



⑯ Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

**0 085 626**  
**A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 83400204.0

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 F 7/08**

⑭ Date de dépôt: 28.01.83

⑩ Priorité: 29.01.82 FR 8201476

⑯ Demandeur: COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS  
INDUSTRIELS

⑪ Date de publication de la demande:  
10.08.83 Bulletin 83/32

28, Boulevard Camélinat  
F-92233 Gennevilliers(FR)

⑫ Etats contractants désignés:  
AT BE DE GB IT NL SE

⑰ Inventeur: Schapira, Joseph  
32, rue Miollis  
F-75015 Paris(FR)

⑰ Inventeur: Ken, Victor  
1 bis, avenue Centrale  
F-92700 Colombes(FR)

⑰ Inventeur: Dauptain, Jean-Loup  
12, rue Louis Lumière  
F-59620 Aulnoye-Aymeries(FR)

⑲ Mandataire: Koch, Gustave et al,  
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam  
F-75009 Paris(FR)

⑳ Composition et procédé pour le traitement de surfaces métalliques phosphatées.

㉑ Composition pour le traitement de surfaces métalliques  
phosphatées comprenant un composé du type titane triva-  
lent et présentant un pH acide.

EP 0 085 626 A1

1 .  
Composition et procédé pour le traitement de surfaces métalliques phosphatées.

L'invention a pour objet une composition et un procédé pour le traitement, plus précisément le "post-traitement" de surfaces métalliques phosphatées, notamment lorsque ces surfaces doivent être subséquemment revêtues d'une couche de peinture.

Elle vise également un procédé de préparation de la composition et un concentré utilisable pour cette préparation.

La phosphatation, notamment la phosphatation au fer et au zinc, des surfaces métalliques en question, c'est-à-dire des surfaces de substrats à base de fer, d'acier, de zinc, de fer et d'acier galvanisés, d'aluminium et d'alliages des métaux qui précèdent, de cadmium et d'autres, a pour but de protéger ces surfaces contre la corrosion ; ces surfaces sont éventuellement recouvertes ensuite d'une couche de peinture qui peut être à base plus particulièrement de laques, vernis et émaux appliqués par exemple par immersion, électrophorèse, pistolage et autres.

Il existe déjà des traitements de surfaces métalliques phosphatées, appelés couramment rinçages passivants ou rinçages de post-traitement.

Ces traitements, qui ont pour but d'accroître encore l'efficacité de la protection contre la corrosion des surfaces métalliques préalablement phosphatées, mettent généralement en oeuvre des ions chrome trivalent et/ou hexavalent sous la forme de compositions ou solutions de chromatation à base de chromate appliquées en rinçage final ou passivant.

Tout en donnant satisfaction du point de vue de l'amélioration de la protection contre la corrosion ainsi réalisée, ces traitements présentent néanmoins deux inconvénients majeurs résidant, dans l'ordre d'importance,

- dans la haute toxicité --due aux ions chrome trivalent et hexavalent-- des solutions de chromatation mises en oeuvre et des effluents subséquents dont le traitement visant à éliminer les ions gênants s'impose,

5 - dans la forte coloration se traduisant par des taches jaunes visibles si la couche de peinture subséquemment appliquée est mince.

De nombreuses tentatives ont visé à remplacer le traitement de chromatage par des traitements à base de  
10 compositions exemptes de chrome.

Il a ainsi été proposé d'appliquer aux surfaces préalablement phosphatées, notamment

- des compositions renfermant des sels solubles de zirconium,

15 - des compositions renfermant des sels fluorés de calcium, zinc, aluminium, de titane tétravalent, de zirconium, de nickel,

20 - des compositions renfermant le titane tétravalent sous la forme de fluotitanate de potassium ou d'ammonium ou d'oxalate de potassium et de titanyle.

Bien que ces traitements aient permis de supprimer les inconvénients dûs à l'ion chrome et inhérents aux compositions qui en renferment, ils n'ont pas donné entièrement satisfaction en raison du fait que la protection contre la corrosion qu'ils conféraient aux surfaces traitées, était très nettement inférieure à celle réalisée à l'aide des compositions de chromatage.

L'invention a donc pour but, surtout, de fournir une composition et un procédé pour le traitement des  
30 surfaces métalliques phosphatées qui, tout en conférant à ces surfaces une protection équivalente à celle réalisée par les solutions de chromatage de l'art antérieur, ne présente plus les inconvénients de celles-ci.

Or, la Société demanderesse a eu le mérite de trouver que, de façon d'autant plus inattendue que les traitements de l'art antérieur mettant en oeuvre du titane tétravalent n'avaient pas été satisfaisants du point de vue de la protection conférée, le traitement à

l'aide d'une composition à base d'un composé du titane trivalent et exempte de chrome conférait aux surfaces métalliques traitées une protection équivalente à celle réalisée avec les solutions de chromatage de l'art antérieur.

