

Brevet N°	<b>84248</b>	GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
du	30 juin 1982	
Titre délivré :	<b>23 FEV. 1983</b>	



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: ELKEM METALS COMPANY, Park West Office (1)  
Center, Cliff Mine Road, P.O. Box 266, à PITTSBURGH Pa.15230,  
Etats-Unis d'Amérique, représentée par Monsieur Jacques de (2)  
Muyser, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce trente juin 1900 quatre-vingt-deux (3)  
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Peintures riches en zinc contenant de la fumée d'oxyde (4)  
manganomanganique pigmentaire".

2. la délégation de pouvoir, datée de NEW-YORK le 24 mai 1982  
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
le 30 juin 1982

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
voir au verso (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
(6) brevet déposée(s) en (7) aux Etats-Unis d'Amérique  
le 30 juin 1981 (No. 278.967) (8)

au nom de s inventeurs (9)

domicile  
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
35, bld. Royal (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)

Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15 heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes.  
p. d.

1.- George Anthony SALENSKY, RD 3, Whitehouse Station, New Jersey 08889, Etats-Unis d'Amérique

2.- Kuldip Singh CHOPRA, 4 Driftwood Court, Grand Island, New-York 14022, Etats-Unis d'Amérique

3.- Nicholas James PAPPAS, Jean Way, Somers, New-York 10589, Etats-Unis d'Amérique

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle/d'utilité

En/ Aux ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 30 juin 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : ELKEM METALS COMPANY

pour : "Peintures riches en zinc contenant de la fumée d'oxyde manganomanganique pigmentaire".

ELKEM METALS COMPANY

p o u r

Peintures riches en zinc contenant de la fumée  
d'oxyde manganomanganique pigmentaire.

-----

La présente invention concerne de manière générale des peintures riches en zinc. Plus spécifiquement, elle se rapporte à des peintures riches en zinc contenant de la fumée d'oxyde manganomanganique pigmentaire qui améliore sensiblement les propriétés de

résistance à la corrosion de ces peintures.

Les peintures riches en zinc sont formées d'un liant additionné de poussière de zinc. La concentration en zinc du liant exempt de solvant est généralement supérieure à 75% en poids lorsqu'il constitue le seul pigment. Ces peintures sont préparées par mélange de la poussière de zinc avec des pigments facultatifs, un liant résineux, du solvant et d'autres constituants connus, comme des dispersants, stabilisants, etc.. Les pigments facultatifs doivent améliorer la résistance à la corrosion et conférer une coloration distinctive et de bel aspect à la peinture, tant isolément que conjointement avec d'autres pigments. En outre, les pigments doivent être stables de manière à conserver longtemps leur coloration. Un autre critère important est que les pigments doivent avoir une granulométrie très fine, généralement inférieure à environ 10  $\mu\text{m}$ , par exemple. La finesse des particules améliore l'aptitude des pigments à la dispersion aisée dans la peinture pendant la préparation de celle-ci et assure, en outre, que la peinture peut être étalée uniformément en couche mince sur une surface sans stries ni autres imperfections et assure ainsi une protection uniforme contre la corrosion. Ce dernier critère est évidemment de la plus haute importance lorsque la peinture doit être appliquée à la brosse ou au rouleau de la manière habituelle.

Le brevet de même date de la Demanderesse intitulé "Pigment coloré amélioré pour peintures à base de solvant" décrit une peinture à base de solvant qui contient un pigment coloré amélioré comprenant de la fumée d'oxyde manganomanganique ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ou une matière contenant de la fumée d'oxyde manganomanganique, comme constituant principal. La Demanderesse a découvert que la fumée de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  utilisée comme pigment coloré confère

une coloration d'un brun rougeâtre foncé proche mais aisément discernable de la coloration brune produite par les pigments synthétiques d'oxyde de fer, par exemple les pigments jaunes, ocre ou rouges d'oxyde de fer et qu'elle a une granulométrie très fine de l'ordre d'environ 10  $\mu$ m, qui permet au pigment de se répartir uniformément dans la peinture.

