



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 059 136**  
**B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
**18.09.85**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **B 05 D 7/14, B 05 D 1/38**

(21) Numéro de dépôt : **82400214.1**

(22) Date de dépôt : **05.02.82**

(54) Procédé pour l'enduction de substrats métalliques à l'aide de matières plastiques et complexes métal-plastique ainsi obtenus.

(30) Priorité : **23.02.81 FR 8103528**

(43) Date de publication de la demande :  
**01.09.82 Bulletin 82/35**

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
**18.09.85 Bulletin 85/38**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE CH DE GB IT LI NL SE**

(56) Documents cités :  
CH-A- 399 260  
FR-A- 1 601 194  
FR-A- 1 601 195  
FR-A- 1 602 751  
FR-A- 2 075 916  
FR-A- 2 203 859  
GB-A- 2 019 252  
GB-A- 2 050 867  
US-A- 3 593 848

(73) Titulaire : **ATO CHIMIE**  
La Défense 5 12/16 Allée des Vosges  
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Kabalo, Simon Ralph**  
2, rue Saint Thomas  
F-27000 Evreux (FR)  
Inventeur : **Marchese, Franco**  
21, Viale Zara  
I-20159 Milan (IT)

(74) Mandataire : **Phélib, Bruno et al**  
c/o Cabinet Harlé & Phélib 21, rue de la Rochefoucauld  
F-75009 Paris (FR)

**EP 0 059 136 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 concerne le domaine de l'enduction de substrats métalliques. Elle a plus particulièrement pour objet un procédé pour l'enduction de substrats métalliques à l'aide de matières plastiques permettant de réaliser des complexes multi-couches métal-plastique. Elle a également pour objet les produits obtenus par un tel procédé.

5 A des fins décoratives ou de protection contre la corrosion, l'industrie a été amenée à réaliser des complexes multicouches métal-plastique. Les procédés employés consistaient dans le collage d'une feuille plastique sur un feuillard approvisionné en continu à partir d'une bobine, ou dans le laminage à chaud, sur calandre ou laminoir, d'une tôle préalablement traitée par l'application d'un primaire d'adhérence.

10 Les métaux constituant la tôle étaient en général l'acier ou l'acier galvanisé ou encore l'aluminium ou un alliage à base d'aluminium.

Les plastiques employés étaient principalement le polychlorure de vinyle, et dans une moindre mesure, le polyéthylène.

La présente invention est relative à l'application sur un substrat métallique d'une ou plusieurs couches de matières plastiques, la couche externe étant toujours polyamidique.

15 L'objet de la présente invention est d'une part de fournir un procédé plus économique que les procédés connus qui partent de films réalisés au préalable, et d'autre part, de fournir un procédé applicable aux polyamides.

Ces polyamides sont en effet particulièrement intéressants par leurs résistances à la température, à 20 l'abrasion, aux agents chimiques, qui sont meilleures que celles des plastiques employés jusqu'ici, tels que le PVC et fournissent une protection totale contre la corrosion au substrat métallique de base.

Le brevet FR-A-2 075 916 décrit un procédé pour l'enduction de substrat métallique, plus spécialement pour le revêtement intérieur des parois en aluminium de tonnelets destinés à contenir de la bière.

Après application d'un primaire, on dépose une poudre de polyamide par voie électrostatique, la couche 25 externe de polyamide est ensuite fondue. La couche de polyamide obtenue présente une épaisseur de 125 à 175 microns. Le brevet FR-A-2 075 916 ne propose pas un procédé continu d'enduction permettant d'aboutir en une seule passe à un revêtement externe de polyamide de faible épaisseur, en raison du fait qu'il est limité à la mise en œuvre d'une technique d'application par voie électrostatique de la poudre de polyamide.

30 L'invention a pour objet un procédé permettant notamment de revêtir en continu des substrats métalliques présentés en bandes, grâce à l'utilisation d'une dispersion de poudre de polyamide dans une phase liquide organique, cette poudre ayant une taille de particules déterminée.

L'invention a pour objet un procédé pour l'enduction d'un substrat métallique, notamment pour réaliser un revêtement anti-corrosion, selon lequel on applique sur ledit substrat une couche primaire et 35 au moins une couche de matière plastique, la couche primaire contenant une résine choisie parmi les résines époxyphénoliques, les mélanges de résines époxy et de résines phénoliques et les combinaisons desdites résines et mélange de résines, tandis que la dernière couche de matière plastique est une couche de polyamide, après quoi on chauffe l'ensemble jusqu'à fusion de la couche externe de polyamide, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on applique en continu ladite couche de polyamide 40 sous forme de suspension, dans une phase liquide organique, de poudre de polyamide dont la taille de particules est inférieure à 40 microns, l'épaisseur de la couche externe de polyamide étant comprise entre 20 et 50 microns, le procédé étant réalisé en continu et en une seule passe.

Les caractéristiques avantageuses de l'invention sont obtenues par la combinaison du choix du primaire et de la couche externe de matière plastique, laquelle est appliquée sous forme d'une 45 suspension de polyamide.

L'invention comporte l'application sur le substrat d'un primaire organique d'accrochage, susceptible d'une modification de structure par la chaleur.

En effet, il est indispensable que le substrat métallique destiné à être recouvert de suspension de polyamide soit préalablement enduit d'un primaire, parce que, entre autres fonctions, celui-ci assure la 50 liaison entre le métal et le revêtement de polyamide, du fait de la très bonne adhésivité qu'il possède à la fois vis-à-vis des métaux et des polyamides.