Il s'ensuit que la composition de traitement conforme à l'invention est caractérisée par le fait qu'elle comprend une proportion efficace de composé du titane trivalent et qu'elle se présente avec un pH acide, étant entendu que, par l'expression "proportion efficace", on désigne la proportion de composé suffisante pour que la composition correspondante confère à la surface métallique traitée une protection équivalente à celle obtenue avec les solutions connues de chromatage.

Plus particulièrement, la composition conforme à l'invention renferme le titane trivalent à une concentration de 0,01 à 2 g/l, de préférence de 0,2 à 0,6 g/l et présente un pH de 2 à 7.

Plus particulièrement encore, la composition se présente sous la forme d'un concentré pouvant contenir, à titre indicatif, environ 10 à 50 g de titane trivalent par litre, ce concentré qui est maintenu de préférence à l'abri de l'oxygène de l'air jusqu'au moment de l'utilisation étant dilué à ce moment avec la quantité d'eau de préférence distillée ou déionisée, choisie pour aboutir à la concentration efficace en titane trivalent dans la composition finale.

Le procédé de traitement conforme à l'invention est caractérisé par le fait que, dans un procédé de phosphatation de surfaces métalliques et avant application éventuelle d'une couche de peinture, la surface métallique phosphatée est traitée par mise en contact de ladite surface avec une composition conforme à l'invention, la durée de mise en contact devant être suffisante pour conférer à la surface traitée la résistance à la corrosion recherchée.

Plus particulièrement, le traitement a lieu par

immersion, statique ou dynamique, de la surface métallique à traiter dans la composition selon l'invention, la durée de l'immersion étant de 10 à 60 secondes et la température de la composition inférieure à 90°C, de 5 préférence comprise entre 18 et 60°C.

La stabilité relativement faible, surtout en solution diluée et au contact de l'oxygène de l'air des composés renfermant du titane trivalent, qui s'oxyde rapidement en titane tétravalent, fait que la composition 10 conforme à l'invention sera préparée en général au moment de son utilisation et régénérée si nécessaire en cours d'opération par réduction du titane tétravalent formé en titane trivalent.

Suivant un aspect particulier, le procédé de 15 préparation de la composition conforme à l'invention est donc caractérisé par le fait que le titane trivalent est préparé *in situ* et avant l'application de la composition aux surfaces métalliques phosphatées, par mise en contact du titane tétravalent avec un moyen de réduction, 20 la composition étant ensuite, au cours du procédé de traitement des surfaces phosphatées, régénérée en titane trivalent par mise en contact notamment d'une fraction dérivée de la composition avec le susdit moyen de réduction de façon telle que la concentration de la composition 25 en composé de titane trivalent soit maintenue à la proportion efficace, notamment de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre, susmentionnée.

Suivant un autre aspect, le susdit procédé de préparation de la composition conforme à l'invention est 30 caractérisé par le fait que l'on a recours au concentré conforme à l'invention et que l'on maintient la concentration en titane trivalent de la composition ainsi obtenue à la valeur efficace par régénération en cours d'opération au contact d'un moyen de réduction du titane tétravalent en titane trivalent.

La susdite régénération peut avoir lieu en continu.

L'invention pourra encore être mieux comprise à

l'aide du complément de description et des exemples ci-après, lesquels complément de description et exemples étant donnés en rapport avec des modes de réalisation avantageux.

5 Se proposant, par conséquent, de traiter, en vue d'améliorer sa résistance à la corrosion, une surface métallique phosphatée devant éventuellement recevoir ultérieurement une ou plusieurs couches de peinture, on s'y prend comme suit ou de façon équivalente.

10 On soumet tout d'abord et de façon en soi connue ladite surface métallique qui peut être celle d'un substrat métallique à base de fer, d'acier, de zinc, de fer ou d'acier galvanisés, d'aluminium, d'alliages de ces métaux, de cadmium et autres, à un traitement de phosphatation comportant après dégraissage à l'aide notamment de lessives alcalines, l'action d'une composition classique acide de phosphatation au fer ou au zinc mise en oeuvre généralement à chaud et pendant plusieurs minutes par immersion ou par aspersion.

15 20 Après rinçage, notamment à l'eau du robinet puis à l'eau déionisée, on traite la surface métallique par la composition conforme à l'invention.

Celle-ci renferme un composé du titane trivalent à une concentration efficace, notamment de 0,01 à 2 g, 25 de préférence de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre et présente un pH acide, notamment de 2 à 7, de préférence de 2 à 5.

30 Les proportions de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre correspondent à une valeur de  $4,17 \cdot 10^{-3}$  à  $1,25 \cdot 10^{-2}$  atome-gramme de titane trivalent par litre.

Le pH peut être ajusté à l'aide de soude, d'ammoniaque, d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'autres acides ou bases.

35 La composition est mise en oeuvre à une température inférieure à 90°C et notamment choisie dans la gamme de 18 à 60°C.

