

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: 85402589.7

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/76**

②② Date de dépôt: 20.12.85

③① Priorité: 21.12.84 FR 8419709

④③ Date de publication de la demande:
16.07.86 Bulletin 86/29

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑦① Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS**
28, Boulevard Camélinat
F-92233 Gennevilliers(FR)

⑦② Inventeur: **Schapira, Joseph**
32, rue Miollis
F-75015 Paris(FR)

⑦② Inventeur: **Ken, Victor**
1 bis Avenue Centrale
F-92700 Colombes(FR)

⑦② Inventeur: **Hoessler, Christian**
30, Boulevard du Lac
F-95880 Enghien(FR)

⑦② Inventeur: **Cot, Louis**
Résidence les Pins No. 3
F-34960 Clapiers(FR)

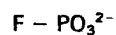
⑦② Inventeur: **Durand, Jean-Henri**
Les Hauts de l'Arnel Avenue Villeneuve Angoulême
F-34100 Montpellier(FR)

⑦② Inventeur: **Pelletier, Patrice**
Route de Caireval
F-13410 Lambesc(FR)

⑦④ Mandataire: **Koch, Gustave et al,**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris(FR)

⑥④ **Composition et procédé pour revêtir des surfaces métalliques d'une couche de conversion au phosphate de zinc.**

⑥⑦ Bain de conversion chimique au zinc caractérisé par le fait qu'il comporte, outre les constituants conventionnels, une quantité efficace d'ion fluorophosphate de formule:



qui peut être amené sous la forme de l'acide correspondant, d'un de ses sels alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou de son sel de zinc.

Bain et procédé de conversion chimique au zinc
de substrats métalliques

5

L'invention a pour objet un bain et un procédé de conversion chimique au zinc de substrats métalliques, notamment ceux à base de fer, de zinc, d'aluminium et des alliages de ces métaux.

10

Elle vise également un concentré propre à permettre la préparation des susdits bains.

15

On rappelle que, par l'expression "conversion chimique", on désigne les transformations superficielles des métaux, notamment en milieu acide, permettant de modifier leurs propriétés intrinsèques et de leur conférer de nouvelles caractéristiques physiques ou physico-chimiques, notamment en vue d'accroître leur résistance à la corrosion et de favoriser l'adhérence des revêtements filmogènes appliqués ultérieurement.

20

Traditionnellement, cette conversion chimique de substrats métalliques est réalisée par des traitements classiques de phosphatation au zinc et conduit au dépôt à la surface du métal d'une fine couche de phosphate insoluble.

25

D'une manière générale, les traitements classiques de phosphatation mettent en oeuvre des solutions acides qui, avant utilisation, contiennent les constituants suivants :

30

- de l'acide phosphorique H_3PO_4 ,
- un phosphate métallique primaire $(H_2PO_4)_2 Me$, Me représentant souvent le zinc et/ou le fer, mais pouvant aussi représenter le manganèse, le nickel, le cuivre, le calcium, le magnésium ou leurs mélanges,
- un accélérateur constitué par des éléments tels que les chlorates, les nitrites et/ou les nitrates, le métanitrobenzènesulfonate de sodium, les peroxydes.

35

Ces traitements peuvent être effectués par pulvérisation des susdites solutions sur les objets à traiter ou par immersion de ceux-ci dans des bains constitués par ces solutions, généralement à des températures supérieures à 30°C.

Le traitement de pulvérisation ou d'immersion s'insère comme suit dans une séquence d'étapes opérationnelles pouvant comprendre :

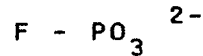
- une ou plusieurs étapes de dégraissage,
- 10 - une ou plusieurs étapes de rinçage,
- de préférence, une étape de conditionnement de la surface du substrat à traiter,
- l'étape de conversion chimique au zinc proprement dite,
- 15 - une étape de rinçage,
- de préférence, une étape de passivation en milieu chromique,
- une étape de rinçage,
- une étape de séchage ou d'étuvage.

