



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 187 597**  
**B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
20.09.89

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 23 C 22/76**

(21) Numéro de dépôt : 85402589.7

(22) Date de dépôt : 20.12.85

(54) Composition et procédé pour revêtir des surfaces métalliques d'une couche de conversion au phosphate de zinc.

(30) Priorité : 21.12.84 FR 8419709

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

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
20.09.89 Bulletin 89/38

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

(56) Documents cités :  
DE-A- 2 717 541  
FR-A- 1 477 179  
FR-A- 1 538 275  
US-A- 4 391 652

(73) Titulaire : COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS  
INDUSTRIELS  
28, Boulevard Camélinat  
F-92233 Gennevilliers (FR)

(72) Inventeur : Schapira, Joseph  
32, rue Miollis  
F-75015 Paris (FR)  
Inventeur : Ken, Victor  
1 bis Avenue Centrale  
F-92700 Colombes (FR)  
Inventeur : Hoessler, Christian  
30, Boulevard du Lac  
F-95880 Enghien (FR)  
Inventeur : Cot, Louis  
Résidence les Pins No. 3  
F-34960 Clapiers (FR)  
Inventeur : Durand, Jean-Henri  
Les Hauts de l'Arnel Avenue Villeneuve Angoulême  
F-34100 Montpellier (FR)  
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)

**EP 0 187 597 B1**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

L'invention 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.

Elle vise également un concentré et un kit propres à permettre la préparation des susdits bains.

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.

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.

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

- de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ ,
- un phosphate métallique primaire  $(H_2PO_4)_2Me$ , 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.

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,
- 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,
- une étape de rinçage,
- de préférence, une étape de passivation en milieu chromique,
- une étape de rinçage,
- une étape de séchage ou d'étuvage.

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 ( $HB F_4$ ).

Il existe par ailleurs des bains de chromatisation chimique de bandes de métaux mettant en œuvre l'ion fluophosphorique (FR-A-1 477 179).

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 de trouver, à l'issue de recherches approfondies, que la mise en œuvre 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.

Il s'ensuit que le bain de phosphatation au zinc conforme à l'invention comporte :

- de 1 à 10 g/l d'ion fluorophosphate de formule :



- de 1 à 10 g/l d'ion zinc,
- entre 3 et 20 g/l d'ion phosphate et
- entre 0,5 et 2 g/l d'ion nickel.

L'ion fluorophosphate peut être introduit dans le bain en ayant recours à l'acide correspondant ou à l'un de ses sels alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou à son sel de zinc.

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

Le procédé de phosphatation conforme à l'invention consiste à mettre en œuvre 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.

Le concentré propre à la préparation du bain de phosphatation selon l'invention obtenu par dilution avec la quantité appropriée d'eau se caractérise par 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.

5 L'invention concerne également un kit, tel que défini à la revendication II, pour la préparation du bain de l'invention.

L'invention vise encore un certain nombre d'autres dispositions dont il sera question plus loin.

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  
10 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  
15 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,

20 — 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.

25 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  
30 monofluorophosphate.

L'ion phosphate est présent en une quantité comprise 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 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  
35 5 g/l.

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

Une composition avantageuse de concentré est la suivante :

40	eau industrielle :	32,9
	$ZnPO_3F$ :	8,0
	$ZnO$ :	6,8
45	$H_3PO_4$ 75 % :	24,8
	$HNO_3$ 58 % :	22,5
50	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ :	5,0

Pour ajuster éventuellement la teneur en  $K_2PO_3F$ , on peut prévoir une solution de ce produit comportant 3,8 g de  $K_2PO_3F$  dans 96,2 g d'eau industrielle.

On peut également prévoir la commercialisation du concentré sous la forme d'un « kit » à deux  
55 récipients renfermant respectivement le concentré et la solution aqueuse de  $K_2PO_3F$ .

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

Dans les exemples qui suivent, on met en évidence 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  
65 l'édification desquelles les composés utilisés conformément à l'invention et notamment l'ion monofluoro-

## EP 0 187 597 B1

phosphate 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 × 41-002.

Les substrats utilisés sont des éprouvettes métalliques de dimensions approximativement égales, voisines de 10 × 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 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,

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.

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,
- 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 œuvre un bain classique, ci-après désigné par Bain A et dont la composition est la suivante :

PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	15 g/l
Zn <sup>++</sup> :	0,8 g/l
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	0,6 g/l
Ni <sup>++</sup> :	0,65 g/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	7,5 g/l
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :	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 essais étaient les suivantes :

- température régnant dans l'enceinte : 35 °C ± 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 % (humidité relative) et pression à l'intérieur de l'enceinte : 1 bar.