Le traitement a lieu, de préférence, par immersion de la surface métallique dans la composition pen-

dant une durée généralement comprise entre 10 et 60 secondes.

La composition peut également être appliquée par pulvérisation ; cette technique est moins avantageuse 5 en raison de la sensibilité du titane trivalent à l'égard de l'oxydation.

Le traitement est suivi d'un rinçage à l'eau et d'un séchage, notamment à chaud, de la surface métallique avant application éventuelle d'une peinture pouvant 10 être choisie parmi les laques, vernis, émaux et autres, appliqués par tout procédé convenable.

Le rinçage avant application des peintures permet de diminuer le risque de cloquage de ces dernières.

La qualité de la protection anti-corrosion conférée peut être testée par l'essai au brouillard salin dont il sera plus particulièrement question en rapport 15 avec les exemples. Ce test est décrit dans les normes américaines ASTM B 117 et ASTM D 1654-61. L'appréciation de la résistance à la corrosion conférée se fait à l'aide 20 d'une échelle allant de 0 (résistance nulle) à 10 (très bonne résistance à la corrosion).

Le composé de titane trivalent peut être choisi dans le groupe comprenant le chlorure, le bromure, le fluorure, l'oxalate et le sulfate de titane trivalent 25 qui se sont révélés particulièrement actifs.

Avantageusement la composition conforme à l'invention est préparée au départ sous la forme d'un concentré ; à titre indicatif, on signale que ce concentré peut contenir environ 10 à 50 g de titane trivalent par 30 litre.

Ce concentré qui conduit à la composition selon l'invention par dilution avec la quantité convenable d'eau, de préférence déionisée pour éviter l'introduction d'agents polluants tels que le magnésium et le calcium, contient également les autres constituants éventuels de la composition, à savoir notamment :

- une faible quantité, notamment de l'ordre de 0,001 à 0,02 g/l d'agents tensio-actifs, en particulier

du type organique tels que les alcoylsulfonates de sodium ou les hydrocarbures éthoxylés,

5 - une faible proportion, notamment de 1 mg/l à 500 mg/l d'agents stabilisants, en particulier tels que le pyrogallol ou l'hydroquinone.

En raison de la sensibilité du titane trivalent à l'égard de l'oxygène de l'air, le susdit concentré est maintenu à l'abri de l'air jusqu'au moment de son utilisation.

10 Cette même sensibilité du titane trivalent fait que la composition selon l'invention doit être régénérée pour maintenir à une valeur efficace sa concentration en titane trivalent, ce qui peut être réalisé par mise en contact avec un moyen de réduction, notamment 15 un agent réducteur.

Du point de vue pratique, on peut faire composter à l'enceinte de traitement contenant la composition une conduite de dérivation dans laquelle on dispose l'agent réducteur.

20 Si le traitement par immersion est du type statique, on peut prélever la composition au fond de l'enceinte, la faire passer par la conduite de dérivation contenant l'agent de réduction et la réintroduire à la surface du bain constituant la composition.

25 Si le traitement d'immersion est du type dynamique avec translation des pièces comportant les surfaces phosphatées à traiter, on s'arrangera avantageusement pour que le sens du courant créé au sein de la composition, par suite du prélèvement dans la conduite de dé- 30 rivation, soit contraire au mouvement de translation des pièces.

Le moyen de réduction peut être soit un agent réducteur métallique ou chimique disposé dans une colonne, soit une cellule d'électrolyse, la colonne ou la 35 cellule étant traversée par la composition à régénérer en continu ou en discontinu de façon telle que la concentration en titane trivalent soit maintenue à la valeur efficace ; on suit les effets de l'oxydation du

bain et/ou de la régénération par simple dosage volumétrique oxydo-réducteur et on met en route ou on stoppe la régénération lorsque la proportion de la composition en titane trivalent sort des limites indiquées plus haut.

Les agents réducteurs utilisés peuvent être constitués :

- lorsqu'il s'agit de réducteurs métalliques, par de l'amalgame solide de zinc, par des grains de 10 cadmium, par des métaux de Raney, la réduction s'effectuant bien en milieu acide chlorhydrique ou sulfurique (0,5 à 2 N),

- lorsqu'il s'agit de réducteurs chimiques, par des borohydrides ou hypophosphites de métaux alcalins 15 du groupe comprenant  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; l'emploi de ces agents se fait à chaud et nécessite la présence d'un catalyseur ; il permet notamment d'amener le fluotitanate de potassium ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ) en  $\text{TiF}_3$ .

Quand la réduction est réalisée au moyen d'une 20 électrolyse, on utilise une électrode inerte, le procédé étant celui utilisé dans les batteries redox.

Compte tenu de l'exposé qui précède, il sera avantageux pour l'utilisateur de disposer simultanément de la composition de traitement et des moyens de réduction 25 permettant de régénérer et éventuellement de préparer ladite composition.

