

(19)



(11)

EP 3 757 251 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

30.12.2020 Bulletin 2020/53

(51) Int Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C25D 11/24 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20181532.1**

(22) Date de dépôt: **23.06.2020**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME

Etats de validation désignés:

KH MA MD TN

(30) Priorité: **27.06.2019 FR 1907057**

(71) Demandeur: **Socomore
56000 Vannes (FR)**

(72) Inventeurs:

- **ELY, Marion
56250 SULNIAC (FR)**
- **DE LA VERGNE DE CERVAIL, Jean-Louis
56450 THEIX-NOYALO (FR)**
- **TINGAUT, Philippe
56890 Saint-Avé (FR)**

(74) Mandataire: **Ipside**

**6, Impasse Michel Labrousse
31100 Toulouse (FR)**

(54) **COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN SUBSTRAT MÉTALLIQUE ET
PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE METTANT EN OEUVRE UNE TELLE COMPOSITION**

(57) L'invention concerne une composition aqueuse de conversion chimique, contenant un composé fluoré, un composé métallique inhibiteur de corrosion et de l'orangé de xylénol en tant que composé colorant. Un

procédé de traitement de surface d'un substrat métallique, par conversion chimique, comprend l'application de cette composition sur la surface du substrat.

EP 3 757 251 A1

Description

[0001] La présente invention s'inscrit dans le domaine du traitement de surface des substrats métalliques, notamment en alliage d'aluminium, plus particulièrement des traitements du type visant à former une couche de conversion chimique sur la surface du substrat, en vue d'en améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et d'adhérence à la peinture.

[0002] Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition aqueuse pour le traitement de surface d'un substrat métallique, ainsi qu'un procédé de traitement de surface des substrats métalliques mettant en œuvre une telle composition, et ainsi qu'un substrat obtenu par un tel procédé.

[0003] En vue de leur mise en œuvre dans le secteur aéronautique, les pièces métalliques, en particulier les pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, ou en magnésium ou alliage de magnésium, doivent fréquemment être traitées en surface afin d'améliorer leurs propriétés de résistance à la corrosion.

[0004] Une technique couramment utilisée à cet effet est celle connue sous le nom de conversion chimique, qui consiste à former sur la surface de la pièce, au moyen d'une composition à base d'un cation métallique inhibiteur de corrosion, un revêtement protecteur composé principalement d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes et d'oxyfluorures de l'aluminium constituant la pièce et du cation métallique inhibiteur de corrosion mis en œuvre. Les compositions pour la conversion chimique des surfaces en aluminium les plus couramment utilisées à l'heure actuelle dans l'industrie aéronautique contiennent du chrome hexavalent en tant que cation métallique inhibiteur de corrosion.

[0005] Dans le cadre plus particulier d'une application hors bain de telles compositions sur la surface des pièces, notamment selon un mode dit en retouche, c'est-à-dire selon lequel seules sont traitées certaines zones localisées de la surface des pièces, il est intéressant que les compositions de conversion chimique permettent de former en surface des pièces traitées un revêtement coloré permettant de visualiser facilement quelles zones ont été traitées et lesquelles ne l'ont pas été. Ceci est le cas pour les compositions de conversion chimique à base de chrome hexavalent, qui permettent naturellement de former, sur les substrats en aluminium ou magnésium, ou en leurs alliages respectifs, une couche de conversion de couleur différente de celle du substrat.

[0006] En raison du caractère nocif du chrome hexavalent vis-à-vis de l'environnement et de sa toxicité pour les organismes vivants, il a été recherché depuis quelques années à le remplacer dans les compositions de conversion chimique, par des substances moins nocives. A titre d'exemple, il a été proposé par l'art antérieur de remplacer le chrome hexavalent par du chrome trivalent. On entend dans la présente description, de manière classique en elle-même, par chrome hexavalent, du chrome à l'état d'oxydation +6, et, par chrome trivalent, du chrome à l'état d'oxydation +3.

