

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 826 792 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**04.03.1998 Bulletin 1998/10**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C23C 22/12, C23C 22/10**

(21) Numéro de dépôt: **97402032.3**

(22) Date de dépôt: **01.09.1997**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(30) Priorité: **02.09.1996 FR 9610684**

(71) Demandeur: **CFPI INDUSTRIES**

**92233 Gennevilliers (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Schapira, Joseph**  
**75015 Paris (FR)**

• **Droniou, Patrick**

**92700 Colombes (FR)**

• **Sudour, Michel**

**95270 Saint Martin Du Tertre (FR)**

• **Guimon, Michèle**

**95370 Montigny Les Corneilles (FR)**

• **Bernard, Daniel**

**93800 Epinay Sur Seine (FR)**

(74) Mandataire: **Koch, Gustave**

**Cabinet PLASSERAUD**

**84, rue d'Amsterdam**

**75440 Paris Cédex 09 (FR)**

(54) **Bain et procédé de phosphatation de substrats métalliques, concentré pour la préparation de ce bain et substrats métalliques traités à l'aide de ce procédé**

(57) L'invention a pour objet un bain et un procédé de phosphatation de substrats métalliques ainsi que les substrats métalliques traités à l'aide de ce bain et procédé.

Le bain conforme à l'invention, dont le pH est de 1 à 5,5 et dans la constitution duquel entrent les composants classiques des bains de phosphatation, est caracté-

térisé par le fait qu'il comprend

- d'environ 0,3 à environ 15 g/l d'ion zinc, de préférence de 0,5 à 10 g/l,
- d'environ 5 à environ 50 g/l d'ion phosphate, de préférence de 8 à 30 g/l, et
- d'environ 0,01 à environ 10 g/l, de préférence de 0,03 à 3 g/l d'un complexe de cobalt trivalent représenté par l'une ou l'autre des formules (I) ou (II).

**EP 0 826 792 A1**

## Description

L'invention a pour objet un bain et un procédé de phosphatation de substrats métalliques ainsi que les substrats métalliques traités à l'aide de ces bain et procédé.

Elle vise également un concentré pour la préparation de ce bain.

On connaît déjà des bains et des procédés de phosphatation de substrats métalliques.

Ces bains et procédés connus permettent la formation de revêtements de phosphate essentiellement de zinc ou de fer et de zinc à la surface des substrats métalliques traités.

L'intérêt des revêtements de phosphate réside dans la bonne résistance à la corrosion qu'ils confèrent à ces surfaces et dans l'amélioration de l'adhérence à ces surfaces des peintures ou des revêtements électrophorétiques appliqués ultérieurement.

Les substrats métalliques concernés sont ceux à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ainsi que ceux à base d'aluminium éventuellement allié.

Les bains de phosphatation sont généralement appliqués par immersion, aspersion ou par des combinaisons de ces méthodes qui peuvent comprendre la mise en oeuvre de rouleaux applicateurs.

Ces bains sont constitués par des solutions aqueuses acides contenant des ions phosphates, fluorures (simples et/ou complexés avec un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, le bore, le zirconium et le titane), nitrates, des cations bivalents tels que le zinc, ainsi qu'éventuellement ceux du groupe comprenant Mn, Mg, Ni, Cu, Ca, Fe et des cations monovalents tels que Na.

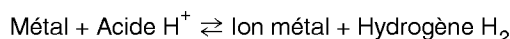
Ils peuvent également contenir des polyoses, des dérivés du sucre, des hétéropolysaccharides et du glucose.

On sait que, dans les bains et procédés du genre en question, la vitesse de formation du dépôt de phosphatation est accrue par l'utilisation d'accélérateurs.

Les accélérateurs classiquement employés sont ceux du groupe comprenant les nitrites, les chlorates de métaux alcalins, le m-nitrobenzène sulfonate, l'eau oxygénée, plus récemment l'hydroxylamine et différentes combinaisons de ces composés.

Il a été proposé d'expliquer leur action par l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , éventuellement présents dans le bain, en ions  $\text{Fe}^{3+}$  éliminés sous forme de boues ferriques; en effet, l'augmentation de la proportion d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  au cours du traitement doit être évitée car elle pourrait inhiber la phosphatation.