L'un des objets de l'invention est donc constitué par un produit industriel comprenant, d'une part la composition selon l'invention sous forme d'un concentré 30 dans lequel le titane est de préférence à l'état trivalent et, d'autre part un moyen de réduction propre à régénérer, par réduction du titane tétravalent en titane trivalent, la composition préparée à partir du concentré et, si nécessaire, d'amener dans une première phase la 35 concentration de la composition en titane trivalent à la valeur recherchée dans le cas où le concentré de départ est à base de titane tétravalent ou contient une trop faible proportion de titane trivalent.

Les exemples qui suivent sont relatifs à des modes de réalisation préférés de l'invention et montrent, de par les résultats réunis, les avantages de celle-ci.

EXAMPLE 1

5 Quinze éprouvettes constituées par des panneaux en "acier laminé à froid de qualité courante" d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 mm x 70 mm, sont soigneusement dégraissées à l'aide de trichloréthylène puis d'acétone ; elles sont ensuite soumises à un traitement de phosphatation au trempé.

Pour ce traitement, on utilise une composition de phosphatation du commerce, notamment celle connue sous la marque "Duridine 49"<sup>(R)</sup> et dont la concentration est de 3 % en poids.

15 Cette composition contient des agents phosphatants et des tensio-actifs.

Son pH est de 4,8 à 4,9.

Elle est mise en oeuvre à 60°C.

La durée de la trempe des éprouvettes dans la composition de phosphatation est de 10 minutes.

Le revêtement obtenu est un revêtement de phosphate de fer dont le poids de couche varie entre 0,2 et 0,3 g/m<sup>2</sup>.

On divise les quinze éprouvettes dont la surface 25 est ainsi phosphatée en trois séries de cinq.

La première série ou Série (1) n'est soumise à aucun traitement destiné à accroître la protection contre la corrosion ; elle est simplement soumise à deux rinçages successifs, à savoir :

30 - un rinçage à l'eau du robinet :

- temps : 10 secondes au trempé

- température : ambiante,

- un rinçage à l'eau déionisée :

- temps : 30 secondes au trempé

35 - température : ambiante.

La deuxième série ou Série (2) est soumise à un traitement de chromatage. On procède successivement à :

- un rinçage à l'eau du robinet :
  - temps : 10 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- un rinçage final dans une solution chromique de pH égal à 3,4, qui est préparée avec de l'eau déionisée et qui contient 0,25 g/l de chrome hexavalent ainsi que 0,06 g/l de chrome trivalent :
  - temps : 30 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- 10 - un rinçage à l'eau déionisée :
  - temps : 5 secondes au trempé
  - température : ambiante.

La troisième série ou Série (3) est soumise au traitement conforme à l'invention. On procède successivement à :

- un rinçage à l'eau du robinet :
  - temps : 10 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- un rinçage final dans une solution de chlorure de titane trivalent préparée à l'aide d'eau déionisée contenant 0,33 g/l de titane trivalent et dont le pH est ajusté avec de la soude à 3,4 :
  - temps : 30 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- 25 - un rinçage à l'eau déionisée :
  - temps : 5 secondes au trempé
  - température : ambiante.

Les quinze éprouvettes ainsi traitées sont séchées dans une étuve à 150°C pendant 5 minutes, puis on leur applique au trempé une peinture hydrosoluble (notamment celle de marque BOUVET, référence : Primaire A6 noir satiné n° 63 04 44) en respectant les conditions stipulées par le fournisseur, à savoir :

- viscosité : 25 à 30 secondes, mesurée à la coupe Ford n° 4,
- pH : 8,8 à 9,2
- temps d'égouttage : 10 minutes
- temps et température de cuisson : 15 minutes à 160°C.

On traite trois autres jeux de quinze éprouvettes dans les mêmes conditions.

Les éprouvettes sont ensuite soumises à un essai de corrosion au brouillard salin à 5 % à une température de 35°C dans les conditions spécifiées dans la norme ASTM B 117. Après 96 heures d'exposition à ce brouillard salin, on examine les résultats obtenus en utilisant la norme ASTM D 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats des trois séries d'essais effectués avec les trois jeux de quinze éprouvettes.

TABLEAU I

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
15	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	4	5,5
20	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0,4	9
25	Série (3) (traitée avec une solution à base de titane trivalent)	18 à 25	0,4	9

Ces résultats montrent que les éprouvettes traitées avec une composition à base de titane trivalent manifestent une résistance à la corrosion équivalente à un traitement de chromatage classique. Cette performance est d'autant plus remarquable que la présence d'ion chlorure apporté par le chlorure de titane (III) est bien connue pour son effet néfaste dans ce type de bain sur la tenue à la corrosion.

### 35 EXAMPLE 2

On utilise vingt-cinq éprouvettes constituées par

des panneaux en "acier laminé à froid de qualité courante" d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 mm x 70 mm. Ces éprouvettes sont soigneusement dégraissées à l'aide de trichloréthylène puis d'acétone avant de subir un 5 traitement de conversion phosphatante au trempé.