[0007] Cependant, les compositions contenant des cations métalliques inhibiteurs de corrosion autres que le chrome hexavalent, en particulier du chrome trivalent, ne permettent pas de former un revêtement coloré en surface des pièces traitées. Afin de résoudre ce problème particulièrement pénalisant pour les applications hors bain des compositions de conversion chimique, il a été proposé par l'art antérieur d'ajouter un composé colorant dans ces compositions à base d'un cation métallique inhibiteur de corrosion autre que le chrome hexavalent. A titre d'exemple, le violet de pyrocatechol a été proposé à cet effet, comme décrit notamment dans le document WO 2018/144580 pour ce qui concerne le chrome trivalent.

[0008] Cependant, lorsque les compositions contenant d'une part des cations métalliques inhibiteurs de corrosion autres que le chrome hexavalent, et plus particulièrement le chrome trivalent, et d'autre part les colorants proposés par l'art antérieur, notamment le violet de pyrocatechol, sont utilisées pour la conversion chimique des surfaces métalliques, en particulier des surfaces d'aluminium, on observe que les propriétés de résistance à la corrosion des pièces traitées sont insuffisantes pour répondre aux exigences du domaine aéronautique, notamment en termes de performance au test de tenue au brouillard salin. Bien que non complètement expliqué, ce phénomène semble être dû à un effet négatif du colorant sur la stabilité de la couche de conversion formée par la composition de conversion chimique en surface des pièces traitées.

[0009] Il subsiste donc un besoin pour un composé colorant qui puisse être mis en œuvre dans les compositions de conversion chimique, notamment de l'aluminium ou du magnésium, ou de leurs alliages respectifs, en particulier dans les compositions à base de chrome trivalent et d'un composé fluoré, et qui permette de colorer le revêtement de surface formé sur les pièces traitées par cette composition, afin que ce revêtement soit visuellement détectable, ceci sans pour autant impacter les performances de résistance à la corrosion de ces revêtements, par rapport à celles obtenues au moyen de compositions de conversion dépourvues de composé colorant.

[0010] Les documents WO 2013/185131, WO 2014/151491 et WO 2014/151570 décrivent des compositions aqueuses pour le traitement de surface des substrats, contenant un fluorure métallique et un composé colorant tel que le violet de catéchol ou l'orangé de xylénol. Ces compositions sont dépourvues de chrome trivalent.

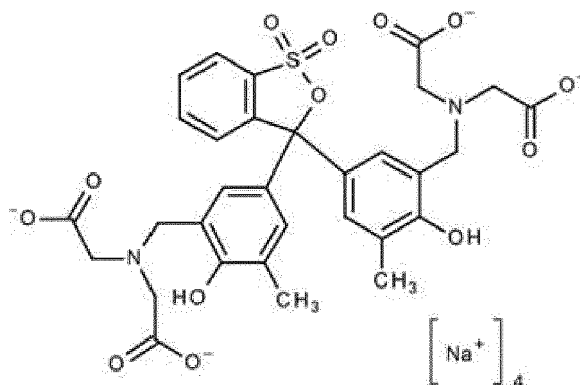
[0011] La présente invention vise à proposer une composition de conversion chimique qui permette de former sur un substrat métallique une couche de surface colorée dont la coloration soit décelable visuellement, car différente de celle du substrat traité, et présentant un haut degré de résistance à la corrosion. L'invention vise également à ce que cette couche de surface présente une bonne uniformité et une bonne adhérence aux peintures, notamment aux primaires

couramment mis en œuvre dans l'industrie aéronautique.

[0012] Des objectifs supplémentaires de l'invention sont que cette composition soit facile à préparer et à mettre en œuvre.

[0013] Il a maintenant été découvert par les présents inventeurs que de tels résultats avantageux peuvent être atteints, et ce de manière tout à fait surprenante au vu de l'art antérieur, en utilisant, dans les compositions de conversion chimique, notamment de l'aluminium ou de ses alliages, à base de chrome trivalent en tant que composé inhibiteur de corrosion et d'un composé fluoré, un composé colorant particulier : l'orangé de xylénol.