La fumée de  $Mn_3O_4$  conforme à l'invention est préparée le plus avantageusement par passage d'un courant d'oxygène à travers ou sur la surface d'un bain de ferro-manganèse en fusion. Le ferro-manganèse ordinaire produit au haut fourneau ou au four électro-métallurgique, entre autres, à de hautes températures d'environ 1200°C ou davantage peut contenir jusqu'à 6% en poids ou davantage de carbone. La teneur en carbone est habituellement abaissée, par exemple à environ 1,5% par soufflage d'oxygène ou d'un mélange d'oxygène et d'air à travers ou contre la surface d'un bain de ferro-manganèse en fusion. Ceci est exécuté dans un récipient distinct qui contient un bain de ferro-manganèse en fusion fraîchement extrait du four électrique et à une température d'environ 1000°C ou davantage et de préférence d'environ 1300°C ou davantage.

Un procédé pour abaisser la teneur en carbone du ferro-manganèse en fusion est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique du 21 février 1967. Suivant ce procédé préféré pour produire la fumée d'oxyde manganomanganique de l'invention, le ferro-manganèse est transféré du four électrique où il est élaboré dans un récipient de traitement tel qu'une poche ou un four à une température d'environ 1300°C ou davantage. Le laitier éventuel est de préférence éliminé et de l'oxygène est ensuite soufflé par le dessus à la surface du bain de ferro-manganèse en fusion à l'aide d'un moyen approprié quelconque, comme une ou plusieurs

lances à oxygène classiques maintenues à environ 25 mm au-dessus de la surface pour projeter un ou plusieurs courants d'oxygène sous une pression d'environ 7,6 à 10,3 bars sur la surface du bain. Le flux d'oxygène est d'environ 1,82 à 2,27 kg par minute pour un bain en fusion de 227 kg dans une poche d'une profondeur d'environ 760 mm et d'un diamètre intérieur d'environ 500 mm. Cette technique peut être exécutée à plus grande échelle, si la chose est désirée. Le gaz brûlé résultant contient des particules très finement divisées de fumée d'oxyde manganomanganique de forme sphérique qui sont aisément séparées du gaz brûlé à l'aide d'appareils collecteurs classiques.

Si la chose est désirée, la fumée d'oxyde manganomanganique de l'invention peut être obtenue comme sous-produit du procédé spécifique décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.305.352 pour abaisser la teneur en carbone du bain de ferromanganèse. Dans ce cas, le bain de ferromanganèse se trouve à une température d'environ 1250°C et de l'oxygène est soufflé par le dessus à un débit suffisant pour amener le bain à une température de 1700°C avant que la teneur en carbone du bain en fusion soit tombée au-dessous de 1,5%. Le soufflage à l'oxygène est poursuivi jusqu'à ce que la température du bain atteigne environ 1750°C comme décrit dans ce brevet. La fumée d'oxyde manganomanganique est séparée du gaz brûlé de la façon habituelle.

Par fumée de  $Mn_3O_4$  et fumée d'oxyde manganomanganique, il convient d'entendre aux fins de l'invention les particules de fumée sphériques finement divisées, recueillies lors du soufflage à l'oxygène du ferromanganèse en fusion comme décrit ci-dessus.

L'invention a donc pour but important de procurer un pigment coloré amélioré à utiliser dans les

peintures riches en zinc. Un but plus spécifique de l'invention est de procurer une peinture riche en zinc améliorée contenant de la fumée d'oxyde manganomanganique qui manifeste des propriétés supérieures de résistance à la corrosion.

Ces buts et d'autres de l'invention et les avantages de celle-ci sont atteints à l'aide d'un pigment coloré amélioré pour peintures à base de solvant qui comprend de la fumée d'oxyde manganomanganique ( $Mn_3O_4$ ) ou une matière contenant de la fumée d'oxyde manganomanganique, comme constituant principal, outre de la poussière de zinc. Par "poussière de zinc", il convient d'entendre aux fins de l'invention des particules de zinc très fines dont la granulométrie moyenne est d'environ 2 à 40  $\mu m$ . Le pigment de fumée de  $Mn_3O_4$  - zinc peut être utilisé dans la peinture avec un liant résineux, un solvant et d'autres constituants, comme des diluants pigmentaires, agents de mise en suspension, etc.. Normalement, le pigment de fumée de  $Mn_3O_4$  - zinc peut former environ 74 à 96% en poids de la peinture complète, sur base exempte de solvant. Un intervalle préféré s'étend d'environ 80 à 92% en poids.