Le primaire renforce la protection du métal apportée par le revêtement polyamidique tout d'abord en empêchant le cheminement entre métal et polyamide des gaz tels que l'oxygène, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, et ensuite, en venant superposer sa propre action de protection à celle du polyamide.

55 Les causes de corrosion sont multiples et différentes suivant l'application de l'article métallique enduit ; on peut par exemple citer, entre autres :

— l'eau bouillante et les détergents dans le cas des machines à laver le linge ou la vaisselle,

— des agents chimiques divers si les tôles servent à construire des cuves de stockage de ces produits,

60 — les intempéries si les objets revêtus sont utilisés au dehors.

La présence du primaire est encore plus indispensable lorsque la tôle à revêtir n'a pas subi de traitement de préparation.

Selon la présente invention, le primaire contient une résine époxy en une quantité comprise entre 1 et 20 % du poids total du primaire, associée à une résine phénolique en une quantité comprise entre 1 et 20 % du poids total du primaire, ou une résine époxy-phénolique en une quantité comprise entre 1 % et 20 % du poids total du primaire ou un mélange des résines ci-dessus dans les mêmes proportions pondérales par rapport au primaire que celles sus-mentionnées.

5 Selon l'invention, l'action anti-corrosion procurée par le primaire peut être renforcée en ajoutant au primaire des composés chimiques inhibiteurs de corrosion tels que le phosphate de zinc, le tétrahydroxychromate de zinc, le chromate de strontium, ces sels pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

10 Dans une forme préférée de réalisation, la composition du primaire selon l'invention comprend un ou plusieurs des composés appartenant aux

— polyesters linéaires thermoplastiques de PF compris entre 100 et 150 °C, solubles dans le mélange de solvants utilisés, dont la teneur est comprise de préférence entre 10 et 25 % du poids total du primaire,

15 — isocyanates aliphatiques ou aromatiques bloqués et libérables à partir d'une température de 120 °C et dont la teneur est comprise entre 1 à 6 % du poids total du primaire,

— un sel minéral inhibiteur de corrosion appartenant au groupe constitué par le phosphate de zinc, le tétrahydroxychromate de zinc, le chromate de strontium, utilisés seuls ou en mélange, la teneur totale étant comprise entre 0,5 et 15 % du poids du primaire.

20 La préparation de ces primaires s'effectue sans difficultés dans les appareils de mélange habituels, par exemple ceux pour peintures ; il est recommandé d'utiliser des agitateurs disperseurs munis de turbines à dents périphériques particulièrement adaptés aux dispersions et aux empâtements ; il est bon d'empâter préalablement les additifs solides (silice, sels minéraux) ou insolubles dans une petite partie des solvants et d'ajouter la pâte obtenue au reste de la composition.

25 Ces techniques de formulation sont à la portée de l'homme de l'art et n'ont donc pas besoin d'être décrites plus en détail.

Selon l'invention, la deuxième étape du procédé d'enduction consiste à revêtir le primaire d'une suspension d'une poudre fine thermoplastique à base de polyamide, présentée dans un solvant ou mélange de solvants organiques.

30 Après l'enduction du substrat métallique à l'aide du primaire, il est en général plus avantageux de sécher celui-ci avant d'appliquer la suspension de polyamide. Cette étape n'est toutefois pas indispensable dans la mesure où l'étape finale de chauffage de l'ensemble du revêtement peut permettre un accrochage convenable du primaire sur le substrat. L'étape de chauffage finale provoque la fusion des particules de polyamide et forme sur le substrat une couche continue et lisse. Il s'agit dans la couche de polyamide d'une transformation purement physique réalisée sous l'effet de l'élévation de température, 35 par exemple dans un four de traitement thermique. Cette caractéristique est avantageuse et constitue une différence importante avec les procédés de la technique antérieure dans lesquels le traitement thermique avait pour but d'opérer une transformation chimique assimilable à une réticulation dans la couche de matière plastique finale.

Au contraire, dans l'invention, la couche terminale ou couche de finition est obtenue par évaporation 40 de la phase liquide dans laquelle se trouvent suspendues les particules de polyamide et par fusion desdites particules pour former la couche définitive.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la taille des grains de la poudre de polyamide correspond à une granulométrie spécifique, se situant dans une gamme inférieure à 40 µ et de préférence comprise entre 10 à 40 µ, particulièrement entre 10 et 30 µ.

45 Les poudres mises en suspension sont des poudres de polyamides, c'est-à-dire de résines de haut poids moléculaire obtenues à partir de lactames ou d'aminoacides dont la chaîne hydrocarbonée possède un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 20 comme, par exemple, le caprolactame, l'oenantholactame, le dodécalactame, l'undécanolactame, le dodécanolactame, l'acide 11 amino-undécanoïque, l'acide 12 amino-dodécanoïque.

50 Le polyamide peut également être un produit de condensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine comme, par exemple, les polyamides 6,6, 6,9, 6,10, 6,12, 9,6, produits de condensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide 1,12 dodécanedioïque et de la nonaméthylène diamine avec l'acide adipique.

Bien entendu, les poudres peuvent être constituées de copolyamides résultant de la polymérisation 55 des divers monomères cités ci-dessus.

Conviennent particulièrement bien pour la mise en œuvre du procédé les poudres de :

Polyamide 6, obtenues par polymérisation de l'-caprolactame

Polyamide 11, obtenues par polycondensation de l'acide 11 amino-undécanoïque

60 Polyamide 12, obtenues par polycondensation de l'acide 12 amino-dodécanoïque ou du dodécano-lactame

ou des copolyamides obtenus par la polymérisation de deux ou de trois des monomères cités ci-dessus.

Des copolyamides intéressants résultent de la polycondensation de l'-caprolactame, de l'acide amino-undécanoïque et/ou du lauryl lactame.

