

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 06749

(54) Compositions de peintures anticorrosion, verres entrant dans ces compositions et leurs procédés de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 03 C 3/16; C 09 D 1/00, 5/08.

(22) Date de dépôt..... 3 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 3 avril 1980, n° 80 11297.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 9-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : ITT INDUSTRIES INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Cyril Francis Drake, Alan Maries et Paul Francis Bateson.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean Pothet,
251, rue de Vaugirard, 75740 Paris Cedex 15.

La présente invention concerne des compositions nouvelles ou améliorées de peintures propres à empêcher la corrosion des surfaces métalliques sur lesquelles elles peuvent être appliquées.

L'un des principaux problèmes soulevés par l'utilisation de métaux dans les matériaux de construction est celui de la corrosion du métal, en particulier en ce qui concerne les métaux poreux. Le mécanisme de la corrosion est peu compris, mais il est bien connu que le processus est amélioré dans des conditions hostiles telles que les environnements marins et industriels. La technique classique pour réduire cette corrosion consiste à appliquer à la surface métallique une couche d'apprêt contenant un ou plusieurs agents anti-corrosion. Cette couche d'apprêt comprend généralement un liant résineux dans lequel sont dispersés des pigments finement broyés, l'objet de ces pigments étant soit d'avoir un pouvoir couvrant et colorant, soit d'avoir un pouvoir anti-corrosion, les pigments anti-corrosion étant appelés pigments actifs. Les pigments actifs les plus employés sont le minium et le phosphate de calcium, mais ces matériaux sont très toxiques. Le chromate de zinc est également utilisé comme agent anti-corrosion, mais il n'atteint pas le niveau de performance des pigments au plomb et peut aussi provoquer le dégorgement d'une couche de peinture ultérieure. En outre, les sels de chrome hexavalents sont soupçonnés d'avoir une action cancérogène.

Plus récemment, on a utilisé le phosphate de zinc non toxique en remplacement des pigments de plomb et de chrome. Des compositions utilisant ce matériau ont été décrites dans les brevets anglais nos 904 861 et 915 512. Il est indiqué que le phosphate de zinc est presque aussi efficace que les pigments toxiques précédemment employés, mais ses performances sont faibles avec certains liants et lorsque le niveau de dioxyde de soufre dans l'atmosphère est faible, en particulier dans un environnement marin. De plus, quand on doit souder une surface d'acier apprêtée il faut de préférence éviter l'emploi de peintures au phosphate de zinc. Le procédé de soudure produit une chaleur intense qui peut entraîner la vaporisation de la peinture et produire des exhalations toxiques d'oxyde de zinc et/ou de zinc à l'état libre.

Les brevets anglais précités (nos 904 861 et 915 512) mentionnent également l'emploi de phosphate de calcium (phosphate tricalcique, phosphate dicalcique et phosphate monocalcique dihydrogéné) qui résout le problème de toxicité lié à l'emploi de peintures à base de zinc. Toutefois, ces sels de calcium n'atteignent

pas les valeurs optimales de solubilité dans l'eau et de pH requises pour
lutter efficacement contre la corrosion dans une large gamme de peintures
et de conditions d'environnement. Il doit être également clair que
les composés étant stoechiométriques, ces propriétés ne peuvent être
5 contrôlées.

L'objet de l'invention est de minimiser sinon d'éliminer ces
inconvenients.

Les demandes de brevets anglais n° 23790/77 et 7939544
décrivent l'utilisation comme matériaux anti-corrosion de différents
10 pigments de verre à l'alumino-phosphate de zinc. Ces matériaux sont plus
efficaces que les pigments d'orthophosphate de zinc classiques par le
fait qu'ils fournissent des ions zinc et des ions phosphate à des
vitesses et dans des proportions optimales prédéterminées dans diverses
conditions de corrosion.

On a maintenant découvert que des matériaux vitreux basés sur
le système oxyde de calcium/pentaoxyde de phosphore fournissent des
pigments anti-corrosion efficaces et surmontent les problèmes de
toxicité rencontrés dans certaines conditions avec les peintures contenant
du zinc.