Ce traitement est réalisé avec la même composition de phosphatation qu'à l'exemple 1 et dans les conditions décrites à cet exemple.

Le revêtement obtenu est un revêtement de phosphate de fer dont le poids de couche varie entre 0,2 et 10 0,3 g/m<sup>2</sup>. On forme cinq séries de cinq éprouvettes qui sont traitées comme suit.

Série (1) :

- rinçage à l'eau du robinet :
  - temps : 10 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- rinçage à l'eau déionisée :
  - temps : 30 secondes au trempé
  - température : 60°C.

20 Série (2) :

- rinçage à l'eau du robinet :
  - temps : 10 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- chromatage dans une solution chromique préparée à partir d'eau déionisée qui contient 25 0,25 g/l de chrome hexavalent et 0,06 g/l de chrome trivalent et dont le pH est 3,4 :
  - temps : 30 secondes au trempé
  - température : 60°C,
- rinçage à l'eau déionisée :
  - temps : 5 secondes au trempé
  - température : ambiante.

Série (3) :

- rinçage à l'eau du robinet :
  - temps : 10 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- traitement par rinçage final dans une solution de fluotitanate de potassium préparée à partir

d'eau déionisée qui contient 5 g/l de fluotitanate de potassium (soit environ 1 g/l de titane tétravalent) et dont le pH est ajusté à 4,5 avec de la soude :

5

- temps : 30 secondes au trempé

- température : 60°C,

- rinçage à l'eau déionisée :

- temps : 5 secondes au trempé

- température : ambiante.

10 Série (4) :

- rinçage à l'eau du robinet :

- temps : 10 secondes au trempé

- température : ambiante,

- traitement par rinçage final dans une solution de fluotitanate de potassium et d'hypophosphite de sodium préparée à partir d'eau déionisée contenant 5 g/l de titane tétravalent et 10 g/l d'hypophosphite de sodium avec un pH ajusté à 4,5 avec de la soude :

20

- temps : 30 secondes au trempé

- température : 60°C,

- rinçage à l'eau déionisée :

- temps : 5 secondes au trempé

- température : ambiante.

25 Série (5) :

- rinçage à l'eau du robinet :

- temps : 10 secondes au trempé

- température : ambiante,

- traitement selon l'invention par rinçage final dans une solution de fluorure de titane trivalent contenant 0,3 g/l de titane trivalent.

30

Cette solution est préparée par dissolution de 5 g de fluotitanate de potassium et 10 g d'hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dans un litre d'eau déionisée, chauffage de ce mélange à 60°C et circulation en circuit fermé à l'aide d'une pompe péristaltique sur une colonne contenant 30 g de poudre de zinc.

35

En respectant un débit de circulation de 0,7 l/  
heure, on obtient au bout d'une heure une solu-  
tion de pH = 4,5 contenant 0,3 g/l de titane  
trivalent que l'on peut utiliser tel que (le  
5 schéma du montage utilisé est montré en figure  
1 et la courbe d'obtention du titane trivalent  
en figure 2).

Le montage montré figure 1 comporte :

- une enceinte 1 contenant des moyens de chauffa-  
ge, par exemple une résistance chauffante la, ainsi que  
10 la composition lb dans laquelle est effectué le traite-  
ment,

15 - des moyens de réduction du titane tétravalent  
en titane trivalent comprenant un réducteur métallique  
R disposé à l'intérieur d'une colonne 2 fixée sur un  
support 3 de façon à déboucher au-dessus de la composi-  
tion lb,

20 - une pompe 4 reliée par une canalisation 5 au  
fond de l'enceinte 1 et par une canalisation 6 au sommet  
de la colonne 2 et propre à prélever dans l'enceinte 1  
une fraction de la composition lb et de la faire passer  
par la colonne 2.

25 La courbe C montrée figure 2 illustre la varia-  
tion de la teneur du bain en grammes de Ti(III) par  
litre de composition (axe des ordonnées) en fonction du  
temps T exprimé en minutes pendant lequel est maintenu  
le recyclage (axe des abscisses) dans les conditions qui  
viennent d'être précisées.

Le traitement dans cette solution est comme suit :

30 - temps : 30 secondes au trempé

- température : 60°C,

- rinçage à l'eau déionisée :

- temps : 5 secondes au trempé

- température : ambiante.

35 Les éprouvettes ainsi préparées sont séchées dans  
une étuve à 150°C pendant 5 minutes, puis on leur appli-  
que au trempé la peinture hydrosoluble de l'exemple 1  
en respectant les conditions décrites à cet exemple.

Les éprouvettes sont ensuite soumises à un essai de corrosion au brouillard salin à 5 % à une température de 35°C dans les conditions spécifiées dans la norme ASTM B 117. Après 96 heures d'exposition audit brouillard salin, on examine les résultats obtenus conformément à la norme ASTM D 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats des essais réalisés sur trois jeux de vingt-cinq éprouvettes.