Plus le poids moléculaire des polyamides constitutifs des poudres est élevé et meilleures sont leur 65 résistance au vieillissement et leurs propriétés mécaniques. Par contre, leur viscosité de fusion est

## 0 059 136

d'autant plus élevée, ce qui nuit à leur étalement sur le substrat lors de la fusion ; selon la présente invention la suspension peut contenir des adjuvants favorisant l'étalement du polyamide fondu malgré une viscosité de fusion élevée. Inversement, plus le poids moléculaire est faible et plus le revêtement sera fluide à l'état fondu au détriment de ses propriétés mécaniques, de son vieillissement et de sa résistance aux intempéries.

En général, la viscosité inhérente (mesurée à 20 °C pour une solution de 0,5 g dans 100 ml de métacrésol) des poudres de polyamides, reflet de leur masse moléculaire, est comprise entre les valeurs 0,75 et 1,40 ; la nature du polyamide et l'application finale du substrat revêtu sont les facteurs déterminants pour choisir la valeur la plus favorable.

Les poudres de polyamides utilisées selon l'invention peuvent être obtenues par toutes sortes de techniques connues de l'homme de l'art, par exemple par broyage de granulés de polyamides préalablement refroidis par de l'azote liquide, ou dissolution de ces granulés dans des solvants à chaud et précipitation par refroidissement, entre autres.

Les procédés par polymérisation anionique du ou des monomères dans des solvants, dans lesquels les polymères se séparent sous forme de poudres du milieu réactionnel dans lequel ils sont devenus insolubles, sont recommandés et, plus particulièrement, ceux décrits dans les brevets FR-1 601 194, 1 601 195 et 1 602 751 ; en effet, les particules constituant la poudre sont de petites sphères particulièrement aptes à donner de bonnes suspensions et des revêtements réguliers après fusion sur la tôle.

La phase liquide organique, contenant la poudre de polyamide en suspension, comprend un solvant ou mélange de solvants choisis parmi les alcools, les esters, les hydrocarbures aromatiques, et les cétones.

Des exemples spécifiques de tels solvants sont l'alcool benzylique, la N-méthyl pyrrolidone, l'acétate d'éthylglycol, l'acétate de dibutylglycol ou les mélanges de solvants mis sur le marché sous la dénomination Solvesso 100 et 150.

La suspension à base de poudre de polyamide peut contenir divers additifs favorisant la mise en suspension, tels que la silice expansée (par exemple le produit connu sous le nom Aerosil) ou modifiant la tension superficielle, comme cela est connu par l'homme de l'art dans le domaine des peintures et vernis.

Ces poudres peuvent être à l'état naturel et, par suite, engendrer des revêtements incolores, ou pigmentés, le ou les pigments pouvant être introduits dans la suspension grâce à une résine de coupure ainsi qu'il est connu de l'homme de l'art en vue de la formulation des compositions pigmentées.

Selon l'invention, il est possible d'enduire les substrats métalliques les plus variés, en particulier des tôles d'acier galvanisé, d'aluminium ou d'alliages à base d'aluminium. Il va sans dire que l'enduction peut se faire sur l'une ou les deux faces d'une telle tôle. Le procédé est applicable avec le plus d'avantages à des feuillards métalliques d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm environ. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche externe polyamidique de finition est comprise entre 20 et 50 µ environ.

Le procédé de l'invention sera maintenant illustré sans être aucunement limité par les exemples et la description ci-après, faites en référence aux dessins annexés sur lesquels :

Figure 1 illustre schématiquement un procédé d'enduction en continu d'un feuillard métallique.

Figure 2 représente une variante d'exécution de l'opération d'enduction primaire.

En se référant à la figure 1, on voit à la gauche de la figure le poste de déroulement du feuillard. Il comprend une bobine 1 et un accumulateur la permettant d'amortir les variations de longueur et de tension consécutives aux changements de bobines.

La référence 2 désigne schématiquement une installation de traitement de surface qui comprend en réalité plusieurs postes à savoir :

- 45 — dégraissage grossier
- brossage
- dégraissage fin
- rinçage à chaud
- phosphatation
- 50 — chromatation
- rinçage à froid
- rinçage chromique

Ces postes consistent en des bacs différents où circule le feuillard.

Le feuillard passe ensuite dans un poste 3 d'enduction de primaire. Dans l'exemple schématiquement représenté à la figure 1, le poste 3 comprend un duo de cylindres travaillant d'après la technique connue dite « reverse roll ». Une variante d'exécution de cette étape d'enduction de primaire est représentée à la figure 2. Celle-ci représente schématiquement une enduction par la technique dite de rotogravure. Dans ce cas la solution à appliquer est contenue dans un bac 10 et déposée sur le feuillard par un duo de cylindres 11, 12.

Il va sans dire que pour enduire les deux faces du feuillard il faut prévoir un autre poste d'enduction du même type.

En général une épaisseur finale de 6 à 7 microns est considérée comme suffisante pour le primaire.

En se référant de nouveau à la figure 1 on a désigné par la référence générale 4 un four de séchage et de réticulation du primaire déposé au poste 3. La température à atteindre dans le four 4 dépendra 65 évidemment de la nature du primaire.

## 0 059 136

Dans la pratique on se sert de la température atteinte par le métal du feuillard (dite pic métal température ou PMT) comme mesure de la température de cuisson vraie du primaire.