Selon l'une des caractéristiques de l'invention il est fourni
une composition de verre propre à empêcher la corrosion d'une surface
d'acier, en libérant des ions anti-corrosion lors du contact avec l'eau,
ladite composition comprenant un verre à l'oxyde de calcium et au
pentaoxyde de phosphore contenant, en proportion minime, un ou plusieurs
25 oxydes modificateurs du verre.

Selon une autre caractéristique de l'invention il est fourni
une composition de peinture propre à empêcher la corrosion d'une surface
métallique sur laquelle elle est appliquée, ladite composition comportant
un matériau en grande partie ou complètement vitreux sous forme de
30 particules dispersées dans un liant résineux, ledit matériau vitreux
étant principalement constitué d'oxyde de calcium et de pentaoxyde de
phosphore, ainsi que d'un ou plusieurs oxydes métalliques en proportion
minime, la composition du matériau vitreux étant telle que lorsque ce
dernier vient au contact de l'eau, des ions anti-corrosion sont libérés.

Selon une nouvelle caractéristique de l'invention il est
fourni une méthode de fabrication d'une composition de peinture anti-
corrosion, comportant la fusion de quantités appropriées d'oxyde de
calcium, de pentaoxyde de phosphore ou d'éléments de réaction capables
de produire les molécules précédentes et d'un ou plusieurs oxydes
40 modificateurs du verre afin d'obtenir une matière fondue homogène, le

refroidissement du mélange pour former un matériau solide et la pulvérisation de ce dernier en poudre fine, enfin la dispersion de ladite poudre dans un liant de peinture.

Le terme "pigments de verre" tel qu'il est employé ici doit être compris comme s'appliquant non seulement à des verres homogènes mais également à des matériaux partiellement dévitrifiés et à phases distinctes qui ont été réduits en une poudre pigmentaire lors d'étapes successives de pulvérisation et de broyage. Par souci de simplicité, toutes les compositions de verre auxquelles il est fait allusion ici sont décrites en terme de proportions molaires des oxydes qui les constituent bien qu'évidemment ces oxydes ne soient pas obligatoirement présents sous leur forme libre.

Il importe d'être à même de régler et de contrôler la solubilité ou le pH de pigments anti-corrosion pour rendre optimal le rendement du pigment dans différents environnements, par exemple marin, neutre ou industriel, et dans diverses peintures, par exemple des résines naturelles ou synthétiques, des caoutchoucs chlorés ou des dérivés de cellulose. Les verres que l'on décrit ici sont conçus de manière à libérer des ions calcium et phosphate dans la solution à des vitesses prédéterminées, et la composition du verre est donc telle que l'on obtienne la vitesse de solubilité requise. La solubilité du verre est d'abord déterminée par la proportion d'oxyde formateur de verre (pentoxyde de phosphore) présente dans la composition. Quand cette proportion augmente, la solubilité du verre augmente en conséquence et, inversement, si cette proportion diminue, la solubilité diminue. Un autre facteur qui détermine la solubilité du verre est la présence d'une faible proportion d'oxydes modificateurs du verre, plus particulièrement d'alumine (Al_2O_3). Ainsi, l'adjonction d'une certaine quantité d'alumine réduit la solubilité du verre. Au contraire, la solubilité du verre est améliorée par l'incorporation d'un ou plusieurs oxydes de métaux alcalins.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, faite à titre d'exemple non limitatif, en se reportant aux figures annexées qui représentent :

- la figure 1, le diagramme de phase du système ternaire oxyde de calcium/pentoxyde de phosphore/alumine ;
- les figures 2 et 3, des courbes de variation de la vitesse de dissolution dans l'eau des verres de la figure 1 en fonction de leur composition ;
- la figure 4, une courbe de variation du pH de la solution vitreuse en fonction de la composition.

Les compositions qui sont décrites ici sont basées sur le système ternaire oxyde de calcium/pentoxyde de phosphore/alumine. Il n'est évidemment pas possible de former des verres à partir de toutes les combinaisons envisageables à l'intérieur de ce système ternaire, et il a été démontré expérimentalement que les limites pratiques de formation de verre pour ce système ternaire sont celles indiquées par la région hachurée du diagramme de phase de la figure 1. Les compositions à l'intérieur des limites pratiques de formation de verre peuvent être efficacement décrites en pourcentage molaire des oxydes stoechiométriques ou constituants hypothétiques du verre.