## EP 0 187 597 B1

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.

5

### Exemple 2

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

10	Zn <sup>++</sup> :	4,88 g/l
	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup> :	5,0 g/l
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	7,3 g/l
15	Ni <sup>++</sup> :	0,5 g/l
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	6,6 g/l
20	K <sup>+</sup> :	1,79 g/l
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :	40 mg

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 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

### Exemple 3

Il s'agit d'un exemple comparatif mettant en œuvre 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 <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	15 g/l
40	Zn <sup>++</sup> :	1,4 g/l
	F <sup>-</sup> :	1,0 g/l
	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	0,6 g/l
45	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	7,5 g/l
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :	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.

55

### Exemple 4

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

	Zn <sup>++</sup> :	2 g/l
65	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup> :	3,0 g/l

## EP 0 187 597 B1

	$\text{PO}_4^{3-}$ :	10 g/l
	$\text{Ni}^{++}$ :	0,5 g/l
5	$\text{NO}_3^-$ :	6,6 g/l
	$\text{NO}_2^-$ :	40 mg/l

10 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.

15 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

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

	$\text{Zn}^{++}$ :	7,0 g/l
25	$\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ :	7,0 g/l
	$\text{PO}_4^{3-}$ :	6,0 g/l
	$\text{Ni}^{++}$ :	0,5 g/l
30	$\text{NO}_3^-$ :	9,0 g/l
	$\text{K}^+$ :	3,2 g/l
35	$\text{NO}_2^-$ :	40 mg/l

40 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.

45 (Voir Tableau 1 page 7)

50

55

60

65

Tableau 1

	Nature de l'éprouvette	Bain A	Bain B	Bain C	Bain D	Bain E
5						
10	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
15	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
20						
25	tôles électro-zinguées	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
30						

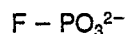
Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés ;  
 35 elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

### Revendications

- 40 1. Bain de phosphatation au zinc ne contenant pas d'ion chrome, caractérisé par le fait qu'il comporte :  
 — de 1 à 10 g/l d'ion fluorophosphate de formule :



- 45 — de 1 à 10 g/l d'ion zinc,  
 — entre 3 et 20 g/l d'ion phosphate et  
 — entre 0,5 et 2 g/l d'ion nickel.  
 2. Bain de phosphatation au zinc selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte de 2 à  
 50 7 g/l d'ion fluorophosphate.  
 3. Bain de phosphatation au zinc selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comporte de 2 à 7 g/l d'ion zinc.  
 4. Bain de phosphatation au zinc selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il comporte entre 3 et 15 g/l d'ion phosphate.  
 55 5. Bain de phosphatation au zinc selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'il comporte entre 0,5 et 1 g/l d'ion nickel.  
 6. Bain de phosphatation au zinc selon l'une des revendications 1 à 5, ne contenant pas d'ion chrome, caractérisé par le fait qu'il comporte :  
 — de 2 à 7 g/l d'ion fluorophosphate de formule :



- 60 — de 2 à 7 g/l d'ion zinc,  
 — entre 3 et 15 g/l d'ion phosphate et,  
 65 — entre 0,5 et 1 g/l d'ion nickel.

## EP 0 187 597 B1

7. Bain selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il présente la composition suivante :

5	Zn <sup>++</sup> :	4,88 g/l
	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup> :	5,0 g/l
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	7,3 g/l
10	Ni <sup>++</sup> :	0,5 g/l
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	6,6 g/l
	K <sup>+</sup> :	1,79 g/l
15	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :	40 mg/l

8. Procédé de phosphatation au zinc de substrats métalliques notamment à base de fer, de zinc, d'aluminium et des alliages de ces métaux, comportant :

- 20 — une ou plusieurs étapes de dégraissage,
- une ou plusieurs étapes de rinçage,
- de préférence, une étape de conditionnement de la surface du substrat à traiter,
- l'étape de phosphatation au zinc proprement dite,
- une étape de rinçage,
- 25 — de préférence, une étape de passivation en milieu chromique,
- une étape de rinçage,
- une étape de séchage ou d'étuvage,

caractérisé par le fait qu'il comprend la mise en œuvre sur le substrat à traiter d'un bain de phosphatation selon l'une des revendications 1 à 7 par pulvérisation ou par trempe du substrat, la température du bain étant de 30 à 70 °C, le contact entre bain et substrat étant maintenu pendant 5 à 200 secondes.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la température du bain de phosphatation est de 50 à 55 °C.