- L'installation représentée à la figure 1 pour la mise en œuvre du procédé de l'invention comprend ensuite un poste de refroidissement 5 par air pulsé du feuillard enduit de primaire. Le poste 6 sert à 5 appliquer sur le feuillard déjà enduit de primaire une couche de dispersion de poudre fine polyamidique selon l'invention. Dans l'exemple représenté le poste 6 comprend un duo de cylindres travaillant suivant le principe de la rotogravure (similaire à figure 2). Un four 7 de séchage et de gélification sert à évacuer des solvants de la phase organique et à fondre les grains de poudre fine pour en faire une couche continue. A sa sortie du four 7 le feuillard passe dans un poste refroidisseur 8 puis dans un enraveur 9 10 précédent de son accumulateur 9a.

Les conditions de température dans le four 7 dépendront de la nature des polyamides utilisés.

- On admet que l'aire comprise entre la courbe des températures enregistrée sur la tôle entre l'entrée et la sortie du four, l'axe des abscisses (gradué indifféremment en espace ou temps) et les deux verticales correspondant à l'entrée et à la sortie du four, correspond à l'énergie employée pour réaliser les 15 opérations d'évacuation des solvants, réticulation du liant de coupe et fusion de la poudre polyamidique.

- L'expérience a montré que suivant l'application envisagée, les propriétés recherchées et leur degré d'intensité, on pouvait faire varier les PMT ci-dessus dans l'intervalle 230° à 260 °C. Ces indications sont données à l'homme de l'art à titre purement illustratif et il va sans dire qu'on peut s'en écarter sans pour 20 autant sortir du cadre de l'invention.

On voit donc que le procédé de l'invention permet de traiter des substrats métalliques présentés en bobines, grâce à une ligne de fabrication en continu du genre représenté à la figure 1.

- Dans les exemples purement illustratifs qui suivent, on a mis en œuvre diverses formulations de primaire et de couches polyamidiques de finition. Dans ces exemples toutes les parties sont indiquées en 25 poids, sauf indication contraire et les divers composants sont énumérés dans l'ordre de leur intervention et d'introduction au sein de la composition.

	Formule I (primaire)	% en poids
30		
	Dynapol L 411 (polyester linéaire thermoplastique de Dynamit Nobel)	17
	Acétate d'éthyl glycol	10,5
	Solvesso 100	10,5
35	(solvant de la Société Esso)	
	Aérosil 300 (silice dispersante micronisée de la Société Degussa)	0,3
	Phosphate de zinc	7,5
	Dioxyde de titane	11
40	Résine phénolique PR 897 (polycondensat phénolique non plastifié de la Société Hoechst)	6
	Epikote 1001 (polycondensat d'épichlorhydrine et diphénylolpropane de la Société Shell) Solution	1,5
	d'acide phosphorique à 10 % dans le butanol	1
45	Acétate d'éthyl glycol	34,7
		<b>100</b>

Ce primaire se caractérise par une absence totale de jaunissement et une bonne souplesse due à la 50 présence de polyester ; par contre, sa tenue à l'eau bouillante est médiocre.

	Formule II (primaire)	% en poids
55		
	Phenoxy PK HH (polycondensat d'épichlorhydrine et de diphénylol propane fabriqué par Union Carbide)	12
	Tétrahydroxychromate de zinc	10
	Aérosil 300	0,5
	Ethyl glycol	25
60	Toluène	29,5
	Résine phénolique PR 897	2
	Desmodur L 2248 (isocyanate aliphatique bloqué de Bayer)	2
	Acétate d'éthylglycol	19
65		<b>100</b>

# 0 059 136

Ce primaire se caractérise également par une absence de jaunissement.

	Formule III (primaire)	% en poids
5	Acétate d'éthyl glycol	8
	Résine phénolique PR 897	12
	Diméthyl formamide	6,5
	Dioxyde de titane	38
	Chromate de strontium	3,8
10	Acétate d'éthyl glycol	3,1
	Solvesso 100	3,1
	(Solvant de la Société ESSO) Epikote 1007 (polycondensat d'épichlorhydrine et diphénylolpropane de la Sté SHELL)	4,3
	Acétate d'éthylglycol	4,3
15	Solution d'acide phosphorique à 10 % dans le butanol	2,5
	Résine phenoxy PK HH (polycondensat d'épichlorhydrine et diphénylol propane à haut poids moléculaire fabriqué par Union Carbide)	2,4
	Acétate d'éthylglycol	<u>12</u>
		<u>100</u>

20 Ce primaire se caractérise par une bonne tenue à l'eau bouillante. On voit donc que la formulation du primaire peut être adaptée à l'utilisation finale de la tôle revêtue.

C'est ainsi que les formules décrites dans les exemples I et II seront recommandées pour leur absence de jaunissement. Ce dernier, dans certaines applications, n'est pas souhaitable car il arrive 25 parfois que la sous-couche se laisse voir par transparence à travers le revêtement de polyamide. Par contre, leur tenue à l'eau bouillante n'est pas très bonne.

C'est l'inverse dans le cas du primaire de l'exemple III qui est jaune mais résiste très bien à l'eau très chaude : 75 °C.

## 30 Formule IV (polyamide)

	Dispersion de polyamide		
	Poudre polyamide chargée à 25 % de TiO <sub>2</sub>		40 %
35	Alcool benzylique		60 %
			<u>100 %</u>

Dans ce même type de formule, on peut substituer à l'alcool benzylique les solvants suivants :

- isophorone
- acétate d'éthylglycol
- dibutylglycolacétate

40 La poudre de polyamide peut, suivant les applications recherchées, avoir une concentration dans la dispersion variant de 20 à 50 %.