[0014] L'orangé de xylénol, ou sel tétrasodique de 3,3'-Bis[*N,N*-bis(carboxyméthyl)aminométhyl]-*o*-crésolsulfonaphthaléine, est un colorant couramment utilisé pour les dosages complexométriques, de formule :



[0015] Rien dans l'art antérieur ne laissait présager que, utilisé dans une composition de conversion chimique à base de chrome trivalent et d'un composé fluoré, ce composé particulier permettrait d'obtenir des performances, en termes de propriétés de résistance à la corrosion conférées à la pièce traitée, qui sont particulièrement bonnes, et qui sont bien meilleures que celles obtenues avec les autres composés colorants proposés par l'art antérieur, notamment le violet de pyrocatechol.

[0016] Il est à noter que l'orangé de xylénol n'a pas la capacité de complexer le chrome.

[0017] Ainsi, selon un premier aspect, il est proposé selon la présente invention une composition aqueuse pour le traitement de surface d'un substrat métallique, en particulier de type par conversion chimique. Cette composition, qui sera désignée dans la présente description par l'expression « composition de conversion chimique », ou encore « composition de conversion », contient, de manière classique en elle-même pour ce type de compositions, un composé fluoré et un composé métallique inhibiteur de corrosion, à l'exclusion des composés à base de chrome hexavalent. Elle contient également, en tant que composé colorant soluble dans l'eau, de l'orangé de xylénol. Le composé métallique inhibiteur de corrosion est un sel de chrome trivalent et le pH de la composition est compris entre 3 et 5.

[0018] Comme indiqué ci-avant, cette composition permet de former sur les substrats métalliques, en particulier les substrats en aluminium ou en alliage d'aluminium, en magnésium ou en alliage de magnésium, ou en acier, un revêtement de surface coloré qui présente un haut degré de résistance à la corrosion. Ce revêtement présente en outre une bonne uniformité sur toute la zone du substrat traitée, et une bonne adhérence aux systèmes de peintures couramment utilisés dans l'industrie aéronautique.

[0019] La composition de conversion selon l'invention peut en outre répondre à l'une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-après, mises en œuvre isolément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

[0020] La composition de conversion selon l'invention est de préférence sensiblement exempte de chrome hexavalent. On entend, par sensiblement exempte, le fait qu'elle ne contient pas de chrome hexavalent, sauf à l'état de traces, c'est-à-dire en quantité inférieure ou égale à 0,1 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0021] Préférentiellement, la composition selon l'invention ne contient pas d'autre composé colorant que l'orangé de xylénol.

[0022] L'orangé de xylénol est de préférence présent dans la composition selon l'invention dans une concentration comprise entre 0,3 et 2 g/l, de préférence comprise entre 0,5 et 1,5 g/l. Une telle plage de concentration resserrée assure avantageusement, d'une part que le revêtement formé sur la surface du substrat métallique soit suffisamment coloré pour que cette coloration soit détectable à l'œil nu, et d'autre part que les performances de résistance à la corrosion conférées au substrat traité soient maximales. En particulier, au-delà de 1,5 g/l, ces performances s'avèrent moins satisfaisantes.

[0023] La composition de conversion selon l'invention peut contenir un seul composé fluoré, ou une pluralité de composés fluorés.

[0024] Préférentiellement, au moins un composé fluoré est un sel fluoré, de préférence un sel fluoré d'un métal, en

particulier d'un métal de transition. Ce métal de transition est de préférence choisi parmi le zirconium et le titane. Préférentiellement, le composé fluoré est un sel fluoré d'un métal de transition et d'un métal alcalin, tel que le potassium.

[0025] Des exemples de composés fluorés pouvant être mis en œuvre dans la composition de conversion selon l'invention sont l'hexafluorozirconate de potassium (K_2ZrF_6), l'hexafluorozirconate de dihydrogène (H_2ZrF_6), l'hexafluorotitanate de potassium (K_2TiF_6) et l'hexafluorotitanate de dihydrogène (H_2TiF_6).