20 Il existe déjà de très nombreux bains de conversion chimique dont certains contiennent des fluorures libres ou complexes sous la forme notamment des acides fluorhydrique (HF), fluorosilicique (H_2SiF_6) ou fluoborique (HBF_4).

25 Devant les exigences toujours plus grandes des utilisateurs en matière de tenue à la corrosion d'objets à base de fer, de zinc, d'aluminium et de leurs alliages, la Société Demanderesse s'est employée à perfectionner les bains de conversion chimique existants et a eu le mérite
30 de trouver, à l'issue de recherches approfondies, que la mise en oeuvre dans un bain de phosphatation au zinc d'une quantité efficace d'au moins un composé comportant au moins un atome de fluor lié chimiquement à un atome de phosphore, de préférence une quantité efficace d'ion fluorophosphate, permettait d'aboutir au but recherché.
35

Il s'ensuit que le bain de conversion chimique au

zinc conforme à l'invention comporte, outre les constituants conventionnels, une quantité efficace d'au moins un composé comportant au moins un atome de fluor lié chimiquement à un atome de phosphore, de préférence une quantité efficace d'ion fluorophosphate de formule :



qui peut être amené sous la forme de l'acide correspondant, d'un de ses sels alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou de son sel de zinc.

10 Selon un mode de réalisation avantageux, le susdit bain comporte de 1 à 10 g/l, de préférence de 2 à 7 g/l, d'ion zinc et de 1 à 10 g/l, de préférence de 2 à 7 g/l, d'ion fluorophosphate.

15 Le procédé de conversion chimique conforme à l'invention consiste à mettre en oeuvre sur les substrats à traiter le susdit bain par pulvérisation ou par trempe des substrats, la température du bain étant de 30 à 70°C, de préférence de 50 à 55°C, le contact entre bain et substrat étant maintenu pendant 5 à 200 secondes.

20 Le concentré conforme à l'invention comporte l'ion fluorophosphate, l'ion zinc et les constituants conventionnels du bain de conversion chimique selon l'invention en des proportions telles que ce bain puisse être obtenu par dilution avec la quantité appropriée d'eau.

25 Suivant un mode de réalisation avantageux, ledit concentré présente la composition centésimale suivante :

- ion zinc compris entre 2 et 20 g, de préférence entre 2 et 14 g pour 100 g de concentré,
- ion monofluorophosphate compris entre 2 et 20 g, de préférence entre 1 et 14 g pour 100 g de concentré,
- ion phosphate compris entre 6 et 40 g, de préférence entre 6 et 30 g pour 100 g de concentré,
- ion nickel entre 1 et 4 g, de préférence 1 à 2 g pour 100 g de concentré.

35 L'invention vise encore un certain nombre d'autres dispositions dont il sera question plus loin et, en parti-

culier, l'application de l'ion fluorophosphate dans les bains de conversion chimique.

Elle pourra, de toute façon, être bien comprise à l'aide du complément de description qui suit et des exemples, ledit complément de description et lesdits exemples étant relatifs à des modes de réalisation avantageux.

Se proposant, par conséquent, de constituer le bain de conversion chimique conforme à l'invention, on fait comporter à un bain conventionnel de conversion chimique au zinc une quantité de 1 à 10 g/l, de préférence de 2 à 7 g/l, d'ion zinc et de 1 à 10 g/l, de préférence de 2 à 7 g/l, d'ion fluorophosphate.

Le susdit bain est acide, de préférence de pH 2,6 à 3,3, et comprend, outre l'ion zinc et l'ion fluorophosphate,

- de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 ,
- l'ion nickel,
- éventuellement les ions classiques utilisés dans les bains de conversion chimique, à savoir Ca, Fe, Mn et autres,

- un accélérateur choisi dans le groupe comprenant les nitrites et/ou les nitrates, les chlorates et autres.