## 45 Formule V (polyamide)

Les composants étant, comme il a été dit précédemment pour le primaire, ajoutés dans l'ordre indiqué ci-dessous, la formule s'établit comme suit :

	composant	taux %	fourchette possible %	nature
55	alcool benzylique	20		
	Paraloïd DM54 <sup>1)</sup>	2	0 à 6	résine acrylique thermoplastique
	poudre polyamide chargée à 25 % TiO <sub>2</sub>	38	25 à 45	
	Paraloïd B48 <sup>2)</sup>	1,5	0 à 6	ester acrylique thermoplastique
60	alcool benzylique	<u>38,5</u>		
			100 parties	

<sup>1)</sup> facilite le mouillage et l'adhésion

<sup>2)</sup> facilite l'adhérence sur le primaire

65 fournisseur : Röhm et Haas

## Formule VI (polyamide)

	composant	taux %	fourchette possible %	nature
5	n. méthylpyrrolidone Epikote 10001 <sup>1)</sup>	40 3	0 à 8	polycondensat d'épichlorhydrine et diphenylopropane
10	Silicone OL <sup>2)</sup> Disperbyk <sup>3)</sup>	0,1 0,3		polyméthylsiloxane sel de baryum d'un acide polycarboxylique
15	poudre polyamide chargée à 25 % de TiO <sub>2</sub> Cymel 303 <sup>4)</sup>	40 0,3	25 à 45 0 à 1	hexaméthoxy méthyl mélamine
	n-méthyl pyrrolidone	16,3		
		100		

- 1) produit SHELL  
 20 2) produit BAYER-agent tensioactif favorisant l'étalement  
 3) produit MALLINCKRODT-agent de stabilisation de la dispersion  
 4) produit AMERICAN CYANAMID-agent réticulant de la résine Epikote.

Il sert également de résine de coupe, vecteur des additifs divers ou d'un complément de charges 25 permettant la mise à la teinte de la couche de finition.

## Exemple 1

Un feuillard d'acier doux en bande continue de 0,7 mm d'épaisseur, ayant subi une préparation de 30 surface dans le double but de protection contre la corrosion et de promotion de l'adhérence avec le produit commercial référencé BONDERITE 914 de la Société PARKER, est introduit au poste 3 d'enduction de primaire avec une vitesse d'environ 30 m/mm.

Il y reçoit une couche de primaire selon la formule III de 7 microns d'épaisseur à sec, et séjourne dans le four 4 pendant une durée d'environ 30 à 60 secondes et atteint un « Pic Métal Température » (PMT) de 35 241 °C. Il passe dans le refroidissement 5 avant de se présenter à l'entrée du poste 6 d'enduction où il reçoit une couche de polyamide 11 selon formule IV d'épaisseur à sec de 30 microns. Dans le four 7, le feuillard atteint un PMT de 230 °C avant d'être refroidi et enroulé.

Le complexe multicouches métalloplastique obtenu peut subir avec succès sans présenter le phénomène de décollement du revêtement plastique le test d'immersion pendant 1 000 heures dans l'eau 40 bouillante sur des éprouvettes ayant subi des entailles en forme de croix dans le revêtement.

## Exemple 2

Un feuillard d'aluminium en bande continue de 0,5 mm d'épaisseur, ayant subi une préparation de 45 surface avec le produit commercial référencé COLARDIN 6204 de la Société C.F.P.I., reçoit au poste d'enduction 3 une couche primaire selon la formule II d'épaisseur à sec de 4 à 5 microns et atteint dans le four 4 un PMT de 249 °C. De même, dans le deuxième four 7 le feuillard atteint aussi un PMT de 249 °C après application d'une couche de formule VI où le polyamide est un polyamide 12 dont il conservera une épaisseur à sec de 25 microns.

50

## Revendications

- Procédé pour l'enduction d'un substrat métallique, notamment pour réaliser un revêtement anti-corrosion, selon lequel on applique sur ledit substrat une couche primaire et au moins une couche de matière plastique, la couche primaire comprenant une résine choisie parmi les résines époxyphénoliques, les mélanges de résines époxy et de résines phénoliques et les combinaisons desdites résines et mélanges de résines, tandis que la dernière couche de matière plastique est une couche de polyamide, après quoi on chauffe l'ensemble jusqu'à fusion de la couche externe de polyamide, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on applique en continu ladite couche de polyamide sous forme de suspension, dans une phase liquide organique, de poudre de polyamide dont la taille de particules est inférieure à 40 microns, l'épaisseur de la couche externe de polyamide étant comprise entre 20 et 50 microns, le procédé étant réalisé en continu et en une seule passe.
- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le substrat métallique est en alliage ferreux, 60 en acier, en acier galvanisé, en aluminium ou en alliage d'aluminium.