10. Concentré propre à la préparation d'un bain de phosphatation selon l'une des revendications 1 à 7 obtenu par dilution avec une quantité appropriée d'eau, caractérisé par le fait qu'il présente la composition centésimale suivante :

- 35 — 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,
- 40 — ion nickel entre 1 et 4 g, de préférence 1 à 2 g pour 100 g de concentré.

11. Kit pour la préparation du bain selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il comprend dans deux récipients distincts respectivement :

— un concentré selon la revendication 10 propre à être dilué avec 95 % d'eau et présentant la composition suivante pour 100 g :

45	eau industrielle :	32,9
	ZnPO <sub>3</sub> F :	8,0
50	ZnO :	6,8
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 75 % :	24,8
	HNO <sub>3</sub> 58 % :	22,5
55	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O :	5,0

— une solution de 3,8 g de K<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F dans 96,2 g d'eau industrielle propre à permettre d'ajuster la teneur en K<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F.

60

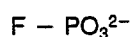
### Claims

1. Phosphatization bath with zinc not containing chromium ion, characterized by the fact that it comprises

65



— from 1 to 10 g/l of fluorophosphate ion of formula :



- 5 — from 1 to 10 g/l of zinc ion,  
 — between 3 and 20 g/l of phosphate ion and  
 — between 0,5 and 2 g/l of nickel ion.  
 2. Phosphatization bath with zinc according to claim 1, characterized by the fact that it comprises from 2 to 7 g/l of fluorophosphate ion.  
 10 3. Phosphatization bath with zinc according to one of claims 1 and 2, characterized by the fact that it comprises from 2 to 7 g/l of zinc ion.  
 4. Phosphatization bath with zinc according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that it comprises between 3 and 15 g/l of phosphate ion.  
 5. Phosphatization bath with zinc according to one of claims 1 to 4, characterized by the fact that it  
 15 comprises between 0,5 and 1 g/l of nickel ion.  
 6. Phosphatization bath with zinc according to one of claims 1 to 5, not containing chromium ion, characterized by the fact that it comprises  
 — from 2 to 7 g/l of fluorophosphate ion of formula :



- from 2 to 7 g/l of zinc ion,  
 — between 3 and 15 g/l of phosphate ion and  
 — between 0,5 and 1 g/l of nickel ion.  
 25 7. Bath according to one of claims 1 to 6, characterized by the fact that it has the following composition :

	Zn <sup>++</sup> :	4.88 g/l
30	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup> :	5.0 g/l
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	7.3 g/l
	Ni <sup>++</sup> :	0.5 g/l
35	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	6.6 g/l
	K <sup>+</sup> :	1.79 g/l
40	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :	40 mg/l

8. Process for the phosphatization with zinc of metal substrates particularly based on iron, zinc, aluminium and alloys of these metals, comprising :  
 — one or several degreasing steps,  
 45 — one or several rinsing steps,  
 — preferably, a step of conditioning the surface of the substrate to be treated,  
 — the step itself of phosphatization with zinc,  
 — a rinsing step,  
 — preferably, a step of passivation in a chromic medium,  
 50 — a rinsing step,  
 — a drying or stoving step,  
 characterized by the fact it comprises the employment on the substrate to be treated of a phosphatization bath according to one of claims 1 to 7 spraying or by dipping the substrate, the temperature of the bath being from 30 to 70 °C, the contact between bath and substrate being maintained during 5 to  
 55 200 seconds.  
 9. Process according to claim 8, characterized by the fact that the temperature of the phosphatization bath is from 50 to 55 °C.  
 10. Concentrate adapted for the preparation of a phosphatization bath according to one of claims 1 to 7 obtained by dilution with an appropriate amount of water, characterized by the fact that it has the  
 60 following centesimal composition :  
 — zinc ion comprised between 2 and 20 g, preferably between 2 and 14 g per 100 g of concentrate,  
 — monofluorophosphate ion comprised between 2 and 20 g, preferably between 1 and 14 g per 100 g of concentrate,  
 — phosphate ion comprised between 6 and 40 g, preferably between 6 and 30 g per 100 g of  
 65 concentrate,

— nickel ion comprised between 1 and 4 g, preferably between 1 to 2 g per 100 g of concentrate.