10

TABLEAU II

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
15	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	4	5,5
20	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0,4	9
25	Série (3) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium)	18 à 25	2,5	6,5
30	Série (4) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium et d'hypophosphite de sodium)	18 à 25	2,5	6,5
	Série (5) (traitée avec une solution de titane trivalent)	18 à 25	0,4	9

35

Ces résultats montrent que, dès que la composition contient une quantité suffisante de titane trivalent, les performances anticorrosion deviennent équivalentes à celles d'un rinçage chromique classique.

EXEMPLE 3

40

Trois séries de cinq éprouvettes constituées par des panneaux en "acier laminé à froid de qualité cou-

rante" d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 x 70 mm, sont soigneusement dégraissées au trichloréthylène puis à l'acétone avant d'être soumises aux traitements suivants :

- 5            - dégraissage au jet à l'aide d'une composition de dégraissage alcalin, notamment celle qui est commercialisée sous la marque "Ridoline 910" et dont
- 10          - la concentration d'utilisation est de 1 % en poids,
- la température d'application de 60°C et
- la durée du traitement de 90 secondes,
- la pression d'application étant de 1,5 bar,
- 15          - rinçage à l'eau du robinet :
- temps : 10 secondes au trempé
- température : ambiante,
- conversion phosphatante au jet à l'aide d'une solution de phosphatation, notamment celle commercialisée sous la marque "Granodine 16" dont
- 20          - la concentration en agents phosphatants et tensio-actifs est de 1,6 % en volume,
- la température d'application de 55°C,
- 25          - la durée d'application de 1 minute et
- la pression de 0,8 bar.

On obtient un revêtement de phosphate de zinc dont le poids de couche varie entre 2 et 3 g/m<sup>2</sup>.

Les trois séries de cinq éprouvettes sont alors traitées respectivement comme les trois séries de cinq éprouvettes de l'exemple 1.

Après séchage et application de la peinture hydrosoluble dans les conditions de l'exemple 1, les trois séries d'éprouvettes sont traitées de la façon décrite dans la norme ASTM B 117. Après 384 heures d'exposition au brouillard salin, on examine les résultats obtenus en utilisant la norme ASTM 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau III ci-dessous ; ils représentent

les moyennes des résultats de trois essais, c'est-à-dire des essais effectués avec trois jeux de trois séries de cinq éprouvettes.

TABLEAU III

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
5	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	5	4
10	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0	10
15	Série (3) (traitée avec une solution à base de titane trivalent)	18 à 25	0	10

20 Ces résultats confirment les conclusions formulées à l'exemple 1.

EXEMPLE 4

On utilise toujours des éprouvettes constituées par des panneaux en "acier laminé à froid de qualité courante" d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 x 70 mm.

25 Ces éprouvettes sont soigneusement dégraissées au trichloréthylène puis à l'acétone avant d'être traitées comme suit :

- dégraissage au jet au moyen d'une composition de dégraissage alcalin dans les conditions de l'exemple 3,
- rinçage à l'eau du robinet :
  - temps : 10 secondes au trempé
  - température : ambiante,
- conversion phosphatante au jet dans les conditions de l'exemple 3.

30 On obtient un revêtement de phosphate de zinc dont le poids de couche varie entre 2 et 3 g/m<sup>2</sup>.

35 On traite trois jeux de cinq séries de cinq

éprouvettes dans les conditions de l'exemple 2.

On soumet toutes les éprouvettes au test du brouillard salin (norme ASTM B 117). Après 384 heures de brouillard salin, on examine les résultats obtenus, en 5 utilisant les données de la norme ASTM D 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau IV ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats obtenus avec les trois jeux.

TABLEAU IV

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
10	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	5	4,5
15	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0	10
20	Série (3) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium)	18 à 25	3	6
25	Série (4) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium et d'hyppophosphite de sodium)	18 à 25	3	6
30	Série (5) (traitée avec une solution de titane trivalent)	18 à 25	0	10