L'anion fluorophosphate peut être amené sous forme de monofluorophosphate alcalin ou d'ammonium, notamment de potassium K_2PO_3F , de monofluorophosphate de zinc $ZnPO_3F$ et autres, ou de leurs mélanges.

L'ion zinc peut être amené de toute manière appropriée et notamment sous forme de ses sels tels que le nitrate ou le phosphate ou de son oxyde.

L'ion nickel peut être amené de toute manière appropriée et notamment sous forme de ses sels tels que le carbonate ou le nitrate.

Les meilleurs résultats sont obtenus quand le zinc est amené sous forme combinée de l'anion monofluorophosphate.

L'ion phosphate est présent en une quantité com-

prise entre 3 et 20 g/l, de préférence entre 3 et 15 g/l, et l'ion nickel en une quantité comprise entre 0,5 et 2 g/l, de préférence 0,5 à 1 g/l.

L'accélérateur peut être présent en une quantité
5 comprise entre 40 et 150 mg/l.

Les ions classiques tels que Fe, Ca, Mn peuvent être présents en une quantité comprise entre 0 et 5 g/l.

Des compositions particulières de bain de conversion conforme à l'invention sont données dans les exemples.
10

Une composition avantageuse de concentré est la suivante :

	eau industrielle :	32,9
	ZnPO ₃ F :	8,0
15	ZnO :	6,8
	H ₃ PO ₄ 75 % :	24,8
	HNO ₃ 58 % :	22,5
	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O :	5,0.

Pour ajuster éventuellement la teneur en K₂PO₃F, on peut prévoir une solution de ce produit comportant 3,8g
20 de K₂PO₃F dans 96,2 g d'eau industrielle.

On peut également prévoir la commercialisation du concentré sous la forme d'un "kit" à deux récipients renfermant respectivement le concentré et la solution aqueuse
25 de K₂PO₃F.

Pour préparer le bain conforme à l'invention à partir d'un tel concentré, on dilue celui-ci avec environ 95 % d'eau industrielle.

La mise en oeuvre du bain conforme à l'invention dans le cadre du procédé selon l'invention conduit à des
30 couches de conversion présentant une remarquable résistance à la corrosion, nettement supérieure à celle que présentent les couches obtenues selon les procédés de phosphatation classiques.

Dans les exemples qui suivent, on met en évidence
35 les résultats avantageux obtenus à l'aide de composés dans

lesquels un atome de fluor est lié chimiquement à un atome de phosphore par rapport aux résultats obtenus avec des bains classiques, dont certains sont à base de composés comportant un atome de fluor libre ou complexé. Pour illustrer la tenue à la corrosion des couches de conversion dans l'édification desquelles les composés utilisés conformément à l'invention et notamment l'ion monofluorophosphate participent favorablement, on a soumis des substrats métalliques traités dans les bains conformes à l'invention à des tests de corrosion accélérée comme celui dit "au brouillard salin" suivant la norme NF X 41-002.

Les substrats utilisés sont des éprouvettes métalliques de dimensions approximativement égales, voisines de 10 x 10 cm, constituées par

- des tôles d'acier laminé à froid,
- des tôles galvanisées,
- des tôles électrozinguées.

Ces éprouvettes sont traitées soit dans un bain de conversion chimique au trempé classiquement utilisé dans l'industrie, soit dans divers bains conformes à l'invention.

Préalablement à ce traitement de conversion chimique, les éprouvettes sont toutes soumises à une même gamme de prétraitements préconisés par la Société Demanderesse, à savoir :

1°) un dégraissage alcalin au trempé (en deux stades) utilisant un bain dégraissant constitué par une base minérale à base de soude et par une base mouillante à base de tensio-actifs non ioniques, commercialisé par la Demanderesse sous la forme de deux produits respectivement de marque "RIDOLINE 1550 CF/2" et "RIDOSOL 550 CF", les deux stades étant caractérisés

- pour le premier :