## 0 059 136

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on traite des tôles ou feuillards métalliques, par exemple d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, en vue de l'application du primaire, la teneur en résine époxyphénolique ou résine époxy associée à la résine phénolique est comprise entre 1 et 20 pour cent du poids total du primaire.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le primaire contient un sel minéral inhibiteur de corrosion appartenant au groupe constitué par le phosphate de zinc, le tétrahydroxychromate de zinc, le chromate de strontium, utilisés seuls ou en mélange, la teneur totale étant comprise entre 0,5 et 15 % du poids du primaire.
- 10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le primaire comprend un ou plusieurs des composés appartenant aux
- polyesters linéaires thermoplastiques de PF compris entre 100 et 150 °C, solubles dans le mélange de solvants utilisés, dont la teneur est comprise de préférence entre 10 et 25 % du poids total du primaire,
- 15 — isocyanates aliphatiques ou aromatiques bloqués et libérables à partir d'une température de 120 °C et dont la teneur est comprise entre 1 à 6 % du poids total du primaire.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on sèche et réticule le primaire par chauffage, en particulier entre 230 et 260 °C environ.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la taille des grains 20 de la poudre de polyamide, appliquée sous forme de suspension sur le substrat revêtu du primaire, est comprise entre 10 et 40 µ, en particulier entre 10 et 30 µ.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les poudres de polyamides constituant les suspensions sont à base de polyamides contenant 4 à 20 atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée.
- 25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les poudres de polyamide sont à base de polyamides appartenant au groupe constitué par le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12 ou les copolyamides 6/11, 6/12, 6/11/12, 11/12.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la viscosité inhérente (mesurée à 20 °C pour une solution de 0,5 g dans 100 ml de métacrésol) des poudres de 30 polyamides reflète de leur masse moléculaire, est comprise entre les valeurs 0,75 et 1,40.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la phase liquide organique, contenant la poudre de polyamide en suspension, comprend un solvant ou mélange de solvants choisis parmi les alcools, les esters, les hydrocarbures aromatiques et les cétones.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les poudres de 35 polyamide sont utilisées à l'état naturel ou additionnées d'un ou plusieurs pigments, pouvant être introduits dans la suspension grâce à une résine de coupure.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le chauffage final réalisant la couche externe polyamidique continue par transformation purement physique (fusion des particules de polyamide) est opéré entre 230 et 260 °C environ.
- 40 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'épaisseur du primaire est de l'ordre de 6 à 7 microns.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on traite des feuillards métalliques d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm.
- 45 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la phase liquide organique contenant la poudre de polyamide en suspension comprend un solvant, ou mélange de solvants, additionné d'un ou plusieurs composants appartenant au groupe constitué par :
- le produit vendu par la Société American Cyanamid sous la dénomination de CYMEL 303 ® et qui est une hexaméthoxy méthyl mélamine.
- 50 — le produit commercialisé par la Société Bayer sous le nom de SILICONE OL qui est un agent tensio actif
- le produit commercialisé par la Société Esso sous le nom de SOLVESSO 150 qui est un solvant aromatique à 9 atomes de carbone
- les produits commercialisés par la Société Röhm et Haas sous les noms de PARALOID B 48 et DM 54, lesdits produits facilitant le mouillage et l'adhésion de la dispersion sur les primaires
- 55 — le produit commercialisé par la Société Shell sous le nom d'EPIKOTE 1001, qui est un polycondensat d'épichlorhydrine et de diphenylopropane.
18. Complexes métal-plastique obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.
- 60 19. Complexes métal-plastique selon la revendication 18 caractérisés en ce qu'ils comprennent un feuillard métallique d'épaisseur comprise entre 0,2 mm et 5 mm, un primaire d'accrochage et une couche continue externe polyamidique d'épaisseur comprise entre 20 et 50 microns.

### Claims

- 65 1. Process for coating a metal substrate, particularly to produce an anticorrosion covering,

- according to which a primary layer and at least one layer of plastic are applied to the said substrate, the primary layer comprising a resin chosen from epoxyphenolic resins, mixtures of epoxy resins and phenolic resins and combinations of the said resins and mixtures of resins, while the last layer of plastic material is a layer of polyamide, after which the whole is heated until the outer layer of polyamide melts,
- 5     the said process being characterised in that the said layer of polyamide is applied continuously in the form of a suspension, in an organic liquid phase, of polyamide powder the particle size of which is below 40 microns, the thickness of the outer layer of polyamide being between 20 and 50 microns, the process being carried out continuously and in a single step.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the metal substrate is made of a ferrous alloy, steel, galvanised steel, aluminium or an aluminium alloy.
- 10    3. Process according to either of Claims 1 or 2, characterised in that metal sheets or strips, for example of a thickness between 0.2 mm and 2 mm, are treated.
- 15    4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that, for the purpose of the application of the primary layer, the content of epoxyphenolic resin or epoxy resin associated with the phenolic resin is between 1 and 20 per cent of the total weight of the primary layer.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the primary layer contains an inorganic corrosion-inhibitor salt belonging to the group consisting of zinc phosphate, zinc tetrahydroxychromate and strontium chromate, which are employed alone or in a mixture, the total content being between 0.5 and 15 % of the weight of the primary layer.
- 20    6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the primary layer comprises one or more of the compounds belonging to
- thermoplastic linear polyesters with an M.P. of between 100 and 150 °C, which are soluble in the mixture of solvents employed, and the content of which is preferably between 10 and 25 % of the total weight of the primary layer
- 25    — aliphatic or aromatic blocked isocyanates which can be released starting at a temperature of 120 °C and the content of which is between 1 and 6 % of the total weight of the primary layer.
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that the primary layer is dried and crosslinked by heating, in particular between about 230 and 260 °C.
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the particle size of the
- 30    polyamide powder applied in the form of a suspension to the substrate which is coated with the primary layer is between 10 and 40  $\mu$ , in particular between 10 and 30  $\mu$ .
9. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterised in that the polyamide powders forming the suspensions are based on polyamides containing 4 to 20 carbon atoms in their hydrocarbon chain.
- 35    10. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterised in that the polyamide powders are based on polyamides belonging to the group consisting of polyamide 6, polyamide 11, polyamide 12 or copolyamides 6/11, 6/12, 6/11/12 and 11/12.
11. Process according to any one of Claims 1 to 10, characterised in that the inherent viscosity (measured at 20 °C for a solution containing 0.5 g in 100 ml of meta-cresol) of the polyamide powders, reflecting their molecular weight, is between the values of 0.75 and 1.40.
- 40    12. Process according to any one of Claims 1 to 11, characterised in that the organic liquid phase containing the polyamide powder in suspension comprises a solvent or mixture of solvents which are chosen from alcohols, esters, aromatic hydrocarbons and ketones.
13. Process according to any one of Claims 1 to 12, characterised in that the polyamide powders are
- 45    employed in the natural state or with the addition of one or more pigments, which may be introduced into the suspension by means of a blending resin.
14. Process according to any one of Claims 1 to 13, characterised in that the final heating producing the continuous outer polyamide layer by a purely physical conversion (melting of the polyamide particles) is carried out between about 230 and 260 °C.
- 50    15. Process according to any one of Claims 1 to 14, characterised in that the thickness of the primary layer is of the order of 6 to 7 microns.
16. Process according to any one of Claims 1 to 15, characterised in that metal strips of a thickness between 0.2 mm and 2 mm are treated.
17. Process according to any one of Claims 1 to 16, characterised in that the organic liquid phase
- 55    containing the polyamide powder in suspension comprises a solvent or mixture of solvents, to which there have been added one or more components belonging to the group consisting of :
- the product sold by the company American Cyanamid under the name of CYMEL 303 ® and which is a hexamethoxymethylmelamine
  - the product marketed by the company Bayer under the name of SILICONE OL, which is a surface-active agent
  - the product marketed by the company Esso under the name of SOLVESSO 150, which is an aromatic solvent containing 9 carbon atoms
  - the products marketed by the company Röhm and Haas under the names of PARALOID B 48 and DM 54, the said products facilitating the wetting and the adhesion of the dispersion to the primary layers.