La solubilité du verre est fonction de sa composition, en général elle décroît quand le contenu d'oxyde de calcium et/ou d'alumine dans le verre augmente. L'effet de la concentration en oxyde de calcium sur la solubilité du verre est illustré par la figure 2, et les effets de la concentration en alumine sur la solubilité du verre et le pH sont illustrés respectivement dans les figures 3 et 4. De plus, la nature des phosphates libérés lors de la dissolution et le pH ainsi obtenu, chacun de ces deux derniers affectant les propriétés anti-corrosion du matériau, varient en fonction de la proportion oxyde de calcium/pentoxyde de phosphore.

Les pigments de verres solubles peuvent être présents dans la composition d'une peinture soit comme la totalité du volume de pigment actif, soit pour remplacer certains pigments classiques quand ils peuvent faire preuve d'un effet synergétique sur le processus anti-corrosion. Dans d'autres applications on peut mélanger des pigments de verres de solubilités différentes dans la même peinture pour empêcher la corrosion à la fois à court terme et à long terme. Cette technique peut aussi être employée pour rendre optimales les performances d'un revêtement exposé dans des environnements à différents degrés d'agression.

L'utilisation des verres n'est évidemment pas limitée à la composition de peintures. On peut ainsi également les incorporer, par exemple à des bétons armés pour empêcher la corrosion du ferrailage en acier, ou à des compositions de graisses hydrofuges. Dans de telles applications les verres se présentent sous forme de fibres, de granulés, de blocs, de poudres, d'émaux au four, etc. Ils peuvent également être appliqués sur divers substrats par vaporisation au plasma, à la flamme, revêtement électrostatique, etc.

Les compositions de verres sont préparées par fusion d'un mélange des oxydes qui les constituent ou des composés qui, sous l'effet de la chaleur, se décomposent pour former les oxydes respectifs, pendant

un temps suffisant pour former un mélange homogène. On peut, par exemple, remplacer un ou plusieurs oxydes métalliques par les carbonates, acétates, citrates du métal ou par des mélanges de ceux-ci. Le contenu en phosphore du verre peut être augmenté en ajoutant du pentoxyde de phosphore, du phosphate d'ammonium dihydrogéné, de l'acide phosphorique aqueux ou des mélanges de ceux-ci. On peut avantageusement prévoir un léger excès du composé de phosphore dans le mélange pour compenser la perte par évaporation du pentoxyde de phosphore pendant la fusion. La matière fondue obtenue est rapidement refroidie soit en la versant sur une plaque d'acier froide soit sur des rouleaux refroidis par eau et l'on obtient un matériau solide. Le refroidissement peut également être obtenu en versant le verre fondu dans un bain d'eau ou dans de l'huile. On a constaté que bien que le verre soit soluble dans l'eau, sa solubilité est suffisamment faible pour que seule une faible partie soit perdue par dissolution lorsque l'on utilise le refroidissement par eau car le verre n'est au contact de l'eau que pendant une courte durée.

Le matériau refroidi, qui peut se présenter sous forme de flocons, de granulés ou de blocs est ensuite pulvérisé en une poudre fine en une ou plusieurs phases de concassage ou broyage. De manière classique, le verre est broyé entre des mâchoires, ou broyé à sec dans un mortier avec pilon ou par broyeur à disques, ou broyé par voie humide dans un broyeur à boulets vibrants ou rotatifs puis séché ou broyé par pression d'air. Toute autre méthode connue peut également être utilisée.

Le verre en poudre ainsi obtenu peut être incorporé dans une peinture pour former une couche d'apprêt anti-corrosion par broyage à boulets en deux phases, par dispersion à grande vitesse ou toute autre méthode connue de l'homme de l'art. On préfère utiliser une résine alkyde comme liant de peinture, mais il est évident que d'autres résines ou liants classiques peuvent convenir, par exemple des résines époxydes, des caoutchoucs acryliques ou chlorés.