[0026] La composition de conversion selon l'invention peut autrement contenir, en tant que composé fluoré, de l'hexafluorosilicate de sodium (Na_2SiF_6), du fluorogermanate de dihydrogène (H_2GeF_6) ou encore du fluorophosphonate de dihydrogène (H_2PO_2F), etc.

[0027] Un composé fluoré particulièrement préféré dans le cadre de l'invention, car conférant des propriétés particulièrement avantageuses au revêtement formé sur la surface du substrat métallique traité, est un hexafluorozirconate d'un métal alcalin, notamment l'hexafluorozirconate de potassium.

[0028] La composition de conversion selon l'invention contient de préférence une concentration comprise entre 1 et 15 g/l de composé(s) fluoré(s), en particulier une concentration comprise entre 1 et 15 g/l d'hexafluorozirconate de potassium.

[0029] La composition de conversion selon l'invention peut en outre contenir un seul composé métallique inhibiteur de corrosion, ou une pluralité de tels composés. On entend dans la présente description, par « composé métallique inhibiteur de corrosion », de manière classique en elle-même, un composé contenant un ion métallique inhibiteur de corrosion, notamment un cation métallique inhibiteur de corrosion.

[0030] Un composé métallique inhibiteur de corrosion contenu dans la composition de conversion selon l'invention est un sel d'un métal de transition inhibiteur de corrosion, plus particulièrement un sel de chrome trivalent.

[0031] Ce sel de chrome trivalent inhibiteur de corrosion peut être choisi parmi les fluorures, les sulfates, les chlorures, les iodures, les nitrates, les acétates, les carbonates, les phosphates, etc., ou l'un quelconque de leurs mélanges. Ce sel peut contenir, outre l'ion chrome trivalent inhibiteur de corrosion, un ou plusieurs contre-ions. A titre de composé métallique inhibiteur de corrosion, les fluorures de chrome trivalent et les sulfates de chrome trivalent sont particulièrement préférés dans le cadre de l'invention.

[0032] Les sels de chrome trivalent mis en œuvre peuvent par exemple être choisis dans le groupe constitué du trifluorure de chrome $CrF_3 \cdot xH_2O$, du sulfate de chrome $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, du sulfate de chrome de potassium $CrK(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, du trichlorure de chrome $CrCl_3 \cdot xH_2O$, du nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, de l'acétate de chrome $(CH_3CO_2)_2Cr \cdot xH_2O$, de l'acétate d'hydroxyde de chrome $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2 \cdot xH_2O$, etc.

[0033] Préférentiellement, la composition de conversion selon l'invention contient au moins du sulfate de chrome de potassium, de préférence sous forme d'hydrate $CrK(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, notamment sous forme de dodécahydrate $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. La composition de conversion selon l'invention contient de préférence une concentration comprise entre 1 et 10 g/l de composé(s) métallique(s) inhibiteur(s) de corrosion, en particulier une concentration comprise entre 1 et 10 g/l de sulfate de chrome de potassium dodécahydrate $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

[0034] Le pH de la composition de conversion est compris entre 3 et 5.

[0035] Le pH peut avoir été ajusté dans une telle plage de valeurs de toute manière classique en elle-même. En particulier, la composition de conversion peut contenir un ajusteur de pH, notamment de type basique, par exemple de l'hydroxyde de sodium NaOH, en quantité adéquate pour ajuster le pH à la valeur souhaitée.

[0036] Une composition de conversion particulièrement préférée selon l'invention contient au moins un fluorure de zirconium, un sel de chrome trivalent, le cas échéant de l'hydroxyde de sodium, et de l'orangé de xylénol.