. par une concentration de 1,8 % en volume de RIDOLINE 1550 CF/2 + 10 %, par rapport à la charge, de RIDOSOL 550 CF,

- . par une température de 65°C,
- . par une durée de 4 minutes,
- pour le deuxième :
 - . par une concentration de 0,3 % en volume de
 - 5 RIDOLINE 1550 CF/2
 - . par une température de 60°C,
 - . par une durée de 2 minutes,
 - 2°) un rinçage froid courant au trempé de 2 minutes dans de l'eau industrielle,
 - 10 3°) un conditionnement de surface au trempé en eau déminéralisée à l'aide d'un agent d'affinage à base de phosphate de titane, commercialisé par la Demanderesse sous la marque "FIXODINE 5", la concentration étant de 2 g/l et la durée de 2 minutes.
 - 15 Ensuite, les éprouvettes sont plongées pendant 150 secondes dans l'un des susdits bains de conversion chimique.
 - Enfin, elles sont soumises à
 - une étape de rinçage,
 - 20 - une étape de passivation en milieu chromique,
 - une étape de rinçage,
 - une étape de séchage ou d'étuvage.

EXEMPLE 1

Il s'agit d'un exemple comparatif mettant en oeuvre un bain classique, ci-après désigné par Bain A et dont la composition est la suivante :

	PO_4^{3-}	:	15	g/l
	Zn^{++}	:	0,8	g/l
	ClO_3^-	:	0,6	g/l
30	Ni^{++}	:	0,65	g/l
	NO_3^-	:	7,5	g/l
	NO_2^-	:	40	mg/l.

Dix échantillons de chacun des types d'éprouvettes identifiées plus haut sont traités dans le bain A pendant 150 secondes, puis rincés et enfin étuvés à 110°C pendant 10 minutes.

Pour apprécier leur tenue à la corrosion, les diverses éprouvettes ainsi traitées sont exposées à l'agressivité d'un brouillard salin, obtenu à l'aide d'un appareil d'essai au brouillard salin. Les conditions de ces
5 essais étaient les suivantes :

- température régnant dans l'enceinte : $35^{\circ}\text{C} \pm 1$
- solution à 5 % de NaCl, de pH égal à 7, utilisée pour former le brouillard salin,
- humidité de l'air remplissant l'enceinte : 85 - 90 %
10 (humidité relative) et pression à l'intérieur de l'enceinte : 1 bar.

L'efficacité du traitement de conversion a été appréciée visuellement et les résultats, c'est-à-dire l'avancement de l'oxydation exprimé en % pour une durée
15 d'exposition donnée, figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 2

Il s'agit d'un exemple mettant en oeuvre un bain conforme à l'invention, dénommé ci-après Bain B et dont la composition est la suivante :

20	Zn^{++}	:	4,88 g/l
	PO_3F^{2-}	:	5,0 g/l
	PO_4^{3-}	:	7,3 g/l
	Ni^{++}	:	0,5 g/l
	NO_3^-	:	6,6 g/l
25	K^+	:	1,79 g/l
	NO_2^-	:	40 mg/l.

De la même manière que dans l'exemple précédent, dix échantillons de chacun des types d'éprouvettes ont été plongés pendant 150 secondes dans le bain B, puis rincés
30 et ensuite étuvés à 110°C pendant 10 minutes et finalement exposés au brouillard salin dans les conditions exposées à l'exemple 1.

L'efficacité du traitement de conversion a été appréciée visuellement et les résultats, c'est-à-dire
35 l'avancement de l'oxydation exprimé en % pour une durée d'exposition donnée, figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 3

Il s'agit d'un exemple comparatif mettant en oeuvre un bain classique dans lequel a été incorporée une quantité équivalente à celle de l'exemple précédent d'ion fluorure, sous forme libre, notamment sous forme de HF, dénommé bain C et dont la composition est la suivante :

	PO_4^{3-}	:	15	g/l
	Zn^{++}	:	1,4	g/l
	F^-	:	1,0	g/l
10	ClO_3^-	:	0,6	g/l
	NO_3^-	:	7,5	g/l
	NO_2^-	:	40	mg/l.