Dans un exemple typique, des quantités mesurées de carbonate de calcium, d'hydroxyde d'aluminium et d'acide phosphorique concentré ont été mélangées pour former une pâte. Le mélange a été chauffé jusqu'au point de fusion pour obtenir un mélange homogène dans un four à 1100°C pendant une heure dans un creuset de platine, puis on l'a refroidi pour obtenir un verre en le versant sur une plaque d'acier froide. Le verre a été réduit en une fine poudre par concassage et broyage. Sa composition chimique a été analysée, elle est la suivante :

CaO	48,2	% molaire
P ₂ O ₅	49,1	% molaire
Al ₂ O ₃	2,7	% molaire

la vitesse de dissolution d'un échantillon de 700 x 500 micromètres
 5 s'est révélée être de 4,17 gm⁻²jour⁻¹.

A titre d'exemple, les compositions énumérées dans la table I
 ont été préparées individuellement en mélangeant des quantités appropriées
 de carbonate de calcium, d'acide phosphorique, d'oxyde de zinc ou
 d'hydroxyde d'aluminium, et en chauffant jusqu'au point de fusion pour
 10 former une matière fondue homogène. On refroidit les matières ainsi
 obtenues en les versant sur une plaque d'acier froide et le verre ainsi
 obtenu est successivement broyé en granulés, puis pulvérisé, par broyeur
 à disques et enfin par pression d'air.

Ces verres ont été analysés et on a obtenu les compositions
 15 et les vitesses de dissolution énumérées dans la table I.

Composition chimique en % molaire d'oxyde							
Echantillon	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Vitesse de dissolution	pH après 24 heures
1	47,2	52,8	-	-	-	7,66	3,7
2	45,3	53,7	1,0	-	-	3,53	4,1
3	44,6	53,5	1,9	-	-	2,17	4,5
4	43,8	53,2	3,0	-	-	1,30	4,7
5	50,0	50,0	-	-	-	7,71	4,9
6	36,1	63,9	-	-	-	13,40	3,1
7	48,2	49,1	2,7	-	-	4,17	5,3
8	42,1	52,9	5,0	-	-	1,14	4,9
9	23,0	45,4	-	31,6	-	69,5	6,6
10	40,7	54,0	-	-	5,3	8,06	3,8

Les gammes de compositions préférentielles sont, en
 30 pourcentage molaire, de 30 à 60% d'oxyde de calcium et 40 à 70% de
 pentoxyde de phosphore. Il est avantageux que les gammes de composition
 soient, en pourcentage molaire, de 32 à 54% d'oxyde de calcium et de
 46 à 68% de pentoxyde de phosphore. Dans chacun des cas le reste, s'il
 existe, comprend de l'alumine, de la magnésie, de l'oxyde de zinc ou un
 35 oxyde d'un métal alcalin ou des mélanges de ces derniers. Les verres
 ayant été pulvérisés et dispersés dans une résine qui peut être un matériau

oléorésineux, un caoutchouc chloré, une résine époxyde, uréthane, acrylique, alkyde, amine, vinyle ou phénolique ou un polymère cellulosique, fournissent des compositions de peinture qui peuvent être employées pour empêcher la corrosion de métaux ferreux dans un certain nombre de conditions, la composition du verre étant susceptible d'être réglée de manière à fournir une vitesse de libération d'ions optimale correspondant aux conditions spéciales de corrosion prévues. Les compositions de peinture peuvent par exemple être employées pour la protection en surface de structures d'acier, de bateaux, de carosseries, de conteneurs de marchandises.

Il est bien évident que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre d'exemple non limitatif et que de nombreuses variantes peuvent être envisagées sans sortir pour autant du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition de verre propre à empêcher la corrosion d'une surface métallique ferreuse, caractérisée par le fait qu'elle comprend un verre à l'oxyde de calcium et au pentoxyde de phosphore qui comporte une faible proportion d'un ou plusieurs oxydes modificateurs du verre.

5 2. Composition de verre conforme à la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en pourcentage molaire, 30 à 60% d'oxyde de calcium et 40 à 70% de pentoxyde de phosphore, le reste, s'il existe, comprenant de l'alumine, de la magnésie, de l'oxyde de zinc, un oxyde d'un métal alcalin ou des mélanges de ces derniers.