La présente invention est basée sur la découverte que la fumée d'oxyde manganomanganique ou une matière contenant principalement de la fumée d'oxyde manganomanganique à l'état finement divisé donne, comme pigment coloré dans les peintures riches en zinc à base de solvant sur les substrats métalliques, des revêtements ayant des propriétés de résistance à la corrosion supérieures à celles de revêtements analogues formés uniquement au moyen des pigments précités de fumée de  $Mn_3O_4$  ou de zinc. Le degré de protection contre la corrosion qu'offre la peinture dépend du rapport de la fumée d'oxyde manganomanganique au zinc.

La fumée de  $Mn_3O_4$  utilisée comme pigment

coloré confère une coloration d'un brun rougeâtre foncé proche mais aisément discernable de la coloration brune produite par les pigments synthétiques habituels d'oxyde de fer, par exemple les pigments jaunes, ocre ou rouges d'oxyde de fer. La fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire peut, en outre, être produite dans une certaine variété de granulométries se rapprochant de la fine granulométrie des pigments habituels pour peintures. Ceci constitue un facteur fort important de la préparation des peintures à base de solvant pour différentes raisons, par exemple la finesse des particules améliore les propriétés de mise en suspension et permet au pigment de se répartir uniformément dans l'ensemble de la peinture. En règle générale, la fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire doit avoir une granulométrie telle que pour environ 98% ses particules aient une dimension inférieure à environ 10  $\mu m$ .

Comme déjà indiqué, le pigment coloré utilisé aux fins de l'invention est formé de fumée d'oxyde manganomanganique ou peut être une matière contenant principalement de la fumée d'oxyde manganomanganique, c'est-à-dire à raison de plus d'environ 60% en poids. Une telle matière est la fumée d'oxyde manganomanganique précitée qui est un sous-produit de l'oxydation à haute température que le manganèse subit dans les fours électrométallurgiques pendant l'élaboration du ferromanganèse.

On trouvera ci-après certaines caractéristiques typiques de la fumée d'oxyde manganomanganique produite comme spécifié ci-dessus pour l'exécution de l'invention :

Formule chimique: En substance  $Mn_3O_4$ . Normalement 96 à 98% en poids d'oxyde manganomanganique, le reste étant un mélange qui comprend de l'oxyde de calcium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de potassium et de la

silice, avec moins d'environ 1% en poids de manganèse métallique libre.

Analyse chimique (pourcentage pondéral normal):

65,27 Mn; 2,03 Fe; 0,029 Al; 0,28 Si; 0,17 C; 0,045 As; 0,46 Ca; 1,43 Mg; 0,072 K; 0,023 Cr; et 0,002 Pb.

Masse volumique apparente : 721-1.442kg/m<sup>3</sup>.

Humidité: Normalement 0,22% (1 heure à 107°C).

Granulométrie: 98% en dessous d'environ 10 /um (Passe pour 98% au tamis à mailles de 0,044 mm).

pH: 9-13 (50% de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans H<sub>2</sub>O distillée).

Forme: Sphérique.

Masse volumique: 4,6 à 4,75 g/cm<sup>3</sup>.

Stabilité thermique: aucun effet jusqu'à 600°C.

On recommande actuellement dans le domaine des revêtements d'utiliser des pigments colorés de très fine granulométrie afin d'améliorer l'efficacité de coloration (pouvoir couvrant), les propriétés de mise en suspension et l'uniformité de distribution du pigment dans la peinture. La Demanderesse a découvert que la fumée de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilisée comme pigment coloré conformément à l'invention doit avoir une granulométrie telle que pour environ 98%, les particules aient une dimension inférieure à environ 10 /um. Normalement, la fumée de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> collectée au sortir des fours électrometallurgiques suivant les techniques habituelles précitées peut contenir environ 1,0 à 2,0% de particules d'une dimension supérieure à environ 10 /um. Dès lors, il peut être désirable et parfois même nécessaire d'éliminer ces plus grosses particules de la fumée de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cette opération peut être exécutée, par exemple, suivant les techniques habituelles de la classification ou bien suivant les techniques d'impact, par exemple par broyage aux boulets. La fumée d'oxyde manganomanganique qui a été classifiée ou broyée jusqu'à une granulométrie telle que pour environ 98% ses particules

aient une dimension inférieure à environ 10 /um peut être dispersée aisément dans la peinture à l'aide d'un appareillage exerçant un cisaillement moyen, par exemple un dissolvant Cowles. Les peintures contenant de la fumée de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de cet intervalle granulométrique peuvent généralement être appliquées sur la surface envisagée sans qu'apparaissent des stries ou autres imperfections.