- the product marketed by the company Shell under the name of EPIKOTE 1001, which is a polycondensate of epichlorohydrin and diphenylolpropane.
18. Metal-plastic complexes produced by the process according to any one of Claims 1 to 17.
  19. Metal-plastic complexes according to Claim 18, characterised in that they comprise a metal strip with a thickness of between 0.2 mm and 5 mm, a bonding primary layer and a continuous outer polyamide layer with a thickness of between 20 and 50 microns.

#### Patentansprüche

10. 1. Verfahren zum Überziehen eines Metallsubstrats, insbesondere zur Erzeugung einer antikorrosiven Beschichtung, wobei man auf das genannte Substrat eine Grundierschicht und wenigstens eine Schicht aus Kunststoff aufträgt, wobei die Grundierschicht ein Harz umfaßt, das aus den Epoxyphe-nolharzen, den Mischungen von Epoxyharzen und Phenolharzen und den Kombinationen aus den genannten Harzen und Harzmischungen ausgewählt ist, während die äußerste Schicht aus Kunststoff eine Polyamidschicht ist, wonach man das Ganze bis zum Schmelzen der äußersten Polyamidschicht erhitzt, dadurch gekennzeichnet, daß man kontinuierlich die genannte Polyamidschicht in Form einer Suspension von Polyamidpulver, dessen Teilchengröße unter 40 µm liegt, in einer flüssigen organischen Phase aufträgt, wobei die Dicke der äußeren Polyamidschicht zwischen 20 und 50 µm beträgt, und wobei das Verfahren kontinuierlich und in einem einzigen Schritt ausgeführt wird.
20. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsubstrat aus einer Eisenlegierung, aus Stahl, galvanisiertem Stahl, Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung besteht.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bleche oder Bandmaterial aus Metall, beispielsweise einer Stärke von 0,2 mm bis 2 mm, behandelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bezüglich des Aufbringens der Grundierung der Gehalt an Epoxyphe-nolharz oder an Epoxyharz in Assoziation mit dem Phenolharz zwischen 1 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten Schicht, beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierung ein korrosionshemmendes anorganisches Salz aus der Gruppe : Zinkphosphat, Zinktetrahydroxychromat, Strontiumchromat, allein oder im Gemisch enthält, wobei der Gesamtgehalt von 0,5 bis 15 Gew.-% der Grundierung beträgt.
30. 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierung eine oder mehrere der Verbindungen der folgenden Gruppen umfaßt :
  - lineare thermoplastische Polyester mit einem Schmelzpunkt von 100 bis 150 °C, die in dem Gemisch der verwendeten Lösungsmittel löslich sind, deren Gehalt vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% des Gesamtgewichts der Grundierung beträgt,
  - aliphatische oder aromatische Isocyanate, die blockiert und ab einer Temperatur von 120 °C freisetzbar sind, deren Gehalt 1 bis 6 Gew.-% des Gesamtgewichts der Grundierung beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Grundierung durch Erhitzen, insbesondere auf etwa 230 bis 260 °C, trocknet und vernetzt.
40. 8. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Körngröße des Polyamidpulvers, das in Form einer Suspension auf das mit der Grundierung überzogene Substrat aufgebracht wird, von 10 bis 40 µm, insbesondere 10 bis 30 µm, beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyamidpulvern, die die Suspensionen bilden, Polyamide mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen in ihrer Kohlenwasserstoffkette zugrunde liegen.
45. 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyamidpulvern Polyamide zugrunde liegen, die zu der folgenden Gruppe gehören : Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12 oder Copolyamide 6/11, 6/12, 6/11/12, 11/12.
50. 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die logarithmische Viskositätszahl der Polyamidpulver (gemessen bei 20 °C für eine Lösung von 0,5 g in 100 ml m-Kresol) als Abbild ihres Molekulargewichts zwischen 0,75 und 1,40 beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige organische Phase, die das Polyamidpulver in Suspension enthält, ein Lösungsmittel oder eine Mischung von Lösungsmitteln aus der Gruppe: Alkohole, Ester, aromatische Kohlenwasserstoffe und Ketone, umfaßt.
55. 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidpulver in natürlichem Zustand oder nach Zugabe von einem oder mehreren Pigmenten, die in die Suspension mit Hilfe eines Verschnittharzes eingebracht werden, verwendet werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das abschließende Erhitzen, das die äußere kontinuierliche Polyamidschicht durch rein physikalische Umformung (Schmelzen der Polyamidteilchen) bildet, zwischen etwa 230 und 260 °C durchgeführt wird.
60. 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Grundierung im Bereich von 6 bis 7 µm liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man Bandmaterial einer Stärke zwischen 0,2 mm und 2 mm behandelt.