10 3. Composition de verre conforme à l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en pourcentage molaire, 32 à 54% d'oxyde de calcium et 46 à 68% de pentoxyde de phosphore, le reste, s'il existe, comprenant de l'alumine, de la magnésie, de l'oxyde de zinc, un oxyde d'un métal alcalin ou des mélanges de ces derniers.

15 4. Composition de verre conforme à l'une ou l'autre des revendications 2 ou 3, caractérisée par le fait que l'oxyde modificateur du verre est un oxyde de sodium et/ou de potassium.

20 5. Composition de peinture propre à empêcher la corrosion d'une surface métallique sur laquelle elle est appliquée, caractérisée par le fait que ladite composition comprend un matériau complètement ou en grande partie vitreux sous forme de particules dispersées dans un liant résineux, ledit matériau vitreux comportant comme constituants principaux de l'oxyde de calcium et du pentoxyde de phosphore, conjointement avec
25 un ou plusieurs oxydes métalliques en proportion mineure, la composition du matériau vitreux étant propre à empêcher la corrosion par le fait que des ions sont libérés au contact de l'eau.

30 6. Composition de peinture conforme à la revendication 5, caractérisée par le fait que le liant résineux est un milieu oléorésineux, un caoutchouc chloré, une résine époxyde, uréthane, acrylique, alkyde, vinylique, phénolique ou amine, ou un polymère cellulosique.

35 7. Composition de peinture conforme à l'une ou l'autre des revendications 5 ou 6, caractérisée par le fait que le matériau vitreux comprend, en pourcentage molaire, 30 à 60% d'oxyde de calcium et 40 à 70% de pentoxyde de phosphore, le reste, s'il existe, étant constitué d'oxydes de sodium ou de potassium.

8. Composition de peinture conforme à l'une ou l'autre des revendications 5 ou 6, caractérisée par le fait que le matériau vitreux

comprend, en pourcentage molaire, 32 à 54% d'oxyde de calcium et 46 à 68% de pentoxyde de phosphore, le reste, s'il existe, étant constitué d'alumine, de magnésie, d'oxyde de zinc ou d'un mélange de ces derniers.

- 5 9. Composition de peinture conforme à l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que le matériau vitreux sous forme de particules dispersées comprend un mélange d'au moins un ou plusieurs matériaux vitreux de composition différente.
- 10 10. Procédé de fabrication d'une composition de peinture anti-corrosion, caractérisé par le fait que l'on chauffe jusqu'à leur point de fusion des quantités appropriées d'oxyde de calcium, de pentoxyde de phosphore et autres oxydes ou d'éléments de réaction capables de produire les molécules précédentes, afin d'obtenir une matière fondue homogène, que l'on refroidit ensuite le mélange pour obtenir un matériau
- 15 solide, que l'on pulvérise ce dernier en poudre fine, et enfin que l'on disperse ladite poudre dans un liant de peinture.