[0037] Un exemple de composition particulièrement préférée selon l'invention contient, en solution dans l'eau :

- de l'hexafluorozirconate de potassium, de préférence à une concentration comprise entre 1 et 15 g/l,
- du sulfate de chrome trivalent, en particulier du sulfate de chrome de potassium, notamment sous forme dodécahydrate, de préférence à une concentration comprise entre 1 et 10 g/l,
- de l'orangé de xylénol, de préférence à une concentration comprise entre 0,5 et 1,5 g/l,
- et optionnellement de l'hydroxyde de sodium en quantité adéquate pour obtenir un pH compris entre 3 et 5.

[0038] Préférentiellement, la composition de conversion selon l'invention contient des concentrations en composé(s) fluoré(s) et en composé(s) métallique(s) inhibiteur(s) de corrosion telles que le rapport en masse de composé(s) fluoré(s) par rapport au(x) composé(s) métallique(s) inhibiteur(s) de corrosion, ces composés étant distincts l'un de l'autre, est compris entre 1 et 2,5, de préférence compris entre 1,5 et 2. Dans le cas où la composition contient plusieurs composés fluorés, c'est la masse totale de ces composés fluorés qui est ici prise en compte, de même pour les composés métalliques inhibiteurs de corrosion. Une telle caractéristique permet avantageusement d'obtenir les meilleures performances en termes de résistance à la corrosion des pièces traitées.

[0039] Le composé métallique inhibiteur de corrosion et le composé fluoré présents dans la composition de conversion selon l'invention peuvent être constitués par deux composés différents. Dans des variantes de l'invention, ils sont constitués par un seul et même composé, apte à assurer à lui seul les deux fonctions, par exemple par du fluorure de

chrome trivalent CrF_3 .

[0040] La viscosité de la composition de conversion selon l'invention, formée des seuls composés décrits ci-dessus, est d'environ 1 mPa.s.

[0041] La composition de conversion selon l'invention peut optionnellement contenir un ou plusieurs agent(s) épaississant(s), de préférence soluble(s) dans l'eau, permettant d'en augmenter la viscosité.

[0042] Des agents épaississants pouvant être utilisés à cet effet sont par exemple la cellulose ou ses dérivés, l'amidon, la silice pyrogénée, l'acide polyacrylique, la gomme de xanthane, etc.

[0043] Le ou les agents épaississants sont de préférence contenus dans la composition en quantité adéquate pour conférer à la composition une viscosité Brookfield comprise entre 1000 et 4000 mPa.s, de préférence comprise entre 2000 et 3000 mPa.s, et préférentiellement comprise entre 2100 et 2500 mPa.s, cette viscosité étant mesurée avec un mobile de type LV01 à une température de 23 °C et à une vitesse de 12 tr/min.

[0044] A titre d'exemple, la composition de conversion selon l'invention peut contenir de la cellulose microcristalline ou un dérivé de cellulose, à une concentration comprise entre 5 et 15 g/l, par exemple d'environ 10 g/l.

[0045] La composition de conversion selon l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs additifs classiques en eux-mêmes dans le domaine des compositions de conversion chimique, par exemple des agents tensioactifs, des agents mouillants, des stabilisateurs de pH, des inhibiteurs de corrosion supplémentaires, des agents chélatants/complexants, etc.

[0046] Un procédé de préparation de la solution de conversion selon l'invention comprend l'incorporation des différents composés à l'état solide dans un véhicule aqueux.

[0047] Préférentiellement, l'ordre d'incorporation des composés dans le véhicule est le suivant : composé(s) métallique(s) inhibiteur(s) de corrosion, puis composé(s) fluoré(s), puis composé colorant, puis ajusteur de pH. Le cas échéant, l'agent épaississant est introduit en dernier lieu.

[0048] Le procédé de préparation de la composition selon l'invention est préférentiellement mis en œuvre à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre 20 et 25 °C environ.

[0049] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'un substrat métallique, par formation d'un revêtement de conversion sur la surface de ce substrat. Ce procédé comprend l'application d'une composition aqueuse selon l'invention sur une zone de la surface du substrat. Cette zone correspond le cas échéant à la totalité de la surface du substrat.

