante, en particulier lorsqu'ils sont exposés aux intempéries.

Pour les protéger, on utilise habituellement un processus comprenant trois phases principales:

- un décapage par grenaillage ou sablage de la surface à traiter;
- une métallisation dite au fil de zinc de la surface décapée;
- l'application d'au moins une couche d'une peinture de protection.

L'opération de grenaillage vise simplement à décaper mécaniquement avec un abrasif la surface de l'objet à protéger, pour éliminer la calamine et les traces de rouille qui peuvent y être présentes et pour rendre rugueuse cette surface, en vue de favoriser l'adhérence au métal des couches de protection.

La métallisation au fil de zinc consiste à projeter du zinc ou un alliage zinc-aluminium en fusion sur la surface à protéger. L'épaisseur de la couche de zinc est habituellement de 40 à 100  $\mu$ .

Cette opération de métallisation est relativement lente et coûteuse, en raison de la nature du métal utilisé, de l'énergie dépensée pour le faire fondre et du temps nécessaire à sa projection. On a donc déjà proposé de lui substituer l'application d'une peinture primaire contenant un pigment inhibiteur de corrosion, mais la résistance à la corrosion d'une surface ainsi protégée est notablement inférieure à celle qu'assure la présence du zinc.

Enfin, le dépôt d'une couche externe de peinture se fait habituellement en deux temps. On commence par appliquer une couche d'apprêt d'une épaisseur de 30 à 40  $\mu$ , dont le rôle essentiel est de colmater les défauts de surface de la couche de zinc, qui est très poreuse. La peinture d'apprêt peut être de diverses natures: peinture glycéroptalique, vinylique, alkydystyrénée, etc., et on peut l'appliquer au pistolet pneumatique ou électrostatique ou par toute autre méthode. On applique ensuite sur cette couche d'apprêt une couche de finition, qui a pour but de donner à l'objet à traiter son aspect définitif. On utilise généralement dans ce but une peinture à base de résine glycéroptalique et de résine aminoplaste, qui est appliquée sous la forme d'une couche d'environ 30  $\mu$  d'épaisseur et qui est ensuite séchée par passage pendant environ 30 min dans un four à une température de l'ordre de 130-140°C.

L'ensemble de ces opérations de la technique connue est donc long et coûteux.

L'invention vise à remédier à ces inconvénients en proposant un procédé d'application d'un revêtement anticorrosif sur des objets métalliques, qui soit plus simple et moins coûteux que les procédés antérieurs et qui assure néanmoins une protection de ces objets au moins aussi bonne que celle obtenue avec les procédés connus.

A cet effet, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que, sur la surface de l'objet préalablement décapée par grenaillage, on applique une peinture contenant plus de 90% en poids de zinc pulvérulent, relativement à l'extrait sec, en ce que, après séchage et durcissement de cette peinture, on applique sur celle-ci, par voie électrostatique, une résine en poudre apte à adhérer au zinc lorsqu'elle polymérisé, et en ce que l'on provoque enfin la polymérisation de ladite résine.

Les particules de zinc de la peinture auront de préférence une dimension comprise entre 1 et 30  $\mu$ , plus généralement entre 1 et 8  $\mu$ .

L'effet protecteur du zinc sur les objets en alliage ferreux, notamment en acier, est bien connu dans la technique et l'on appellera simplement qu'il s'explique par le fait que le zinc, plus électronégatif que le fer, perd des électrons au bénéfice de l'acier, qui se trouve ainsi protégé cathodiquement.

C'est donc par un processus électrochimique que le zinc protège le fer de la corrosion, et les peintures riches en zinc, c'est-à-dire contenant plus de 90% en poids de poussière de zinc par rapport à l'extrait sec, ont un effet protecteur au moins égal à celui du zinc déposé par trempé (galvanisation) ou par projection à l'état fondu (métallisation au fil de zinc).

Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser différents types de liant pour réaliser des peintures riches en zinc. On citera en particulier les résines polyuréthannes, les résines époxydiques et leurs esters, les silicates alcalino-terreux en solution aqueuse et les silicates organiques, notamment le silicate d'éthyle.