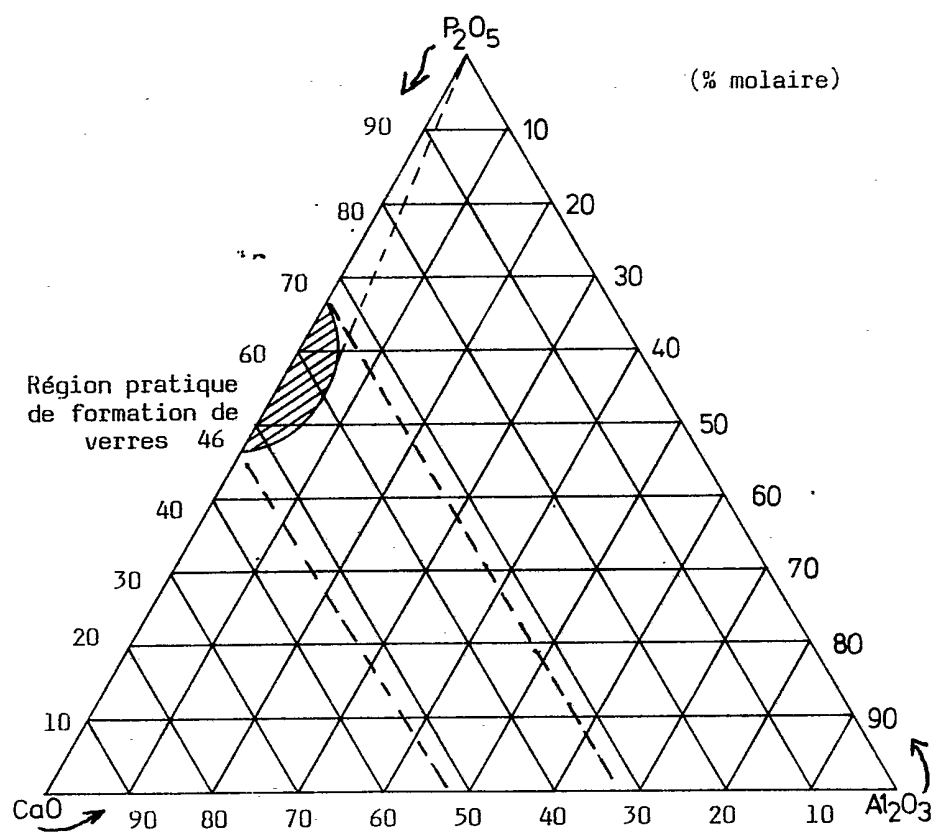


Fig.1

Fig.2

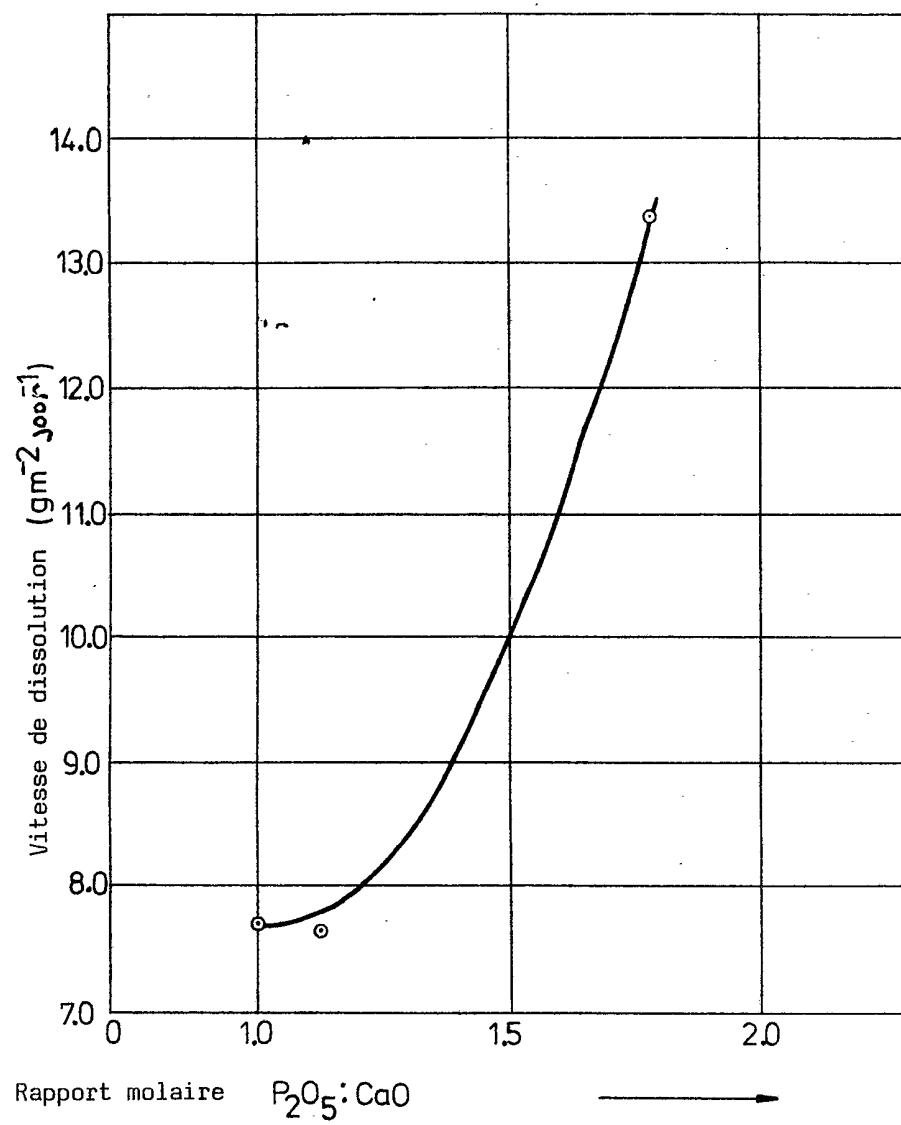