Selon une autre explication de leur action, ils permettraient la dépassivation des substrats attaqués par l'acidité de la solution phosphatante, selon la réaction suivante:



Il se trouve que tous les accélérateurs classiquement employés présentent des inconvénients.

Ainsi, les ions nitrites présentent l'inconvénient majeur de ne pas être stables en milieu acide et de se décomposer en oxydes d'azote; une alimentation permanente des bains en ions nitrites est donc nécessaire même en l'absence de consommation liée au traitement de pièces; un autre inconvénient des ions nitrites réside précisément dans le fait qu'ils se décomposent en oxyde d'azote qui sont connus pour leur caractère dangereux, ce qui pose des problèmes liés à la sécurité des travailleurs.

La mise en oeuvre des ions chlorates conduit, après réaction, à la formation d'ions chlorures connus pour être néfastes vis-à-vis de la résistance à la corrosion des couches produites; ils favorisent également l'apparition de points blancs dans ces couches lors du traitement de certains substrats zingués, obligeant l'opérateur à poncer manuellement les substrats traités.

L'eau oxygénée n'est pas stable dans un bain de conversion acide contenant les métaux évoqués plus haut, et son domaine de concentration optimal est très étroit, ce qui rend le bain difficile à contrôler industriellement; de plus, ce bain tend à former de grandes quantités de boues lors de l'utilisation, boues qu'il convient d'éliminer par mise en décharge.

Le m-nitrobenzène sulfonate n'est pas facilement dosable sur ligne de traitement (ce dosage nécessite en effet le recours à des techniques chromatographiques dont le coût et la technicité ne sont pas compatibles avec un prix de revient acceptable); de plus, son utilisation conduit à la génération de boues importantes.

L'hydroxylamine, pour donner de bons résultats, doit être utilisée à des teneurs conduisant à des coûts relativement élevés, et surtout sa dégradation peut être importante en présence d'ions métalliques à température de phosphatation élevée.

L'invention a pour but, surtout, de proposer à l'utilisateur un accélérateur pour des bains et des procédés de phosphatation ne présentant pas les inconvénients de ceux de l'art antérieur.

Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que, de façon surprenante et inattendue, ce but était atteint

dès lors que l'on utilise comme accélérateur pour des bains et des procédés de phosphatation un complexe de cobalt trivalent.

Il s'ensuit que le bain de phosphatation conforme à l'invention, dont le pH est d'environ 1 à environ 5,5 et dans la constitution duquel entrent les composants classiques des bains de phosphatation, est caractérisé par le fait qu'il comporte:

- d'environ 0,3 à environ 25 g/l d'ion zinc, de préférence de 0,5 à 10 g/l,
- d'environ 5 à environ 50 g/l d'ion phosphate, de préférence de 8 à 30 g/l, et
- d'environ 0,01 à environ 10 g/l, de préférence de 0,03 à 3 g/l d'un complexe de cobalt trivalent représenté par l'une des formules:



dans lesquelles

- n et p sont des nombres entiers de 1 à 6 avec, dans le cas de la formule (II),  $n+p \leq 6$ ,
- c représente la charge du complexe et peut donc être positif ou négatif selon la charge du Ligand et de Z,
- le Ligand est choisi parmi les ions du groupe comprenant  $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{CO}_3$  et  $\text{SO}_3$ , parmi les ions du groupe comprenant les ions oxalate, acétate, citrate, gluconate, tartrate et acétylacétate, et parmi les composés de formule  $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$  dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont choisis, indépendamment les uns des autres, dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  dont notamment les groupements alkyle, hydroxyalkyle, hydroxy, alkylamine, hydroxyalkylamine ainsi que les acides carboxyliques ou aminocarboxyliques et leurs sels, et
- Z est choisi dans le groupe comprenant Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NO}_3$ , SCN,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{SeO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , étant donné qu'un complexe donné peut comporter un ou plusieurs Ligands et un ou plusieurs Z différents les uns des autres.

Le mérite de la Société Demanderesse est d'autant plus grand que les utilisations connues des complexes de cobalt trivalent ne permettent nullement de prévoir l'applicabilité de ces produits comme accélérateurs dans les bains et procédés de phosphatation.

