CH 686 522 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 686 522 A5

(51) Int. Cl.[6]: C 23 C 022/03

Brevet d'invention délivre 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

(21) Numéro de la demande: 03324/92

(22) Date du dépot: 26.10.1992

(30) Priorité: 30.10.1991 JP A3-310122

(24) Brevet délivré le: 15.04.1996

(45) Fascicule du brevet publiée le: 15.04.1996

(73) Titulaire(s):
GC Corporation, 76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku/Tokyo (JP)

(72) Inventeur(s):
Kojima, Katsunori, Higashiyamato-shi/Tokyo (JP)
Imai, Yohji, Chiba-shi/Chiba-ken (JP)
Sakuma, Tetsuro, Tokorozawa-shi/Saitama-ken (JP)

(74) Mandataire:
Pierre Ardin & Cie Ingénieurs-conseils, Case postale, 1211 Genève 1 (CH)

(54) Agent et procédé pour le traitement des surfaces de métaux.

(57) Agent pour le traitement des surfaces des métaux, caractérisé en ce qu'il contient un monomère polymérisable présentant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique. Par application de cet agent sur les surfaces de métaux nobles, on obtient une force d'adhérence bien plus durable et accrue.

Description

La présente invention concerne un agent pour le traitement des surfaces de métaux et un procédé de traitement de la surface d'un métal. Elle se rapporte à la liaison de métaux entre eux et, plus particulièrement, à un agent et à un procédé de prétraitement des surfaces des métaux à lier entre eux, dans le cas où la liaison de ces métaux s'effectue au moyen d'adhésifs polymères.

Comparativement à la liaison mutuelle de métaux de base tels que cobalt, chrome, nickel, titane, fer et cuivre, ainsi que de leurs alliages, il est beaucoup plus difficile de lier entre eux des métaux nobles chimiquement stables, tels que l'or, le platine et le palladium, ainsi que des alliages de métaux nobles renfermant ceux-ci comme principaux constituants; il n'y a, en fait, aucune technique, ou qu'une technique très limitée, permettant de satisfaire une telle demande.

Dans le but d'améliorer l'adhérence des métaux nobles, des techniques telles que l'application de primaires, le sablage de leurs surfaces par des moyens physiques, l'étamage et l'oxydation, ont été proposées jusqu'à présent. Parmi ces techniques, l'application de primaires est la plus simple. Des primaires types comprennent des monomères contenant le 6-(4-vinyl-benzyl-n-propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithion (VBATDT), comme spécifié dans la demande de brevet japonais publiée No 64-83 254, ainsi que l'acide thiophosphorique, comme mentionné dans la demande de brevet japonais publiée No 1-138 282.

Un certain nombre de techniques mentionnées précédemment s'avèrent efficaces dans les conditions à sec, mais présentent l'inconvénient d'être médiocres en ce qui concerne la résistance à l'eau et la durabilité. Par ailleurs, l'application de primaires est jugée préférable, du fait qu'elle est exempte de tels inconvénients.

Des inconvénients se présentent toutefois lorsqu'on utilise le VBATDT comme primaire, du fait qu'il existe une certaine limitation selon les métaux qui doivent être liés entre eux, et selon les catalyseurs utilisés pour le durcissement de l'agent de liaison. Il est admis que la méthode faisant appel à l'utilisation d'un monomère contenant un groupe acide thiophosphorique est d'une certaine efficacité, mais présente toutefois des problèmes de stockage et de manipulation, en raison de l'instabilité du produit.

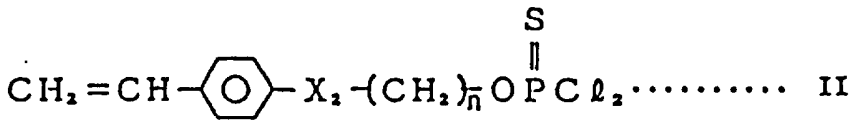
L'invention a, en conséquence, principalement pour but de disposer d'un prétraitement ou d'un agent primaire pouvant être utilisé avec tout métal et avec tout catalyseur pour le durcissement d'adhésifs, sans qu'il ne se pose un quelconque problème de stockage et de manipulation.