Fig.3

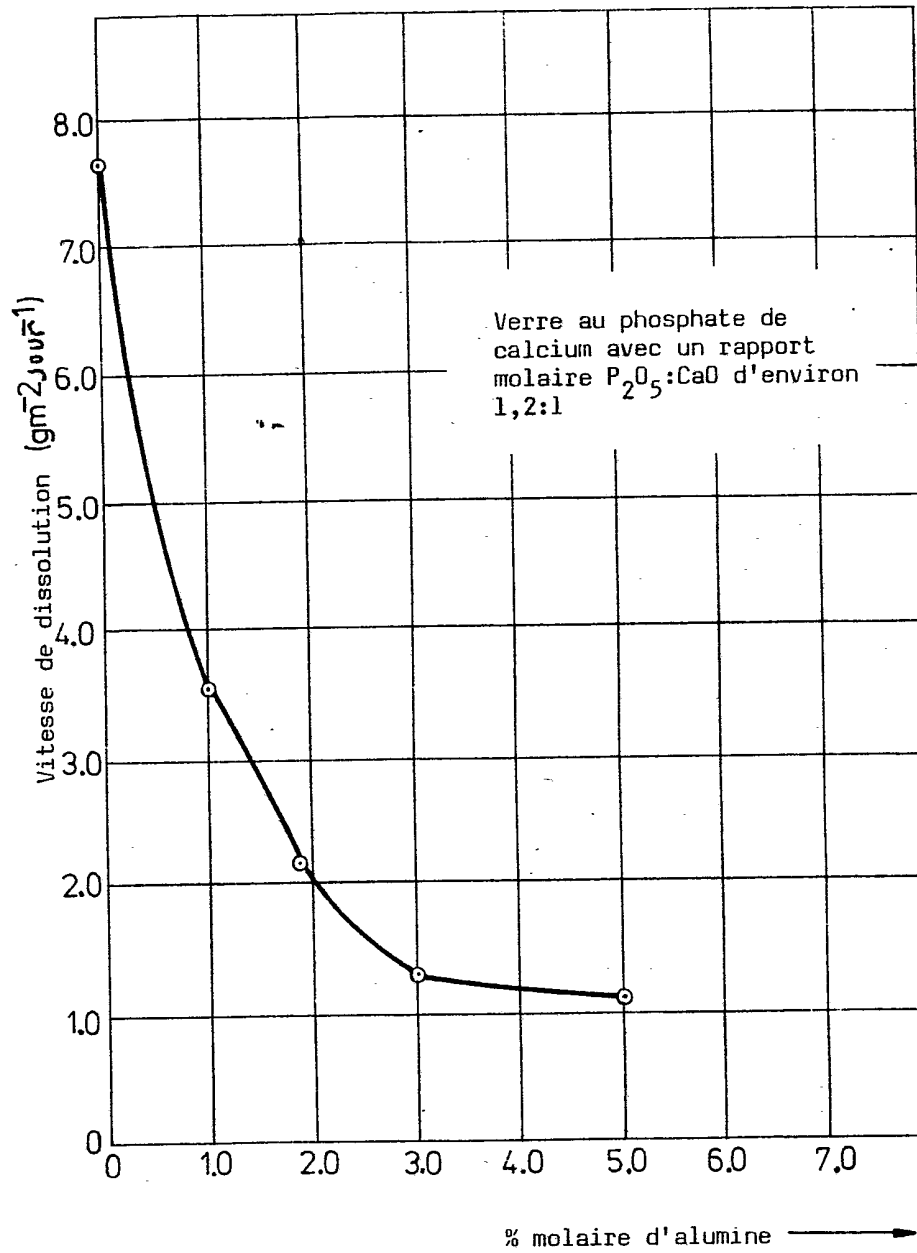


Fig.4