En effet, on ne connaissait jusqu'à présent (voir le document EP-A-0 458 020) que la mise en oeuvre des complexes de cobalt trivalent en remplacement des dérivés, cancérigènes, de chrome hexavalents, dans les traitements des surfaces de substrats essentiellement à base d'aluminium en vue de la formation sur ces surfaces de couches de conversion; les traitements de phosphatation n'étaient pas envisagés; les couches de conversion ainsi obtenues contiennent de l'oxyde d'aluminium comme constituant majeur, du moins en pourcentage volumique, et des oxydes de cobalt  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ; en raison de l'utilisation d'ammoniaque dans les procédés décrits dans le document EP-A-0 458 020, la réaction de conversion a lieu à un pH compris entre 5 et 9,5.

Les susdits complexes de cobalt trivalent sont stables à pH acide de 1 à 5,5, préférentiellement de 2,5 à 3,5, contrairement aux sels simples de Cobalt III tel  $\text{CoF}_3$  qui se décompose en un oxyde noir insoluble dans les bains de phosphatation.

Ces complexes sont le plus souvent décrits sous forme ionique; lorsqu'il s'agit de complexes cationiques, l'anion associé est par exemple l'un des anions du groupe comprenant Cl, Br, F, I,  $\text{NO}_3$ , CN, SCN,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  et l'acétate; lorsqu'il s'agit de complexes anioniques, le cation associé est par exemple l'un des cations du groupe comprenant Na, K, Li, Mg, Ca et  $\text{NH}_4$ .

Dans un mode de réalisation préféré du bain de phosphatation conforme à l'invention, le complexe de cobalt trivalent est choisi dans le groupe comprenant:

[ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ ] $\text{Cl}_3$   
 [ $\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ] $\text{Na}_3$   
 [ $\text{Co}(\text{en})_3$ ]( $\text{NO}_3$ ) $_3$  avec en = éthylènediamine  
 [ $\text{Co}(\text{pn})_3$ ]( $\text{NO}_3$ ) $_3$  avec pn = diamino 1-2 propane  
 [ $\text{Co}(\text{oxalate})\text{en}_2$ ] $\text{NO}_3$   
 [ $\text{Co}(\text{citrate})(\text{CO}_3)$ ] $\text{Na}_2$   
 [ $\text{CoF}(\text{NH}_3)_5$ ]( $\text{NO}_3$ ) $_2$   
 [ $\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5$ ]( $\text{NO}_3$ ) $_2$

## EP 0 826 792 A1

Le bain de phosphatation conforme à l'invention peut contenir un accélérateur classique en plus de l'accélérateur constitué par un complexe de cobalt trivalent.

Le procédé de phosphatation conforme à l'invention, qui comprend les étapes successives des procédés de phosphatation classiques, dont notamment:

- une étape de dégraissage,
- une étape de rinçage,
- l'étape de phosphatation proprement dite,
- une étape de rinçage et
- une étape de séchage,

est caractérisé par le fait que, dans l'étape de phosphatation proprement dite, on met en oeuvre le bain de phosphatation conforme à l'invention.

Le substrat métallique conforme à l'invention, qui est obtenu par mise en oeuvre du procédé de phosphatation selon l'invention, est caractérisé par la présence de cobalt dans le revêtement de phosphate.

L'invention vise également un concentré propre à fournir, par une dilution d'environ 1% à environ 10% avec de l'eau, le bain de phosphatation conforme à l'invention.

Les revêtements de phosphate obtenus grâce à l'invention présentent une finesse et une homogénéité au moins équivalente à celles des revêtements obtenus avec mise en oeuvre des accélérateurs de l'art antérieur.

De plus, leur stabilité est excellente.

Les performances enregistrées grâce à l'invention, en utilisant un complexe de cobalt trivalent comme accélérateur, apparaissent clairement à la lecture des exemples comparatifs non limitatifs suivants.

Dans ces exemples, on a appliqué à un substrat métallique, constitué par des plaques d'acier ou d'acier électro-zingué dont les dimensions sont

longueur	180 mm
largeur	90 mm
épaisseur	0,8 mm

la séquence de traitements résultant du tableau A.