Conformément à l'invention, le problème relatif à l'utilisation d'un monomère contenant un groupe acide thiophosphorique peut être résolu lorsqu'on utilise un monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique qui est le précurseur de celui-ci.

L'invention est caractérisée à cet effet par un agent pour le traitement des surfaces de métaux comprenant un monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique dissous dans un solvant organique en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids.

Ledit monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique peut être représenté par la formule générale suivante (I) ou (II):

$$CH_2=\overset{\overset{R_1}{|}}{C}-X_1-(CH_2)_n-O\overset{\overset{S}{\|}}{P}Cl_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad \mathrm{I}$$



où

X_1 : $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-$

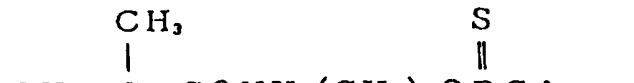
R_1 : H, CH_3

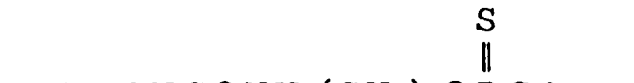
X_2 : $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-$, $-CH_2-$, $-O-$

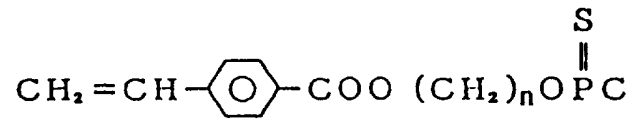
n est un nombre entier compris entre 1 et 16

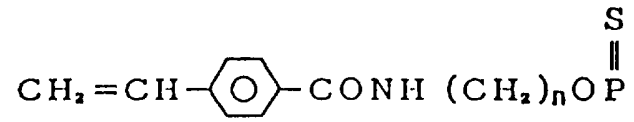
L'invention concerne également un procédé de traitement de la surface d'un métal et est caractérisée en ce qu'on applique sur la surface du métal, un agent comprenant un monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique dissous dans un solvant organique en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids.

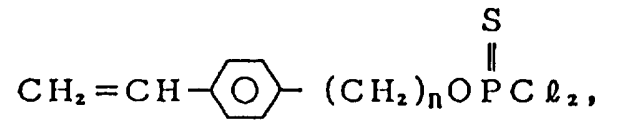
On indique ci-après des exemples préférés du monomère selon l'invention.

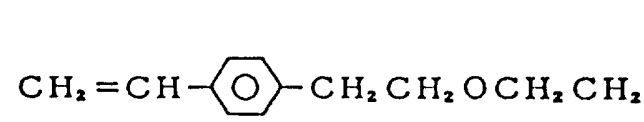


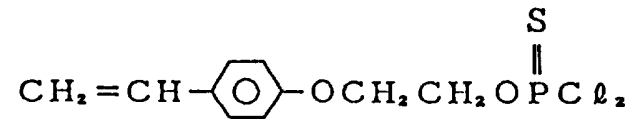












Le monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique peut être dissous dans un solvant organique à une concentration de 0,001 à 10% en poids. Dans ce but, on utilise de préférence les produits suivants: acétone, méthyl éthyl cétone, tétrahydrofuranne, dioxanne, acétate d'éthyle, méthyl méthacrylate, chloroforme, benzène, toluène ou des mélanges de ces produits.

Le monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique peut être utilisé tel quel. Si on le désire, il peut être utilisé sous la forme d'une composition qui est obtenue en le dissolvant dans le solvant organique, ceci étant suivi d'une addition d'eau et d'une amine tertiaire, respectivement à raison de 2 équivalents molaires par monomère. L'amine tertiaire utilisée dans ce but peut être, par exemple, la triéthylamine, la tripopylamine, la tributylamine et la pyridine.