Dans une forme de mise en œuvre préférée de l'invention, on utilisera comme liant un silicate d'éthyle partiellement hydrolysé, tel que décrit dans le brevet français N° 71.22807 (numéro de publication 2142674), déposé le 23 juin 1971, par les établissements Van Cauwenbergh.

On appliquera généralement une couche de 15 à 40  $\mu$ , habituellement de 15 à 20  $\mu$ , d'une telle peinture sur les objets préalablement grenaillés. Le séchage de la peinture étant très rapide, en particulier à chaud, on pourra amener les objets à une température de 30-35°C avant de procéder à l'application de la peinture. Dans le but d'achever l'hydrolyse du silicate d'éthyle, on pourra avantageusement soumettre les objets ainsi enduits à un jet de vapeur d'eau.

Les effets d'un tel traitement à la vapeur sont illustrés par des essais effectués par la titulaire sur des éprouvettes en acier recouvertes, après grenaillage, d'une couche de 15  $\mu$  d'épaisseur de la peinture riche en zinc commercialisée par la titulaire sous l'application Ecol-Zinc N° 6 (peinture contenant 92% en poids de zinc pulvérulent, avec un liant de silicate d'éthyle partiellement hydrolysé). Ces éprouvettes sont soumises à différents traitements avant de recevoir une couche de finition, par pistoletage électrostatique, d'une couche de poudre de polyuréthane d'une épaisseur de 60-90  $\mu$  qui est ensuite polymérisée par chauffage à 190°C.

Dans une première série d'essais, avant l'application de la couche de finition, la couche de peinture riche en zinc est séchée pendant 15 min à la température ambiante, puis étuvée.

Dans une seconde série, la couche de peinture est séchée pendant 24 h à la température ambiante, dans une atmosphère humide présentant une hygrométrie relative de 75%, puis étuvée.

Enfin, dans une troisième série d'essais, les éprouvettes revêtues de la peinture riche en zinc sont traitées pendant 3 min à la vapeur d'eau, puis étuvée.

Après 24 h de repos, on colle des pastilles de traction sur la surface du revêtement, puis, après polymérisation de la colle, on découpe la périphérie de la pastille et l'on procède à des essais de traction (appareil Elcometer), pour mettre en évidence l'adhérence de la peinture Ecol-Zinc N° 6 sur l'acier et l'adhérence de la couche de finition sur cette peinture.

La moyenne des résultats des tests de traction sur chaque série d'éprouvettes a été la suivante:

- première série: 10 kg/cm<sup>2</sup>,
- deuxième série: 15 kg/cm<sup>2</sup>,
- troisième série: 3 kg/cm<sup>2</sup>.

Ces essais prouvent donc l'intérêt d'un traitement à la vapeur, après application sur l'objet à protéger d'une peinture riche en zinc, dont le liant est constitué par un silicate d'éthyle partiellement hydrolysé. Pour la dernière série d'essais, on constate d'ailleurs, après arrachage de la pastille de traction, la présence de zinc sur l'éprouvette d'acier et sur l'envers de la pastille décollée, ce qui montre que l'adhérence de la peinture sur l'acier et de la couche de finition sur la peinture est supérieure à 30 kg/cm<sup>2</sup>.

La résine en poudre utilisée pour réaliser la couche externe de protection devra, de préférence, présenter les qualités suivantes:

- une bonne adhérence à la couche de zinc;
- une souplesse satisfaisante, en vue de résister aux chocs;
- une bonne résistance à l'abrasion, afin de se prêter aux opérations de manutention et de transport;
- une bonne résistance au vieillissement, en exposition à l'extérieur.

On peut utiliser dans ce but des résines époxydes constituées par une combinaison de résine époxy (condensat d'épichlorhydrine et de bisphénol A) et d'un durcisseur à base de dicyandiamide accélérée ou substituée, ou d'amines cycliques, polyanhydrides, polyisocyanates, etc. De telles résines ont cependant une résistance médiocre aux intempéries et une forme de mise en œuvre préférée de l'invention utilise des résines polyesters en poudre.