La peinture à base de solvant conforme à l'invention peut être préparée au moyen d'à peu près toute poussière de zinc de qualité commerciale, par exemple la poussière de zinc L-15 de la Société Federated Metals. Cette poussière de zinc a une granulométrie moyenne d'environ 5 /um.

Des peintures typiques riches en zinc à base de solvant qui contiennent de la fumée de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coloré pigmentaire conforme à l'invention ont la constitution suivante:

Constituants	Valeur normale (% en poids)	Valeur préférée (% en poids)
A. Liant résineux	4-25	8-20
B. Poussière de zinc	43-90	47-68
C. Fumée de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pigmentaire	3-38	20-36
D. Autres pigments, notamment diluants pigmentaires, charges, etc.	0-35	1-15
E. Agent de mise en suspension des pigments	0-5	0,5-3
F. Solvant	*	*

\* En quantité conférant la viscosité voulue pour l'application.

La peinture à base de solvant contenant une

fumée de  $Mn_3O_4$  coloré pigmentaire conforme à l'invention peut être préparée suivant les techniques habituelles connues du spécialiste. Par exemple, la peinture peut être préparée par mélange du liant résineux avec la fumée de  $Mn_3O_4$ , la poussière de zinc, les autres pigments et les agents de mise en suspension des pigments, outre le solvant. Un appareillage de dispersion à cisaillement moyen convient à cette fin, par exemple un dissolvant Cowles. Un tel appareil consiste en un arbre vertical portant à son extrémité inférieure un organe agitateur à dents de scie. Sous l'effet de la rotation, l'organe agitateur confère une grande vitesse au mélange de liquide et de pigment et exerce ainsi un cisaillement. Un autre appareil, par exemple un broyeur à boulets, peut être utilisé avec le même succès, comme il est évident pour le spécialiste.

Le liant utilisé dans la peinture conforme à l'invention peut être l'une quelconque des nombreuses résines connues d'usage courant à cette fin dans l'industrie des peintures. En règle générale, le liant est choisi dans l'un de quatre groupes: (1) les liants réactifs, comme les résines époxydes issues du Bisphénol A et de l'épichlorhydrine qui sont durcies par des polyamines, comme des polyaminoamides, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine ou les amines de goudron ou de houille; (2) les liants siccatifs tels que ceux issus de la réaction de l'éther diglycidyle du Bisphénol A et des acides gras d'huile végétale; (3) les liants solubles en milieu organique qui durcissent par évaporation du solvant, comme l'éther polyhydroxylé de Bisphénol A issu du Bisphénol A et de l'épichlorhydrine (Phenoxy PKHH); et (4) les liants d'usage courant dans les systèmes durcissant à l'humidité, comme les silicates d'alcoyle préparés par hydrolyse ou polymérisation du silicate de

tétraéthyle, d'un alcool et d'un glycol. Des résines époxydes typiques durcies par polyaminoamide qui conviennent comme liants sont celles vendues sous le nom d'Epon 1001-CX75 (Société Shell Chemical) qui est un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du Bisphénol A. Cette résine a un poids équivalent d'époxyde de 450 à 550 g par équivalent-gramme d'époxyde (ASTM D-1652) et est présentée à 75% de solides dans un mélange méthylisobutylcétone/xylène dans un rapport 65/35. Des durcisseurs convenables qui peuvent être utilisés avec cette résine sont vendus sous la marque déposée Versamid 415 (Société General Mills). Ces durcisseurs sont des polyaminoamides réactifs à base d'acides gras végétaux polymérisés. Ils ont un indice d'amine de 230 à 246 mgKOH équivalent à la teneur en azote basique par gramme d'échantillon et une viscosité d'environ 31-38 poises (3,1-3,8 Pa.s) à 75°C. Des esters de résine époxyde convenant comme liants pour des systèmes siccatifs par oxydation sont ceux vendus sous la marque Epotuf 38-403 (Société Reichhold Chemical). Le silicate d'éthyle polymérisé est un bon exemple de liant qui convient pour un système durcissable par humidité. Des liants solubles en milieu organique, qui sèchent par évaporation du solvant, sont les éthers polyhydroxylés issus du Bisphénol A et de l'épichlorhydrine et vendus sous le nom de "résines phénoxy" par la Société Union Carbide Corporation.