TABLEAU A

Etape	Type de traitement	Produits	T (°C) et durée (min)
dégraissage	immersion	Ridoline 1550 CF / 4 2% p/p + Ridosol 550 CF 0,2% p/p	60°C 5 minutes
rinçage	immersion	eau de ville	20°C 1 minute
affinage	immersion	Fixodine 50 CF 0,05% p/p en eau déminéralisée	20°C 1 minute
phosphatation	immersion	selon compositions indiquées aux tableaux B, C et D	55°C 3 minutes
rinçage	immersion	eau déminéralisée	20°C 1 minute
séchage	air chaud		

Ridoline 1550 CF / 4 = produit alcalin à base de potasse et de silicates commercialisé par la Société Demanderesse

Ridosol 550 CF = produit acide à base de tensio-actifs non-ioniques commercialisé par la Société Demanderesse

Fixodine 50 CF = produit neutre à base de phosphates de Na et de Ti commercialisé par la Société Demanderesse

## EP 0 826 792 A1

L'acidité libre du bain de phosphatation est mesurée par la quantité (en ml) de NaOH N/10 nécessaire pour amener le pH de 10 ml de ce bain à la valeur de 3,6.

Sur les plaques traitées, on a déterminé:

- 5 - la structure de la couche cristalline par observation au microscope électronique à balayage (MEB) en vue d'obtenir la taille des cristaux et le taux de recouvrement,
- le poids de couche par mesure selon la norme ISO 3892,
- la résistance au brouillard salin (BS) selon la norme ISO 9227.

10 Pour des substrats métalliques revêtus de peinture type polyester laque blanche Saultain de la Société PPG, référence Y 143 W 408, la durée du test au brouillard salin est de 96 heures, cette peinture ayant des performances très nettement inférieures à une peinture cataphorétique.

La cotation consiste à mesurer la largeur du décollement de peinture perpendiculairement à la rayure.

Le critère d'acceptation est un décollement inférieur ou égal à 8 mm.

15 L'adhérence de la peinture est évaluée par le test de quadrillage effectué selon la norme ISO 2409.

La limite d'acceptation correspond à une cotation d'adhérence au maximum égale à 2.

Pour les substrats phosphatés revêtus d'une peinture cataphorétique commercialisée par la Société PPG sous la référence W 742/962, on a effectué le test de "Corrosion par Changement Climatique" (ou test "3C") selon la norme Renault D17 1686/D.

20 Ce test consiste en une succession de 9 cycles d'une semaine comportant chacun les phases suivantes:

- 24 heures de brouillard salin selon la norme ISO 9227,
- 4 fois un cycle de 8 heures à 40°C et sous 95 à 100% d'humidité relative (HR), et de 16 heures à 20°C et sous 70 à 75% HR,
- 25 - 48 heures à 20°C et sous 60 à 65% HR.

La cotation consiste à mesurer la largeur du décollement de peinture perpendiculairement à la rayure. Le critère d'acceptation est un décollement inférieur ou égal à 3,5 mm.

### 30 EXEMPLE 1

On a effectué 16 essais (A à P) en utilisant

- huit accélérateurs conformes à l'invention, à savoir:

35

40

45

Accélérateur 1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
Accélérateur 2	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$
Accélérateur 3	$[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ avec en = éthylènediamine
Accélérateur 4	$[\text{Co}(\text{pn})_3](\text{NO}_3)_3$ avec pn = diamino 1-2 propane
Accélérateur 5	$[\text{Co}(\text{oxalate})\text{en}_2]\text{NO}_3$
Accélérateur 6	$[\text{Co}(\text{citrate})(\text{CO}_3)]\text{Na}_2$
Accélérateur 7	$[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$
Accélérateur 8	$[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$

- un accélérateur constitué par un sel de cobalt:

50

Accélérateur 9	$\text{CoF}_3$ sel de Cobalt III
----------------	----------------------------------

- un accélérateur constitué par un complexe de cobalt divalent:

55

Accélérateur 10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ complexe de Cobalt II
-----------------	---

- et un accélérateur selon l'art antérieur, à savoir l'accélérateur 11 qui est du nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ .

## EP 0 826 792 A1

Les compositions des bains correspondant aux onze essais, la nature des substrats (acier ou acier électrozingué EZ), la taille des cristaux et le pourcentage de recouvrement résultent du tableau B.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**TABLEAU B**