De la même manière que dans l'exemple précédent, dix échantillons de chacun des types d'éprouvettes ont été plongés pendant 150 secondes dans le bain C, puis rincés et ensuite étuvés à 110°C pendant 10 minutes et finalement exposés au brouillard salin dans les conditions exposées à l'exemple 1.

L'efficacité du traitement de conversion a été appréciée visuellement et les résultats, c'est-à-dire l'avancement de l'oxydation exprimé en % pour une durée d'exposition donnée, figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 4

Il s'agit d'un exemple mettant en oeuvre un bain conforme à l'invention, dénommé ci-après Bain D et dont la composition est la suivante :

	Zn^{++}	:	2	g/l
	PO_3F^{2-}	:	3,0	g/l
	PO_4^{3-}	:	10	g/l
30	Ni^{++}	:	0,5	g/l
	NO_3^-	:	6,6	g/l
	NO_2^-	:	40	mg/l.

De la même manière que dans l'exemple précédent, dix échantillons de chacun des types d'éprouvettes ont été plongés pendant 150 secondes dans le bain D, puis rincés et ensuite étuvés à 110°C pendant 10 minutes et finalement

exposés au brouillard salin dans les conditions exposées à l'exemple 1.

L'efficacité du traitement de conversion a été appréciée visuellement et les résultats, c'est-à-dire l'avancement de l'oxydation exprimé en % pour une durée d'exposition donnée, figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 5

Il s'agit d'un exemple mettant en oeuvre un bain conforme à l'invention, dénommé ci-après Bain E et dont la composition est la suivante :

	Zn^{++}	:	7,0	g/l
	PO_3F^{2-}	:	7,0	g/l
	PO_3^{3-}	:	6,0	g/l
	Ni^{++}	:	0,5	g/l
15	NO_3^-	:	9,0	g/l
	K^+	:	3,2	g/l
	NO_2^-	:	40	mg/l.

De la même manière que dans l'exemple précédent, dix échantillons de chacun des types d'éprouvettes ont été plongés pendant 150 secondes dans le bain E, puis rincés et ensuite étuvés à 110°C pendant 10 minutes et finalement exposés au brouillard salin dans les conditions exposées à l'exemple 1.

L'efficacité du traitement de conversion a été appréciée visuellement et les résultats, c'est-à-dire l'avancement de l'oxydation exprimé en % pour une durée d'exposition donnée, figurent dans le tableau 1.

30

35

TABLEAU 1

	Nature de l'éprouvette	Bain A	Bain B	Bain C	Bain D	Bain E
5	tôles d'acier	enrouillement total, c'est-à-dire 100 %, après 6 h d'exposition	traces de rouille légère c'est-à-dire 10% après 30 h d'exposition	enrouillement de 100% après 6 h d'exposition	enrouillement de 50 % après 30h d'exposition	enrouillement de 20 % après 30 h d'exposition
10	tôles galvanisées	apparition de rouille brune après environ 200 h d'exposition	apparition de taches de rouille rouge après 400 h d'exposition	apparition de taches nombreuses de rouille rouge après environ 200 h d'exposition	apparition de taches nombreuses après environ 300 h d'exposition	apparition de taches nombreuses après environ 400 h d'exposition
15	tôles électrozinguées	enrouillement total, c'est-à-dire 100 %, après 6 h d'exposition	aspect grisâtre, pas d'altération de la surface après 30 h d'exposition; 0% d'enrouillement	enrouillement total, c'est-à-dire 100 %, de la surface après 8 h d'exposition	enrouillement de 30 % après 30 h d'exposition	aspect grisâtre enrouillement de 10 % après 30 h d'exposition

20

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 spécialement envisagés ; elle en embrasse, au

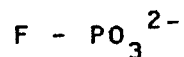
25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Bain de conversion chimique au zinc caracté-
risé par le fait qu'il comporte, outre les constituants
conventionnels, une quantité efficace d'au moins un com-
posé comportant au moins un atome de fluor lié chimique-
ment à un atome de phosphore, de préférence une quantité
efficace d'ion fluorophosphate de formule :



qui peut être amené sous la forme de l'acide correspon-
dant, d'un de ses sels alcalins, alcalino-terreux ou
d'ammonium ou de son sel de zinc.