35 Ces résultats confirment les conclusions formulées à l'exemple 2.

On dispose ainsi, et ce quel que soit le mode de réalisation adopté, d'une composition et d'un procédé de traitement des surfaces métalliques phosphatées dont les 40 caractéristiques et les avantages résultent clairement de ce qui précède.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus particulièrement envisagés ;  
5 elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Composition pour le traitement de surfaces métalliques phosphatées, caractérisée par le fait qu'elle comprend une proportion efficace de composé du titane trivalent et qu'elle se présente avec un pH acide.  
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend du titane trivalent à une concentration de 0,01 à 2 g/l, de préférence de 10 0,2 à 0,6 g/l et qu'elle présente un pH de 2 à 7.
3. Concentré pour la préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 et 2 par dilution avec de l'eau.
4. Concentré selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il comprend de 10 à 50 g de titane trivalent par litre.  
15
5. Concentré selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait qu'il contient au moins un agent tensio-actif et au moins un agent stabilisant.
6. Concentré selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait qu'il contient :  
20
  - de 0,001 à 0,02 g/l d'agents tensio-actifs du type organique tels que les alcoylsulfonates de sodium ou les hydrocarbures éthoxylés,
  - de 1 à 500 mg/l d'agents stabilisants tels que le pyrogallol ou l'hydroquinone.
7. Procédé de traitement de surfaces métalliques phosphatées, caractérisé par le fait qu'avant application éventuelle d'une couche de peinture, la surface métallique phosphatée est traitée par mise en contact de ladite surface avec une composition selon l'une des revendications 1 et 2, la durée de mise en contact devant être suffisante pour conférer à la surface traitée la résistance à la corrosion recherchée.  
30
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la surface à traiter est immergée dans la composition selon l'une des revendications 1 et 2.  
35

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la durée de l'immersion est de 10 à 60 secondes et la température de la composition inférieure à 90°C, de préférence comprise entre 18 et 60°C.

5        10. Procédé de préparation de la composition selon l'une des revendications 1 et 2 et mise en oeuvre dans le procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé par le fait que le titane trivalent est préparé *in situ* et avant l'application de la composition aux surfaces métalliques phosphatées, par mise en contact du titane tétravalent avec un moyen de réduction, la composition étant ensuite, au cours du procédé de traitement des surfaces phosphatées, régénérée en titane trivalent par mise en contact notamment d'une fraction dérivée de la composition avec le susdit moyen de réduction de façon telle que la concentration de la composition en composé de titane trivalent soit maintenue à la proportion efficace, notamment de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre.

20        11. Procédé de préparation de la composition selon l'une des revendications 1 et 2 et mise en oeuvre dans le procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé par le fait que l'on dilue le concentré selon l'une des revendications 3 à 6 et que l'on maintient la concentration en titane trivalent de la composition ainsi obtenue à la valeur efficace par régénération en cours d'opération au contact d'un moyen de réduction du titane tétravalent en titane trivalent.

30        12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que le moyen de réduction du titane tétravalent en titane trivalent est :

- un agent réducteur métallique ou chimique disposé dans une colonne ou
- une cellule d'électrolyse.

35        13. Produit industriel comprenant, d'une part, le concentré selon les revendications 3 à 6 et, d'autre part, un moyen de réduction propre à régénérer, par réduction du titane tétravalent en titane trivalent, la

composition préparée à partir du concentré et, si nécessaire, d'amener dans une première phase la concentration de la composition en titane trivalent à la valeur recherchée dans le cas où le concentré de départ 5 contient une trop faible proportion de titane trivalent.

Fig.1.