## **0 059 136**

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige organische Phase, die das Polyamidpulver in Suspension enthält, ein Lösungsmittel oder ein Gemisch von Lösungsmitteln enthält, dem eine oder mehrere Verbindungen aus der folgenden Gruppe zugesetzt sind :

- 5      — das von American Cyanamid unter der Bezeichnung CYMEL 303 ® vertriebene Produkt, das ein Hexamethoxymethyl-melamin ist,
  - das von Bayer unter der Bezeichnung SILICONE OL in den Handel gebrachte Produkte, das ein oberflächenaktives Mittel ist,
  - das von Esso unter der Bezeichnung SOLVESSO 150 in den Handel gebrachte Produkt, das ein 10 aromatisches Lösungsmittel mit 9 Kohlenstoffatomen ist,
  - die von Röhm und Haas unter den Bezeichnungen PARALOID B 48 und DM 54 in den Handel gebrachte Produkte, die das Benetzen und die Adhäsion der Dispersion auf den Grundierungen erleichtern,
  - das von Shell unter der Bezeichnung EPIKOTE 1001 in den Handel gebrachte Produkt, das ein 15 Polykondensat von Epichlorhydrin und Diphenylopropan ist.
18. Aus Metall und Kunststoff zusammengesetzte Körper, erhalten nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Aus Metall und Kunststoff zusammengesetzte Körper nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Bandmaterial aus Metall einer Stärke von 0,2 mm bis 5 mm, eine Haftgrundierung und eine 20 kontinuierliche äußere Polyamidschicht einer Stärke von 20 bis 50 µm umfassen.

25

30

35

40

45

50

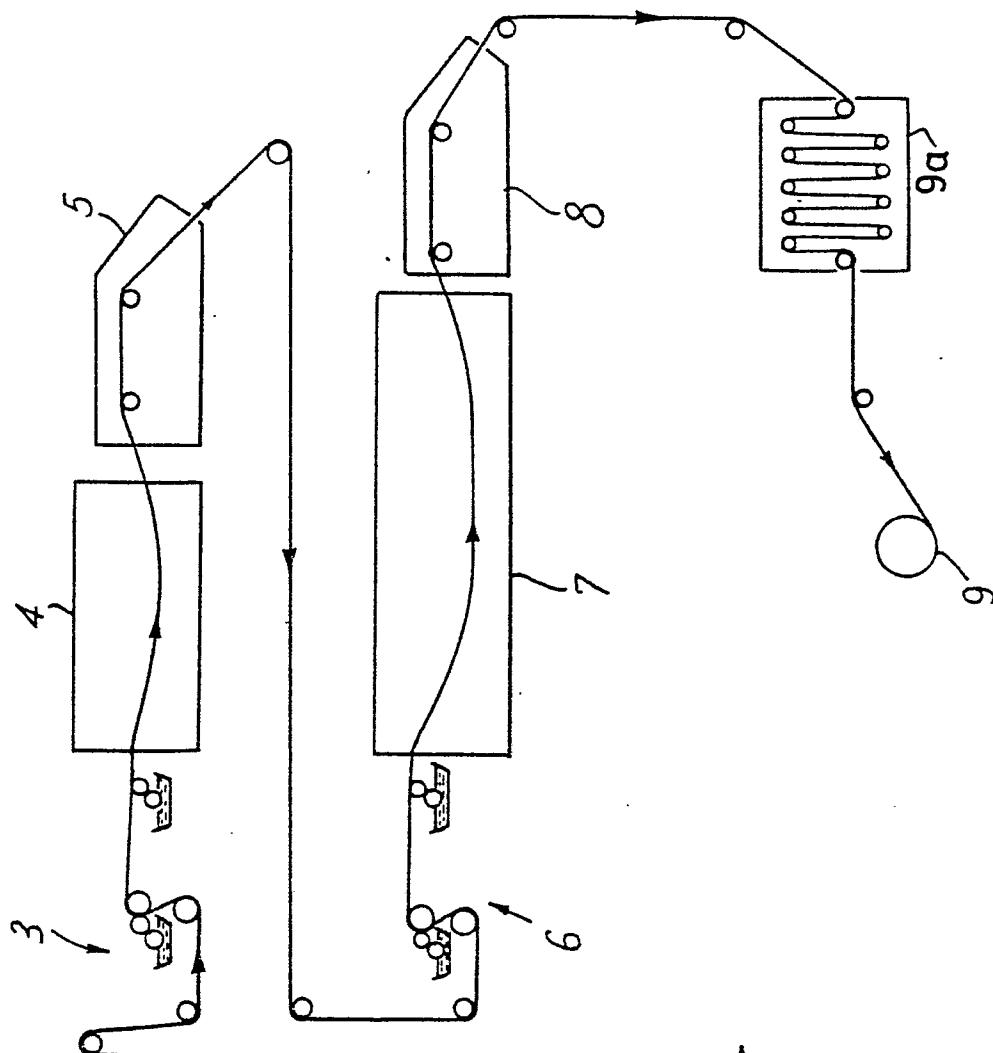
55

60

65

0 059 136

*Fig:1*



*Fig:2*