2. Bain selon la revendication 1, caractérisé par
le fait qu'il comporte de 1 à 10 g/l, de préférence de 2 à
7 g/l, d'ion zinc et de 1 à 10 g/l, de préférence de 2 à 7
g/l, d'ion fluorophosphate.

3. Bain selon la revendication 1, caractérisé par
le fait qu'il présente la composition suivante :

	Zn^{++}	:	4,88 g/l
	PO_3F^{2-}	:	5,0 g/l
20	PO_4^{3-}	:	7,3 g/l
	Ni^{++}	:	0,5 g/l
	NO_3^-	:	6,6 g/l
	K^+	:	1,79 g/l
25	NO_2^-	:	40 mg/l.

4. Concentré propre à la préparation d'un bain de
conversion chimique selon l'une des revendications 1 à 3,
caractérisé par le fait qu'il présente la composition cen-
tésimale suivante :

- ion zinc compris entre 2 et 20 g, de préférence
entre 2 et 14 g pour 100 g de concentré,
- ion monofluorophosphate compris entre 2 et 20 g,
de préférence entre 1 et 14 g pour 100 g de concentré,
- ion phosphate compris entre 6 et 40 g, de préfé-
rence entre 6 et 30 g pour 100 g de concentré,
- ion nickel entre 1 et 4 g, de préférence 1 à 2 g
pour 100 g de concentré.

5. Procédé de conversion chimique de substrats
métalliques notamment à base de fer, de zinc, d'aluminium

et des alliages de ces métaux, comportant :

- une ou plusieurs étapes de dégraissage,
 - une ou plusieurs étapes de rinçage,
 - de préférence, une étape de conditionnement de la
- 5 surface du substrat à traiter,
- l'étape de conversion chimique au zinc proprement dite,
 - une étape de rinçage,
 - de préférence, une étape de passivation en milieu
- 10 chromique,
- une étape de rinçage,
 - une étape de séchage ou d'étuvage,
- caractérisé par le fait qu'il comprend la mise en oeuvre sur le substrat à traiter d'un bain de conversion chimique
- 15 selon l'une des revendications 1 à 3 par pulvérisation ou par trempe du substrat, la température du bain étant de 30 à 70°C, de préférence de 50 à 55°C, le contact entre bain et substrat étant maintenu pendant 5 à 200 secondes.

6. Application à la constitution d'un bain de

20 conversion chimique au zinc de l'ion fluorophosphate de formule $F-PO_3^{2-}$ amené sous la forme de l'acide correspondant, d'un de ses sels alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou de son sel de zinc.

7. Kit comprenant dans deux récipients distincts

25 respectivement le concentré selon la revendication 4 et une solution aqueuse de monofluorophosphate alcalin.

30

35



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	FR-A-1 477 179 (PENNSALT CHEMICALS) * Résumé, point A1, 3; exemple 5, page 4; page 4, colonne de droite, paragraphe 1 *	1,2,6	C 23 C 22/76
Y	* Page 4, colonne de droite, paragraphes 1 et 2 *	3-5	
Y	FR-A-1 538 275 (SOC. CONT. PARKER) * Page 3, exemples 1,4; page 2, colonne de droite, lignes 1-7 *	3-5	
X	DE-A-2 717 541 (THE DIVERSEY CORP.) * Revendications 1,5; page 1, lignes 26-28 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	US-A-4 391 652 (N. DAS)		C 23 C 22/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-03-1986	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			