D'autres liants solubles en milieu organique appropriés qui peuvent être utilisés dans la peinture sont, par exemple, les résines époxydes de haut poids moléculaire, les résines alkydes, les polyesters, le caoutchouc chloré et les copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle portant ou non des radicaux hydroxyle ou carboxyle fonctionnels.

Le mélange de fumée d'oxyde manganomanganique

et de poussière de zinc pigmentaire peut être utilisé dans la peinture de l'invention, soit isolément soit avec d'autres pigments colorés classiques, des diluants pigmentaires, des charges et des inhibiteurs de corrosion. Par exemple, la fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire peut être utilisée avec des pigments classiques de  $TiO_2$ , de même qu'avec différentes variétés de pigments d'oxydes de fer, par exemple les oxydes de fer rouges ou jaunes. Différents diluants pigmentaires peuvent être utilisés aussi, comme le talc, les argiles, (silicate d'aluminium hydraté), la terre de diatomées et la silice. Le talc vendu sous la marque déposée Nyltal 300 (Société RT Vanderbilt) est un bon exemple de diluant pigmentaire convenant pour la peinture. En outre, d'autres pigments inhibiteurs de corrosion tels que le chromate de zinc, par exemple, peuvent être utilisés aussi dans la peinture.

Un agent de mise en suspension des pigments peut être utilisé aussi. Des agents de mise en suspension typiques pour la peinture sont ceux vendus sous la marque déposée Bentone 27 (Société NL Industries), qui est un dérivé organique de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de Kelecine F (Société Spencer Kellog), qui est une lécithine, et de Nuosperse (Société Tenneco Chemical Co.).

Le solvant utilisé dans la peinture de l'invention peut être l'un quelconque des divers solvants et mélanges de solvants d'usage courant pour les peintures à base de solvant. Des solvants et mélanges de solvants appropriés qui peuvent être utilisés sont, par exemple les cétones, comme la méthylisobutylcétone, les hydrocarbures aromatiques et les mélanges de cétones et d'hydrocarbures aromatiques. Des solvants aromatiques typiques appropriés sont le xylène et le toluène. Un autre solvant aromatique courant utile est

celui à base de diéthylbenzène vendu sous le nom de SC-100 (Société Exxon). D'autres solvants convenables disponibles dans le commerce sont ceux vendus sous les marques déposées Cellosolve (éther monoéthylique d'éthylèneglycol) et acétate de Cellosolve (acétate d'éther monoéthylique d'éthylèneglycol) de la Société Union Carbide Corporation. L'acétate de Cellosolve est particulièrement recommandé comme solvant pour les systèmes contenant une résine phénoxy, comme décrit ci-dessus. De même, lorsque le liant soluble en milieu organique est une résine alkyde, l'essence minérale de distillation du pétrole est d'usage général. De même, lorsque le liant est un caoutchouc chloré, le toluène et le xylène sont de bons solvants. D'autres solvants convenant pour ces liants sont notamment les cétones et/ou mélanges de cétones. Un autre solvant qui peut être utilisé aussi dans la peinture est un mélange d'un tiers de xylène, d'un tiers de méthylisobutylcétone et d'un tiers de Cellosolve.

Les peintures conformes à l'invention peuvent également comprendre d'autres constituants d'usage habituel dans les peintures à base de solvant qui sont connues. Par exemple, les propriétés de la couche appliquée peuvent être améliorées à l'aide de divers additifs. Des produits du commerce convenant à cette fin sont notamment celui vendu sous la marque déposée Beetle 216-8 (Société Américain Cyanamid) qui est une résine d'urée en solution à 60% dans le butanol/xylène et l'éthanol qu'il est recommandable d'utiliser avec l'agent de mise en suspension Bentone 27. Un agent régulateur de viscosité, comme de la terre de diatomées, peut être ajouté également à la peinture, par exemple celle vendue sous la marque déposée Celite (Société Johns Manville). D'autres constituants qui peuvent être utilisés sont les agents antibulles et

fixateurs d'eau, comme celui vendu sous la marque déposée Syloid ZN-1 (Société W. R. Grace) qui est un gel de silice. Des agents anti-peaux peuvent être utilisés aussi, par exemple celui vendu sous la marque déposée Ex-Kin n°2 (Société Tenneco Chemical Company).

Les exemples ci-après illustrent ci-après davantage l'invention.