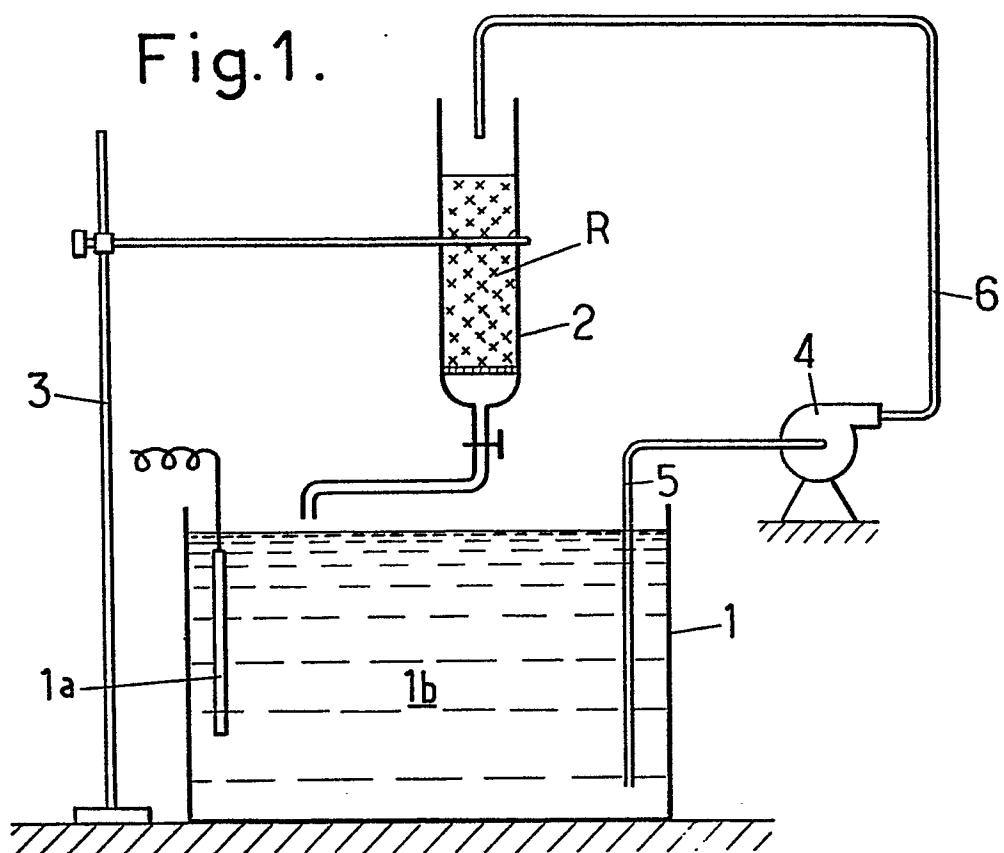
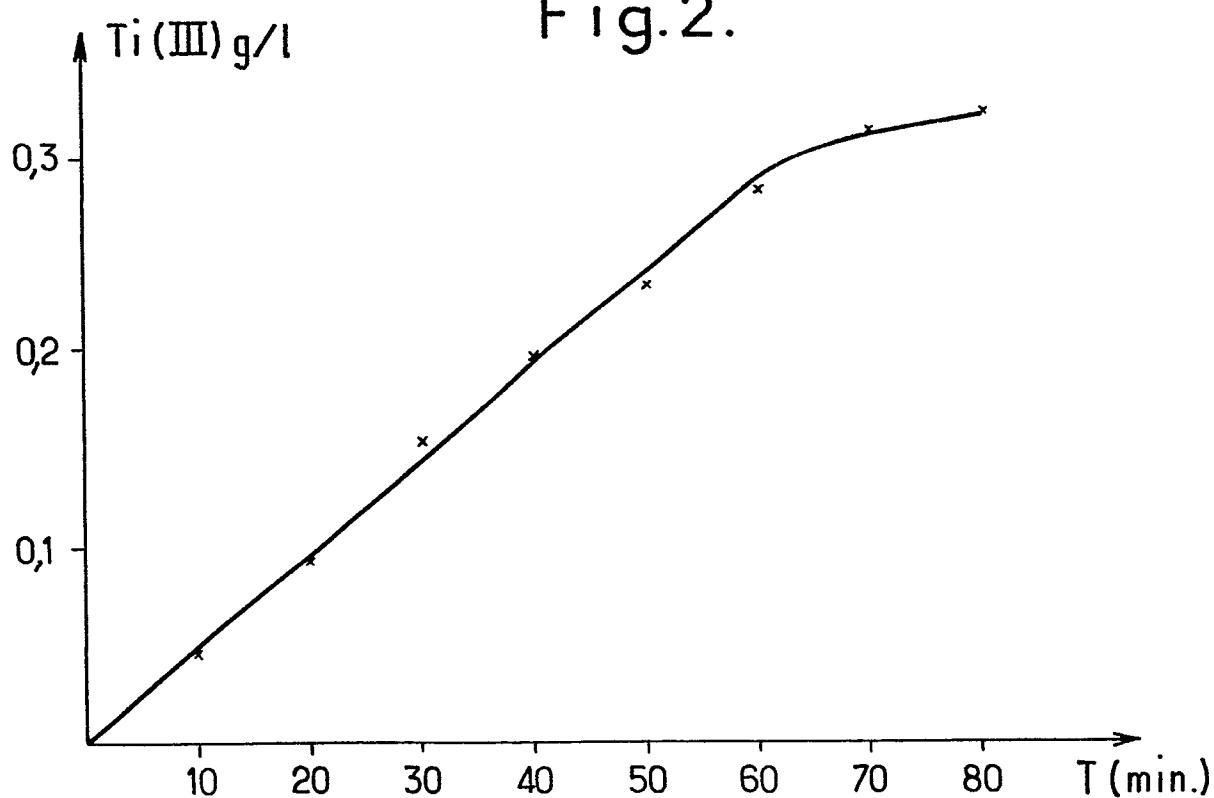


Fig.2.





Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0085626  
Numéro de la demande

EP 83 40 0204

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée			
A	FR-A-2 232 615 (PENNWALT CORP.) *Revendications 1,3*	1	C 23 F 7/08		
A	DE-C- 154 542 (PETER SPENCE) *Revendication; page 2, lignes 14-42*	11,12			
A	FR-A-2 339 683 (SOC.CONT.PARKER)				
A	FR-A-2 274 706 (LUBRIZOL)				
A	FR-A-2 117 256 (AMCHEM PRODUCTS)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)		
A	FR-A-1 388 662 (SOC.CONT.PARKER)		C 23 F 7/08 C 23 F 7/10 C 23 F 7/12 C 23 F 7/14 C 23 F 7/16		
A	US-A-2 970 935 (W.A.CAVANAGH)				
	-----				
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>	Date d'achèvement de la recherche <b>04-05-1983</b>	Examinateur <b>TORFS F.M.G.</b>			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				