11. Kit for the preparation of the bath according to one of claims 1 to 7, characterized by the fact that it comprises in two separate containers respectively :

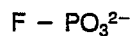
— a concentrate according to claim 10 adapted to be diluted with 95 % of water and having the following composition per 100 g :

5	industrial water :	32.9
	ZnPO <sub>3</sub> F :	8.0
10	ZnO :	6.8
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 75 % :	24.8
	HNO <sub>3</sub> 58 % :	22.5
15	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O :	5.0

— a solution of 3,8 g of K<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F in 96,2 g of industrial water adapted to enable the content of K<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F to be adjusted.

## Patentansprüche

1. Chromionenfreies Zinkphosphatierungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß es  
— 1 bis 10 g/l Fluorphosphation der Formel :



— 1 bis 10 g/l Zinkion,  
— 3 bis 20 g/l Phosphation und  
— 0,5 bis 2 g/l Nickelion  
enthält.

2. Zinkphosphatierungsbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 g/l Fluorphosphation enthält.

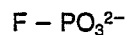
3. Zinkphosphatierungsbad, nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 g/l Zinkion enthält.

4. Zinkphosphatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 bis 15 g/l Phosphation enthält.

5. Zinkphosphatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 1 g/l Nickelion enthält.

6. Chromionenfreies Zinkphosphatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es

— 2 bis 7 g/l Fluorphosphation der Formel :



— 2 bis 7 g/l Zinkion,  
— 3 bis 15 g/l Phosphation und  
— 0,5 bis 1 g/l Nickelion  
enthält.

7. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgende Zusammensetzung aufweist :

	Zn <sup>++</sup> :	4,88 g/l
55	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup> :	5,0 g/l
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	7,3 g/l
	Ni <sup>++</sup> :	0,5 g/l
60	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	6,6 g/l
	K <sup>+</sup> :	1,79 g/l
65	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :	40 mg/l

8. Verfahren zum Zinkphosphatieren von Metallsubstraten, insbesondere auf der Basis von Eisen, Zink, Aluminium und den Legierungen dieser Metalle, umfassend :

- eine oder mehrere Entfettungsstufen,
- eine oder mehrere Spülstufen,
- 5 — bevorzugt eine Stufe zur Konditionierung der Oberfläche des zu behandelnden Substrats,
- die eigentliche Zinkphosphatierungsstufe,
- eine Spülstufe,
- vorzugsweise eine Passivierungsstufe in einem Chrommilieu,
- eine Spülstufe,
- 10 — eine Trocknungsstufe oder Ofentrocknungsstufe,

dadurch gekennzeichnet, daß es die Anwendung eines Phosphatierungsbades nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf dem zu behandelnden Substrat durch Aufsprühen oder durch Eintauchen des Substrates umfaßt, wobei die Badtemperatur 30 bis 70 °C beträgt und der Kontakt zwischen Bad und Substrat 5 bis 200 Sekunden lang aufrechterhalten wird.

15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Phosphatierungsbades 50 bis 55 °C beträgt.

10. Zur Herstellung eines Phosphatierungsbades nach einem der Ansprüche 1 bis 7 geeignetes Konzentrat, welches Bad durch Verdünnen mit einer entsprechenden Wassermenge erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat die folgende Zentesimalzusammensetzung aufweist :

- 20 — Zinkion von 2 bis 20 g, vorzugsweise 2 bis 14 g, je 100 g Konzentrat,
- Monofluorphosphation von 2 bis 20 g, vorzugsweise 1 bis 14 g, je 100 g Konzentrat,
- Phosphation von 6 bis 40 g, vorzugsweise 6 bis 30 g, je 100 g Konzentrat,
- Nickelion von 1 bis 4 g, vorzugsweise 1 bis 2 g je 100 g Konzentrat.

11. Kit oder Satz zur Bereitung des Bades nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er in zwei getrennten Behältern enthält :

- ein Konzentrat nach Anspruch 10, das sich zur Verdünnung mit 95 % Wasser eignet und die folgende Zusammensetzung auf je 100 g aufweist :

30	Industriewasser :	32,9
	ZnPO <sub>3</sub> F :	8,0
	ZnO :	6,8
35	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 75 %ig :	24,8
	HNO <sub>3</sub> 58 %ig :	22,5
40	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O :	5,0

- eine Lösung von 3,8 g K<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F in 96,2 g Industriewasser, die sich zur Einstellung des K<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F-Gehaltes eignet.