EXEMPLE 1.-

On prépare une peinture à base de solvant en mélangeant ensemble 120,0 g de Phenoxy PKHH (Société Union Carbide Corporation); 30 g de Phenolic BKR-2620 (Société Union Carbide Corporation); 1,1 g d'agent de mise en suspension, à savoir de MPA-60 (Société NL Industries); 1,1 g d'agent de mise en suspension, à savoir de Silanox 101 (Société Cabot Corporation), qui est une silice pyrogénée silanée et 170 g de poussière de zinc "Zinc Dust L-15" (Société Federated Metals). On dissout le Phenoxy PKHH et le Phenolic BKR-2620 dans de l'acétate de Cellosolve (Société Union Carbide Corporation) à 21% de solides. On homogénéise le mélange soigneusement dans un dissolvant Cowles pendant une durée suffisante pour que tous les constituants soient uniformément dispersés dans la peinture. La teneur en solides de la peinture est de 84% sur base pondérale et de 48% sur base volumique. On utilise cette peinture comme témoin pour une série d'expériences.

On applique cette peinture sur un certain nombre d'éprouvettes en acier laminé à froid nu d'environ 100 mm x 150 mm. On cuit la couche appliquée à environ 177°C pendant environ 15 minutes. On mesure l'épaisseur de la couche, dont la valeur moyenne se révèle être d'environ 18  $\mu$ m. On soumet les éprouvettes à une épreuve de corrosion par pulvérisation de sel suivant la norme ASTM B-117-73 et on apprécie l'état des éprouvettes comme indiqué dans les normes ASTM

(D714-56, D610-68).

EXEMPLE 2.-

On prépare une peinture à base de solvant à l'aide des mêmes constituants que ceux de la peinture de l'exemple 1, mais en remplaçant les 179 g de poussière de zinc par 118 g de fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire. La teneur en solides de cette peinture se révèle être de 78% sur base pondérale et de 48% sur base volumique. On applique la peinture sur des éprouvettes en acier laminé à froid en opérant comme dans l'exemple 1, l'épaisseur moyenne de la couche se révélant à la mesure être de 15  $\mu m$ . On soumet les éprouvettes à la même épreuve de corrosion par pulvérisation de sel et on les évalue suivant la même norme ASTM.

EXEMPLE 3.-

On prépare une peinture à base de solvant à l'aide des mêmes constituants que ceux de la peinture de l'exemple 2, mais en utilisant une plus grande quantité de fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire, en l'occurrence 147,5 g. Cette peinture se révèle avoir une teneur en solides de 82% sur base pondérale et de 53% sur base volumique. On applique la peinture sur des éprouvettes semblables faites d'acier laminé à froid, en opérant comme dans l'exemple 1, l'épaisseur de la couche se révélant à la mesure être de 18  $\mu m$ . On soumet les éprouvettes à la même épreuve de corrosion par pulvérisation de sel et on les évalue suivant la même norme ASTM.

EXEMPLE 4.-

On prépare une peinture à base de solvant à l'aide des mêmes constituants que ceux de la peinture de l'exemple 3, mais en utilisant une plus grande quantité de fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire, en l'occurrence 162,0 g. La peinture se révèle avoir une teneur en solides d'environ 83% sur base pondérale et de 56% sur

base volumique. On applique la peinture sur des éprouvettes semblables faites d'acier laminé à froid, en opérant comme dans l'exemple 1, l'épaisseur moyenne de la couche se révélant à la mesure être de 20  $\mu$ m. On soumet les éprouvettes à la même épreuve de corrosion par pulvérisation de sel et on les évalue suivant la même norme ASTM.

EXEMPLE 5.-

On prépare une peinture à base de solvant à l'aide des mêmes constituants que ceux de la peinture de l'exemple 2, mais en utilisant une plus grande quantité de fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire, en l'occurrence 177 g. La peinture se révèle avoir une teneur en solides de 84% sur base pondérale et de 58% sur base volumique. On applique la peinture sur des éprouvettes faites d'acier laminé à froid, en opérant comme décrit dans l'exemple 1, l'épaisseur moyenne de la couche se révélant à la mesure être de 20  $\mu$ m. On soumet les éprouvettes à la même épreuve de corrosion par pulvérisation de sel et on les évalue suivant la même norme ASTM.