En effet, les essais effectués par la titulaire ont prouvé que les meilleurs résultats sont obtenus avec des revêtements externes en polyuréthane composés d'une résine polyester à fonctions hydroxyles libres et d'un durcisseur du type polyisocyanate bloqué.

Comme résines polyesters saturées, on pourra utiliser des résines résultant de la polycondensation de polyacides aliphatiques ou aromatiques et de polyols di- ou trifonctionnels. Comme exemples de polyacides aliphatiques, on citera l'acide adipique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique. Comme exemples de polyacides aromatiques, on peut citer les acides orthophthalique, isophthalique, téraphthalique, ou leurs esters permettant de faire des transestérifications, ainsi que leurs dérivés halogénés ou hydrogénés. Comme exemples de polyols, on mentionnera l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le néopentylglycol, le triméthyloléthane, le triméthylolhexane, le pentaérythritol, le 1,1-isopropylidènebis-(p-phenylène-oxy)diéthanol ou dipropanol, et, d'une façon générale, les polyols dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 5000, mais de préférence entre 1000 et 3000.

L'indice d'hydroxyle sera de préférence compris entre 30 et 300 et, de préférence, entre 30 et 100.

Ainsi qu'il a été indiqué, pour réticuler ces résines polyesters, on utilise des polyisocyanates bloqués.

Ce type de résine polyesters peut également être utilisé avec d'autres durcisseurs: mélamine éthérifiée (essentiellement hexaméthoxyméthylmélamine) ou des anhydrides d'acides.

On peut ainsi utiliser, avec des résultats satisfaisants, une combinaison de résine polyester à fonctions carboxyles libres, réticulables avec les ponts époxydiques d'une résine époxydique classique résultant de la réaction de l'épichlorhydrine sur le bisphénol A, la résine polyester ayant un indice d'acide compris entre 20 et 150 et, de préférence, entre 30 et 80. Des poudres à base de résine acrylique peuvent également être utilisées pour cet usage.

Après application, la couche de finition sera polymérisée dans une étuve, dans les conditions suivantes:

- température: 130 à 240°C, de préférence 170 à 220°C,
- temps de séjour: 20 à 40 min.

Des résines polyesters carboxylées peuvent également réticulées avec du triisocyanurate de glycidyle (TGIC).

L'épaisseur de la couche externe peut être comprise entre 40 et 80  $\mu$ . On obtient alors des objets de présentation supérieure à celle obtenue par le système classique: métallisation au fil de zinc + système de peinture.

On notera qu'une couche externe de protection réalisée par application d'une résine en poudre seule, directement sur la surface externe préalablement grenaillée de l'objet, et polymérisation de cette résine, est insuffisante pour assurer la protection contre la corrosion d'objets en alliages ferreux exposés aux intempéries. Seule la combinaison d'une couche inférieure d'une peinture riche en zinc (de préférence silicate) et d'une couche externe de résine en poudre polymérisée produit des résultats satisfaisants. En effet, les essais comparatifs effectués par la titulaire sur des bouteilles à gaz en acier comportant un revêtement externe de protection conforme à l'invention (couche inférieure de peinture riche en zinc d'une épaisseur de 20  $\mu$  et couche de finition de polyuréthane de 80  $\mu$  d'épaisseur) et des bouteilles analogues comportant seulement la couche externe de polyuréthane d'une épaisseur de 80  $\mu$  ont prouvé que, après 5 ans d'exposition à l'atmosphère, les premières présentent un revêtement continu ayant conservé son adhérence au métal et une absence totale de corrosion, tandis que les secondes présentent un revêtement écaillé s'effritant par plaques et une surface de métal fortement rouillée.

Enfin, par rapport à la métallisation usuelle au fil de zinc, le procédé conforme à l'invention se révèle beaucoup moins coûteux.

L'invention n'est bien entendu pas limitée à la protection des bouteilles de gaz, mais elle s'applique à tous les objets en acier et, plus généralement, en alliages ferreux, tels que des citernes enterrées, des passerelles métalliques, des charpentes métalliques, des vannes, etc.