La concentration du monomère polymérisable selon l'invention dans le solvant organique peut se situer dans une plage comprise entre 0,001 et 10% en poids, de préférence entre 0,01 et 5% en poids, bien que celle-ci puisse varier en fonction de la manière dont on traite les métaux. Plus spécifiquement, une solution ayant une faible concentration, de l'ordre d'environ 0,01 à 0,3% en poids peut être appliquée sur les surfaces des métaux ou, en variante, les métaux peuvent être immergés dans cette solution. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation pour la liaison directe. Dans le cas où l'on utilise des solutions de concentrations plus élevées, des parties en excès de celles-ci doivent être éliminées en essuyant ou en lavant, après application sur les métaux.

Indépendamment du fait que les solutions de traitement sont d'une concentration faible ou élevée, il est généralement préférable d'effectuer un lavage de manière à améliorer l'adhérence entre les métaux. Comme solvant de lavage préférés, on pourra utiliser, par exemple, des solvants organiques tels que méthanol, éthanol, isopropanol, acétone, méthyl éthyl cétone, tétrahydrofuranne, chloroforme, chlorure de méthylène, acétate d'éthyle et méthyl méthacrylate ou des mélanges de ces solvants.

Un adhésif du type à durcissement par polymérisation contenant un monomère polymérisable présentant une double liaison et un initiateur de polymérisation comme constituants est ensuite appliqué sur la surface ainsi prétraitée du métal. Comme exemples de monomère, on mentionne le méthyl méthacrylate, le 2-hydroxyéthyl méthacrylate, le triéthylène glycol méthacrylate et le 2,2-bis[4-(3-méthacryloyloxy-2-hydroxypropoxy) phényl]propane (BIS-GMA). Comme initiateur de polymérisation pouvant être utilisé, on mentionne, uniquement à titre d'exemple, l'acide 5-butyl-barbiturique ou l'acide l-cyclohexyl-5-éthylbarbiturique/chlorure de cuivre. Les métaux pour lesquels s'applique la présente invention peut être, par exemple, des métaux nobles et des métaux de base tels que l'or, le platine, l'argent, le palladium, le titane, le fer, l'étain, le zinc et le cuivre, ainsi que leurs alliages.

L'invention sera maintenant décrite plus spécifiquement, mais sans aucun caractère exclusif, en référence aux exemples ci-après.

Exemple 1

On utilise comme éprouvettes, des colonnes de métaux de 6 à 10 mm de diamètre et de 3 à 6,5 mm de hauteur. Celles-ci sont polies avec un papier de polissage au carbure de silicium, ce polissage étant parachevé au moyen du produit Imperial Lapping Felm 4000.

On réalise ensuite la synthèse dichlorure d'acide 10-méthacryloyloxydécyl thiophosphorique que l'on dissout dans l'acétone à une concentration de 5%. Cette solution est utilisée: (A) telle qu'elle, (B) avec de l'eau et de la triéthylamine, respectivement à un équivalent molaire et, (C) avec de l'eau et de la triéthylamine respectivement à deux équivalents molaires. On dispose ainsi des solutions de traitement (A), (B) et (C). La solution de traitement est appliquée au pinceau sur la surface de chaque éprouvette que l'on laisse ensuite sécher à l'air pendant 10 minutes. L'éprouvette est ensuite immergée dans l'acétone pendant une durée allant de 30 minutes à 19 heures, puis retirée, lavée à l'acétone et séchée à l'air en vue de préparer l'échantillon à lier.

Pour l'essai de liaison, on utilise une série de deux échantillons du même métal. Une bande de cellophane présentant un trou de 5 mm de diamètre est appliquée sur la surface d'un échantillon, en vue de mesurer le recouvrement. Une pâte composée de polyméthyl méthacrylate contenant 10% d'oxyde partiel de tributylboranne (TBBO) est appliquée sur la bande à laquelle l'autre échantillon traité en surface est lié sous pression. Les échantillons ainsi liés sont exposés à l'air à 37°C pendant une journée, puis laissés dans l'eau à 37°C et soumis à un essai impliquant un cycle de chauffage appliqué 2000 fois, essai au cours duquel les échantillons sont immergés dans l'eau, alternativement à 4°C et à 60°C pendant 1 minute. Ils sont ensuite soumis à un essai de traction effectué à une vitesse de 2 mm/min. Pour l'évaluation, on prend les moyennes des résultats de cinq mesures.