EXEMPLE 6.-

On prépare une peinture à base de solvant à l'aide des mêmes constituants que ceux de la peinture de l'exemple 1, mais en utilisant une plus petite quantité de poussière de zinc, en l'occurrence 89,5 g en association avec 59,0 g de fumée de  $Mn_3O_4$ . La peinture se révèle avoir une teneur en solides de 82% sur base pondérale et 48% sur base volumique. Le rapport volumique de la fumée de  $Mn_3O_4$  à la poussière de zinc est d'environ 1:1. On applique la peinture sur des éprouvettes faites d'acier laminé à froid, en opérant comme décrit dans l'exemple 1, l'épaisseur de la couche se révélant à la mesure être de 18  $\mu$ m. On soumet les éprouvettes à la même épreuve de corrosion

par pulvérisation de sel et on les évalue suivant la même norme ASTM.

EXEMPLE 7.-

On prépare une peinture à base de solvant à l'aide des mêmes constituants que ceux de la peinture de l'exemple 6, mais en utilisant une plus petite quantité de fumée de  $Mn_3O_4$ , en l'occurrence 39 g, en association avec une quantité plus importante, en l'occurrence 119 g, de poussière de zinc. Le rapport volumique de la fumée de  $Mn_3O_4$  à la poussière de zinc est dans ce cas d'environ 1:2. La peinture se révèle avoir une teneur en solides de 83% sur base pondérale et 48% sur base volumique. On applique la peinture sur des éprouvettes faites d'acier laminé à froid, en opérant comme dans l'exemple 1, l'épaisseur moyenne de la couche se révélant à la mesure être de 18  $\mu m$ . On soumet les éprouvettes à la même épreuve de corrosion par pulvérisation de sel et on les évalue suivant la même norme ASTM.

Les résultats des épreuves de corrosion par pulvérisation de sel des exemples 1-7 sont rassemblés au tableau ci-après.

## T A B L E A U

Résistance à la corrosion de revêtements contenant de la fumée de  $Mn_3O_4$  avec et sans poussière de zinc.

Exemple	Pigment	Quantité de pigment (g)	Durée d'épreuve (heures)	Corrosion	Cloques
1	Poussière de zinc	179	100	8	8M
1	Poussière de zinc	179	260	7	8M
1	Poussière de zinc	179	360	7	8M
2	$Mn_3O_4$	118	100	8	6-8MD
2	$Mn_3O_4$	118	260	8	6-8MD
2	$Mn_3O_4$	118	360	5	6-8MD
3	$Mn_3O_4$	147,5	100	9	6-8MD
3	$Mn_3O_4$	147,5	260	4	6-8MD
3	$Mn_3O_4$	147,5	360	4	6-8MD
4	$Mn_3O_4$	162	100	4	8M
4	$Mn_3O_4$	162	260	0	0
4	$Mn_3O_4$	162	360	0	0
5	$Mn_3O_4$	177	100	3	8D
5	$Mn_3O_4$	177	260	0	0
5	$Mn_3O_4$	177	360	0	0

T A B L E A U (suite)

Exemple	Pigment	Quantité de pigment (g)	Durée d'épreuve (heures)	Corrosion	Cloques
6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , poussière de zinc	59; 89,5	100	10	8D
6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , poussière de zinc	59; 89,5	260	10	8D
6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , poussière de zinc	59; 89,5	360	8	8D
7	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , poussière de zinc	39; 119	100	9	8MD
7	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , poussière de zinc	39; 119	260	7	8MD
7	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , poussière de zinc	39; 119	360	7	8MD

Il ressort des résultats du tableau que la peinture de l'exemple 2 contenant 48% en volume de fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire manifeste une résistance à la corrosion à peu près égale à celle de la peinture contenant le même pourcentage volumique de poussière de zinc jusqu'à environ 260 heures d'épreuve. Il convient toutefois de rappeler que les peintures contenant de la poussière de zinc, comme pigment inhibiteur de la corrosion, sont bien connues pour leur haute performance dans les conditions de l'épreuve de pulvérisation de sel et ont dès lors été choisies principalement comme témoin. Il convient d'observer aussi que l'augmentation de la quantité de fumée de  $Mn_3O_4$  au-delà de 118 g ou 48% en volume n'améliore pas la résistance à la corrosion offerte par la peinture, mais réduit au contraire fortement l'aptitude du pigment à empêcher la corrosion. Enfin, il ressort du tableau que les résultats sont étonnamment supérieurs à ceux de la peinture témoin lorsque la fumée de  $Mn_3O_4$  est combinée avec la poussière de zinc et de plus que cette amélioration persiste pendant toute la durée de l'épreuve, à savoir 360 heures. L'efficacité du pouvoir anticorrosif de la fumée de  $Mn_3O_4$  dans une peinture riche en zinc dépend le plus souvent du rapport volumique de la fumée de  $Mn_3O_4$  à la poussière de zinc. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ce rapport est maintenu à une valeur d'environ 1:1 en volume.