	Teneur (ppm) des bains de phosphatation dans les bains							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Zn	1025	1025	1025	1025	1025	1025	1025	1025
PO <sub>4</sub>	10550	10550	10550	10550	9860	10550	10550	10550
Ni	210	210	210	210	0	210	210	210
Mn	730	730	730	730	730	730	730	730
F	1000	365	1000	1000	365	365	365	365
Fe	20	20	20	20	20	20	20	20
NO <sub>3</sub>	2163	2163	2163	2163	2020	2163	2163	2163
SO <sub>4</sub>	35	35	35	35	35	35	35	35
Al	1,2	0,4	1	0,85	0,75	0,75	0,65	0,55
accélérateur 1	200	600	-	-	-	-	-	-
accélérateur 2	-	-	200	-	-	-	-	-
accélérateur 3	-	-	-	200	200	-	-	-
accélérateur 4	-	-	-	-	-	400	-	-
accélérateur 5	-	-	-	-	-	-	400	-
accélérateur 6	-	-	-	-	-	-	-	500
accélérateur 7	-	-	-	-	-	-	-	-
accélérateur 8	-	-	-	-	-	-	-	-
accélérateur 9	-	-	-	-	-	-	-	-
accélérateur 10	-	-	-	-	-	-	-	-
accélérateur 11	-	-	-	-	-	-	-	-
substrat	acier	EZ	acier	EZ	acier	acier	acier	acier
taille des cristaux (µm)	3	3	3	3	5	4	15	3
pourcentage de recouvrement	100	100	100	100	100	100	100	100

**TABLEAU B (suite)**

	Teneur (ppm) des bains de phosphatation dans les bains										
	I	J	K	L	M	N	O	P			
Zn	1025	1025	1025	1025	1025	1025	1025	1025			
PO <sub>4</sub>	9860	10550	9860	10550	9860	10550	10550	10550			
Ni	0	210	0	210	0	210	210	210			
Mn	730	730	1460	730	730	730	730	730			
F	365	365	365	365	365	365	365	365			
Fe	20	20	20	20	20	20	20	20			
NO <sub>3</sub>	2020	2163	3770	2163	2020	2163	2163	2163			
SO <sub>4</sub>	35	35	35	35	35	35	35	35			
Al	0,75	0,65	0,65	0,63	0,75	0,80	0,75	0,75			
accélérateur 1	-	-	-	-	-	-	-	-			
accélérateur 2	-	-	-	-	-	-	-	-			
accélérateur 3	-	-	-	-	-	-	-	-			
accélérateur 4	-	-	-	-	-	-	-	-			
accélérateur 5	-	-	-	-	-	-	-	-			
accélérateur 6	400	-	-	-	-	-	-	-			
accélérateur 7	-	400	400	-	-	-	-	-			
accélérateur 8	-	-	-	400	400	-	-	-			
accélérateur 9	-	-	-	-	-	200	-	-			
accélérateur 10	-	-	-	-	-	-	400	-			
accélérateur 11	-	-	-	-	-	-	-	100			
substrat	acier	acier	EZ	acier	EZ	acier	acier	acier			
taille des cristaux (µm)	4	5	3	6	4	inhibition	inhibition	4			
pourcentage de recouvrement	100	100	100	100	100	5	5	100			

L'examen des données réunies dans le tableau B montre



## EP 0 826 792 A1

- que la structure cristalline obtenue avec des complexes de Cobalt III comme accélérateurs est aussi fine et homogène qu'une phosphatation cristalline classique accélérée aux nitrites (essai P) et
- que les sels de Cobalt III ou les complexes de Cobalt II (essais N et O) ne jouent aucun rôle d'accélérateurs, comme le montrent aussi bien le taux de recouvrement que la taille du peu de cristaux formés.

### EXEMPLE 2

On a effectué cinq essais (Q à U) en utilisant les accélérateurs 3, 7, 8 et 11 et on a déterminé sur des plaques traitées et recouvertes de la peinture type polyester laque blanche identifiée plus haut les performances anti-corrosion et d'adhérence peinture. Les compositions des bains dans les cinq essais et les résultats des mesures effectuées sont réunis dans le tableau C.