Le tableau 1 ci-après indique les résultats d'essais obtenus avec 9 métaux.

Tableau 1
Résistance à la traction des métaux liés après enduction par une solution de traitement à 5% suivie d'immersion dans l'acétone (MPA).

Métal	Temps d'immersion dans l'acétone après enduction par des solutions de traitement (A, B, C)								
	0,5 h	1,0 h		3,0 h			19,0 h		
	B	B	C	A	B	C	A	B	C
Alliage Au	26,7	28,3	18,8	24,4	26,3	26,5	13,4	31,9	41,2
Alliage Au/Ag/Pd	38,9	32,7	37,0	43,0	24,7	32,1	40,9	23,8	45,3
Alliage Ag	24,7	32,9	37,1	44,3	38,7	37,8	40,7	38,5	45,2
Alliage Ni/cr	34,3	48,6	51,2	29,5	49,1	46,7	39,4	48,6	46,2
Alliage Co/Cr	30,5	35,5	46,7	37,3	38,8	39,8	51,3	41,2	50,4
Pt	11,8	21,3	28,6	27,4	33,3	41,3	25,5	49,3	53,5
Pd	4,0	29,7	25,4	44,3	35,1	41,8	42,0	44,0	50,3
Ag	36,1	44,5	28,7	44,1	39,1	34,6	19,5	31,5	42,4
Au	5,6	9,0	4,8	9,6	6,2	17,7	3,2	4,5	9,6

Les solutions de traitement (A), (B) et (C) sont toutes efficaces; toutefois, lorsqu'elles sont utilisées à une concentration de 5%, il n'est pas recommandé de les laisser reposer à l'air après enduction; en d'autres termes, il est préférable que les solutions en excès soient éliminées par immersion dans l'acétone ou analogue.

Exemple 2

Le mode opératoire de l'exemple 1 est appliqué, à l'exception qu'on utilise une solution à 0,02% de la solution de traitement (C) dans l'acétone et que les échantillons sont immergés dans l'acétone pendant 19 heures ou abandonnés à l'air pendant 19 heures après enduction. Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Tableau 2
Force d'adhérence en traction (en MPa) entre les échantillons immergés dans l'acétone ou abandonnés à l'air pendant 19 heures, 10 minutes après enduction par une solution à 0,02% de solution de traitement (C) dans l'acétone.

Métal	Immersion dans l'acétone	Exposition à l'air
Alliage Au	42,3	23,2
Alliage Au/Ag/Pd	49,8	43,3
Alliage Ag	46,6	39,3
Alliage Ni/Cr	44,1	30,1
Alliage Co/Cr	58,9	50,2
Pt	47,1	43,3
Pd	50,3	42,2
Ag	52,3	49,4
Au	18,7	22,0

A une faible concentration de 0,02%, il apparaît qu'une force d'adhérence importante est obtenue après repos suivi d'enduction, sans recourir à une immersion dans l'acétone. Cependant, il est préférable que les métaux soient immergés dans un solvant organique. Il y aura lieu de déterminer, selon l'emploi que l'on envisage, si les métaux doivent être immergés, ou non, dans un solvant organique.

Exemple comparatif 1

Le mode opératoire de l'exemple 1 est appliqué, à l'exeption que les érpouvettes ne sont pas soumises à un traitement de surface. Les résultats sont indiqués au tableau 3.