Les revêtements à base de résine phénoxy pigmentée à l'oxyde manganomanganique et au zinc que concerne le tableau ont fait l'objet d'un examen au microscope électronique à balayage pour la comparaison des états de surface, afin de déterminer le mécanisme de protection exercé dans ces systèmes.

Après exposition de 100 heures à la pulvérisation de sel, les particules de zinc de l'exemple 1 sont

recouvertes de produits de corrosion cristallins qui tendent à colmater les pores du revêtement et à protéger ainsi le substrat. D'autre part, la fumée de  $Mn_3O_4$  de l'exemple 2 apparaît érodée. Ses produits de corrosion sont toutefois probablement capables de former un dépôt passivant à la surface de l'acier.

L'effet protecteur de la combinaison de la fumée de  $Mn_3O_4$  et de poussière de zinc semble dû à la formation d'un ou plusieurs nouveaux composés pendant l'exposition à la pulvérisation de sel. Les produits de corrosion cristallins formés sont différents de ceux que donne le zinc ou la fumée de  $Mn_3O_4$  pendant la pulvérisation de sel. La formation de ces nouveaux produits diminue probablement la vitesse de pénétration de la corrosion par le sel en raison d'un empilement fort serré. Des plaquettes hexagonales sont nettement visibles.

## RE V E N D I C A T I O N S

-----

1.- Peinture améliorée qui contient principalement un liant résineux, un pigment coloré et un solvant et qui manifeste une amélioration des propriétés de résistance à la corrosion, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules de zinc finement divisées et un pigment coloré formé de particules finement divisées de fumée d'oxyde manganomanganique.

2.- Peinture suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le pigment coloré d'oxyde manganomanganique est de la fumée de  $Mn_3O_4$  ayant les propriétés suivantes :

(a) une composition chimique telle que le pigment ne contienne pas moins de 96% en poids d'oxyde manganomanganique, le reste étant un mélange comprenant de l'oxyde de calcium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de potassium et de la silice, avec moins de 1% en poids de manganèse métallique libre, et

(b) une granulométrie pour 98% inférieure à environ 10  $\mu$ m.

3.- Peinture, caractérisée en ce qu'elle comprend environ 4 à 25% en poids d'un liant résineux; environ 43 à 90% en poids de poussière de zinc; environ 3 à 38% en poids de fumée de  $Mn_3O_4$  pigmentaire; environ 0 à 35% en poids de pigments facultatifs, notamment de diluants pigmentaires et de charges; environ 0 à 5% en poids d'un agent de mise en suspension des pigments et pour le reste un solvant en quantité nécessaire pour une viscosité permettant l'application.

4.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient environ 8 à 20% en poids d'un liant résineux.

5.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient 47 à 68% en poids

de poussière de zinc.

6.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient 20 à 36% en poids de  $Mn_3O_4$ .

7.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient environ 1 à 15% en poids de pigments facultatifs, notamment de diluants pigmentaires et de charges.

8.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,5 à 3% en poids d'un agent de mise en suspension des pigments.

9.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le liant est une résine époxyde issue du Bisphénol A et de l'épichlorhydrine, qui est durcie au moyen d'une polyamine choisie parmi les polyaminoamides, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine et les amines du goudron et de houille.

10.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le liant est une résine siccativante issue de la réaction de l'éther diglycidyle du Bisphénol A avec des acides gras d'huiles végétales.

11.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le liant est une résine soluble en milieu organique comprenant un éther polyhydroxylé de Bisphénol A issu du Bisphénol A et de l'épichlorhydrine.

12.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le liant résineux est un silicate d'alcoyle préparé par hydrolyse ou polymérisation de silicate de tétraéthyle, d'un alcool et d'un glycol.

13.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi les cétones, les solvants aromatiques et les mélanges de cétones et de solvants aromatiques.

14.- Peinture suivant la revendication 3,

caractérisée en ce qu'elle contient un additif améliorant les propriétés de la couche qui comprend une résine d'urée ou de l'éthanol.

15.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, un agent régulateur de viscosité.

16.- Peinture suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, un agent antibulles ou un agent capteur d'eau.