**TABLEAU C**

		Teneur (ppm) des bains de phosphatation dans les bains				
		Q	R	S	T	U
C o n d i t i o n s a t t a t i o n b a i n	Zn	1025	1025	1025	1025	1025
	PO <sub>4</sub>	10550	9860	9860	9860	10550
	Ni	210	0	0	0	210
	Mn	730	1460	1460	730	730
	F	1000	365	365	365	1000
	Fe	20	20	20	20	20
	NO <sub>3</sub>	2163	3770	3770	2020	2163
	SO <sub>4</sub>	35	35	35	35	35
	Al	0,87	0,75	0,65	0,75	0,85
	accélérateur 3	200	400	-	-	-
	accélérateur 7	-	-	400	-	-
	accélérateur 8	-	-	-	400	-
	accélérateur 11	-	-	-	-	100
substrat		acier	acier	acier	acier	acier
poids de couche (g/m <sup>2</sup> )		2,96	2,16	1,74	0,94	2,8
adhérence		1	0	2	0	1
BS 96 h (mm)		3	5	6	6	7

L'examen des données réunies au tableau C montre que les performances anti-corrosion et d'adhérence peinture sont équivalentes pour des substrats ayant subi des phosphatations accélérées avec des complexes de Cobalt III, ou avec des nitrites.

### EXEMPLE 3

On a effectué deux essais (V et W) en utilisant les accélérateurs 1 et 11.

On a traité des plaques revêtues de la peinture cataphorétique identifiée plus haut et on a déterminé le poids de couche et les performances dans le test "3C" (corrosion par changement climatique).

La composition des bains et les performances enregistrées apparaissent dans le tableau D.

**TABLEAU D**

		Teneur (ppm) des bains de phosphatation dans les bains	
		V	W
C o n s t i t u a n t s  d u  b a i n	Zn	1025	1025
	PO <sub>4</sub>	10550	10550
	Ni	210	210
	Mn	730	730
	F	1000	935
	Fe	20	20
	NO <sub>3</sub>	2163	2163
	SO <sub>4</sub>	35	35
	Al	1,2	1
	accélérateur 1	100	-
	accélérateur 11	-	100
substrat		acier	acier
poids de couche (g/m <sup>2</sup> )		2,1	1,6
Test 3C		3 mm	2,5 mm

De l'examen des données réunies dans le tableau D, il apparaît que l'utilisation des complexes de Cobalt III comme accélérateurs permet d'obtenir d'une manière comparable à une phosphatation classique accélérée avec du nitrite, une couche de phosphatation fine et homogène qui offre une excellente résistance à la corrosion.

#### **EXEMPLE 4**

Dans cet exemple, on a comparé la stabilité dans le temps du bain conforme à l'invention à celle d'un bain comportant l'accélérateur classique constitué par le nitrite de Na.

Dans cet ordre d'idées, on a examiné le bain selon l'essai E (exemple 1) après une semaine de vieillissement.

Par dosage, on a déterminé qu'il contient toujours environ 90% du complexe de cobalt III.

Par ailleurs, une expérience de phosphatation réalisée avec ce bain fournit des plaques qui sont phosphatées de manière significativement comparable à celles traitées avec ce bain au moment de sa constitution.

A titre de comparaison, on a examiné le bain selon l'essai P (exemple 1).

Par dosage, on a déterminé que ce bain ne contient plus d'accélérateur après 4 heures de vieillissement; par ailleurs, une plaque traitée par ce bain après ce vieillissement n'est pas phosphatée.

#### **Revendications**

1. Bain de phosphatation pour substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, dont le pH est de 1 à 5,5 et dans la constitution duquel entrent les composants classiques des bains de phosphatation, ledit bain étant caractérisé par le fait qu'il comprend

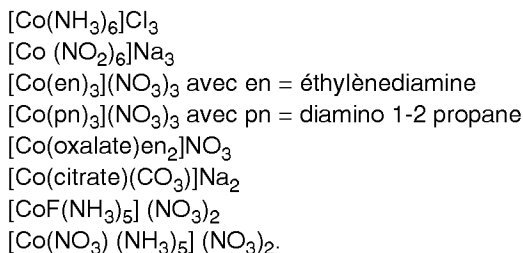
- d'environ 0,3 à environ 25 g/l d'ion zinc, de préférence de 0,5 à 10 g/l,
- d'environ 5 à environ 50 g/l d'ion phosphate, de préférence de 8 à 30 g/l, et
- d'environ 0,01 à environ 10 g/l, de préférence de 0,03 à 3 g/l d'un complexe de cobalt trivalent représenté par l'une ou l'autre des formules:



dans lesquelles

- n et p sont des nombres entiers de 1 à 6 avec, dans le cas de la formule (II),  $n+p \leq 6$ ,
- c représente la charge du complexe et peut donc être positif ou négatif selon la charge du Ligand et de Z,
- le Ligand est choisi parmi les ions du groupe comprenant  $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{CO}_3$  et  $\text{SO}_3$ , parmi les ions du groupe comprenant les ions oxalate, acétate, citrate, gluconate, tartrate et acétylacétonate, et parmi les composés de formule  $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$  dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont choisis, indépendamment les uns des autres, dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  dont notamment les groupements alkyle, hydroxyalkyle, hydroxy, alkylamine, hydroxyalkylamine ainsi que les acides carboxyliques ou aminocarboxyliques et leurs sels, et
- Z est choisi dans le groupe comprenant Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NO}_3$ , SCN,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{SeO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , étant donné qu'un complexe donné peut comporter un ou plusieurs Ligands et un ou plusieurs Z différents les uns des autres.

2. Bain de phosphatation selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le complexe de cobalt trivalent est choisi dans le groupe comprenant:



3. Procédé de phosphatation pour substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, comprenant les étapes successives des procédés de phosphatation classiques, dont notamment:

- une étape de dégraissage,
- une étape de rinçage,
- l'étape de phosphatation proprement dite,
- une étape de rinçage et
- une étape de séchage,

caractérisé par le fait que, dans l'étape de phosphatation proprement dite, on met en oeuvre le bain de phosphatation selon l'une des revendications 1 et 2.

4. Concentré propre à fournir par une dilution d'environ 1% à environ 10% avec de l'eau, le bain de phosphatation selon l'une des revendications 1 et 2.

5. Substrat métallique traité par le procédé selon la revendication 3 et caractérisé par la présence de cobalt dans le revêtement de phosphate.

6. Utilisation comme accélérateur dans les bains de phosphatation de substrats métalliques à base d'acier éventuel-

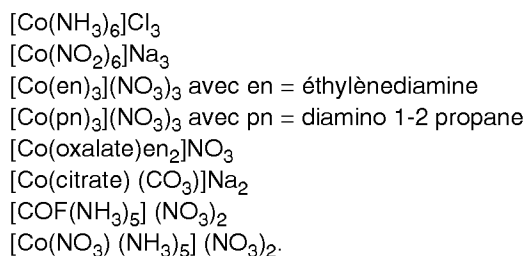
lement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, d'un complexe de cobalt trivalent représenté par l'une ou l'autre des formules:



dans lesquelles

- n et p sont des nombres entiers de 1 à 6 avec, dans le cas de la formule (II),  $n+p \leq 6$ ,
- c représente la charge du complexe et peut donc être positif ou négatif selon la charge du Ligand et de Z,
- le Ligand est choisi parmi les ions du groupe comprenant  $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{CO}_3$  et  $\text{SO}_3$ , parmi les ions du groupe comprenant les ions oxalate, acétate, citrate, gluconate, tartrate et acétylacétonate, et parmi les composés de formule  $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$  dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont choisis, indépendamment les uns des autres, dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  dont notamment les groupements alkyle, hydroxyalkyle, hydroxy, alkylamine, hydroxyalkylamine ainsi que les acides carboxyliques ou aminocarboxyliques et leurs sels, et
- Z est choisi dans le groupe comprenant Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NO}_3$ , SCN,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{SeO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , étant donné qu'un complexe donné peut comporter un ou plusieurs Ligands et un ou plusieurs Z différents les uns des autres.

7. Utilisation comme accélérateur dans les bains de phosphatation de substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, d'un complexe de cobalt trivalent choisi dans le groupe comprenant:





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 2032

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.6)
X	GB 599 784 A (DRYSDALE R. F. ) 19 mars 1948	5	C23C22/12 C23C22/10
A	* page 3, ligne 1-5: revendication 1 * * revendication 1 * ---	1,3,6	
X	US 4 717 431 A (KNASTER MARK B ET AL) * tableau B *	5	
X	US 4 722 753 A (ZURILLA RONALD W ET AL) * tableau III *	5	
A	GB 599 728 A (SHARMA S. C. M. ) 19 mars 1948 * revendications 1,3 * ---	6	
D,A	EP 0 458 020 A (BOEING CO) 27 novembre 1991 ---		
A	EP 0 488 430 A (BOEING CO) 3 juin 1992 ---		
A	WO 94 00619 A (BOEING CO) 6 janvier 1994 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 décembre 1997	Examinateur Torfs, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul V : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (03.02.92) (P)/C021