Tableau 3
Force d'adhérence en traction (en MPa) entre les métaux

Métal	Exemple comparatif 1 (sans aucun traitement)	Exemple comparatif 2 (traitement au 4 META)
Alliage Au	12,0	15,1
Alliage Au/Ag/Pd	5,5	19,5
Alliage Ag	16,2	3,1
Alliage Ni/Cr	0	45,2
Alliage Co/Cr	3,3	39,4
Pt	0	10,2
Pd	0	7,7
Ag	0	6,4
Au	0	3,4

Exemple comparatif 2

Le mode opératoire de l'exemple I est appliqué, à l'exception que l'anhydride 4-métacryloyloxyéthoxycarbonyl-phtalique (4-META), considéré comme efficace pour la liaison des métaux entre eux, est utilisé à la place des solutions de traitement de surface utilisés selon l'invention. Les résultats sont indiqués au tableau 3.

Exemple 3

Le mode opératoire de l'exemple I est appliqué, à l'exception que deux métaux sont liés à une tige acrylique sur un recouvrement de 3 mm de diamètre, avec utilisation d'une solution à 1% de la solution de traitement (C) et immersion dans l'acétone pendant 19 heures. Les résultats sont indiqués au tableau 4. Comme spécifié sur ce tableau, on a utilisé comme initiateurs de polymérisation le TBBO, le peroxyde de benzoyle/p-tolyldiéthanolamine (BPO/TDEA) et l'acide l-cyclohexyl-5-éthylbarbiturique/chlorure de cuivre.

Tableau 4
Force d'adhérence en traction (en MPa) entre les métaux et des tiges acryliques

Métal	TBBO	BPO/TDEA	Acide barbiturique
Alliage Au	23,1	21,3	28,7
Alliage Au/Ag/Pd	22,7	18,6	21,5

Le présent procédé est efficace pour tout métal et convient en particulier pour la liaison de métaux nobles entre eux, lesquels sont liés avec difficulté lorsqu'on a recours aux méthodes conventionnelles. Ainsi, sans avoir à recourir à des processus compliqués tels que des traitements par étamage et oxydation on obtient une force d'adhérence bien plus durable et accrue grâce à un procédé ne demandant qu'une simple enduction.

Les problèmes rencontrés avec le monomère contenant un groupe acide thiophosphorique sont liés au fait qu'il ne peut être obtenu sous forme pure et qu'il précipite lorsqu'il est conservé en solution. Au contraire, le dichlorure d'acide thiophosphorique selon l'invention peut être isolé sous une forme pure et conservé tel quel, ce qui signifie qu'il peut être utilisé sous forme de solution ou de composition, suivant le type de métal qui se présente.

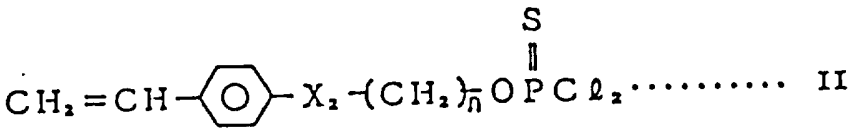
Revendications

1. Agent pour le traitement des surfaces de métaux, caractérisé en ce qu'il comprend un monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique dissous dans un solvant organique en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids.

2. Agent selon la revendications 1, caractérisé en ce qu'il contient de l'eau et une amine tertiaire, respectivement en une quantité de 2 équivalents molaires, ou moins, par rapport audit monomère polymérisable.

3. Agent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique est représenté par la formule générale suivante (I) ou (II):

$$CH_2=\overset{\overset{R_1}{|}}{C}-X_1-(CH_2)_n-O\overset{\overset{S}{\|}}{P}Cl_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad \mathrm{I}$$



où

X_1 : $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-$

R_1 : H, CH_3

X_2 : $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-$, $-CH_2-$, $-O-$

n est un nombre entier compris entre 1 et 16

4. Procédé de traitement de la surface d'un métal, caractérisé en ce qu'on applique sur la surface du métal, un agent comprenant un monomère polymérisable contenant un groupe dichlorure d'acide thiophosphorique dissous dans un solvant organique en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit agent contient de l'eau et une amine tertiaire, respectivement en une quantité de 2 équivalents molaires, ou moins, par rapport audit monomère polymérisable.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on élimine l'excès d'agent, s'il en présente.