[0050] Le substrat métallique sur lequel est appliqué le procédé de traitement de surface selon l'invention est notamment un substrat en aluminium ou en alliage d'aluminium, en magnésium ou en alliage de magnésium, ou en acier.

[0051] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la composition de conversion est appliquée sur la zone de la surface du substrat dans une quantité comprise entre 5 et 100 mg/cm^2 de ladite surface. Dans les configurations dans lesquelles la composition de conversion contient un agent épaississant, et se présente donc sous forme de gel, elle est de préférence appliquée sur la zone de la surface du substrat dans une quantité comprise entre 10 et 100 mg/cm^2 de ladite surface, de préférence comprise entre 30 et 80 mg/cm^2 de ladite surface, et préférentiellement comprise entre 40 et 60 mg/cm^2 de ladite surface. Dans les configurations dans lesquelles la composition de conversion est dépourvue d'agent épaississant, et se présente donc sous forme liquide, elle est de préférence appliquée sur la zone de la surface du substrat dans une quantité comprise entre 5 et 50 mg/cm^2 de ladite surface. Là encore, le choix de valeurs dans de telles fourchettes permet avantageusement d'assurer, d'une part, une bonne visibilité de la coloration du revêtement formé à la surface du substrat, et, d'autre part, de bonnes propriétés de résistance à la corrosion de ce revêtement.

[0052] L'application de la composition de conversion sur la surface du substrat métallique peut être réalisée de toute manière conventionnelle.

[0053] Préférentiellement, la composition de conversion est appliquée sur la surface du substrat selon un mode dit en retouche, par pulvérisation, brossage ou essuyage. A cet effet, il peut être mis en œuvre tout moyen d'application classique en lui-même, tel qu'un stylo ou un crayon, un pinceau, un tampon, une éponge, une lingette, etc.

[0054] L'application de la composition de conversion peut autrement être réalisée par immersion du substrat, en tout ou partie, dans ladite composition.

[0055] Le temps de contact de la composition de conversion avec le substrat métallique est de préférence compris entre 10 secondes et 1 heure, de préférence compris entre 30 secondes et 20 minutes, de préférence compris entre 2 et 15 minutes, de préférence compris entre 3 et 10 minutes et préférentiellement compris entre 3 et 8 minutes.

[0056] Dans les configurations dans lesquelles la composition de conversion est appliquée en mode en retouche, l'application est de préférence réalisée par plusieurs séries de passages croisés sur la surface de la zone traitée, un temps d'attente étant préférentiellement ménagé entre des séries de passages successives.

[0057] Alternativement, l'application peut être réalisée par un seul contact continu de la composition de conversion sur la surface de la zone traitée, pendant un temps de contact de préférence compris entre 30 secondes et 20 minutes, de préférence compris entre 2 et 15 minutes, de préférence compris entre 3 et 10 minutes et préférentiellement compris entre 3 et 8 minutes.

[0058] L'application de la composition de conversion sur la surface du substrat est de préférence réalisée à une température comprise entre 5 et 40 °C, de préférence comprise entre 15 et 30 °C et préférentiellement comprise entre 20 et 25 °C.

[0059] Le procédé selon l'invention peut comprendre, avant l'application de la composition de conversion sur la surface du substrat, toute étape préalable de préparation de surface classique en elle-même, notamment de nettoyage, dégraissage, décapage, mécanique, acide ou basique, etc., de sorte à en éliminer les salissures, graisses, oxydes, etc. qui y sont éventuellement présents.

[0060] Préférentiellement, l'étape préalable de préparation de surface comprend :

- un dégraissage au solvant, notamment au moyen du produit commercialisé sous la dénomination Diestone DLS/UV par la déposante. Cette opération est notamment réalisée par essuyage, à température ambiante ;
- et un décapage mécanique, au moyen d'un tampon abrasif, de préférence imprégné d'eau déminéralisée.

[0061] Ces différentes opérations peuvent être séparées et/ou suivies d'étapes de rinçage, notamment à l'eau claire, et le cas échéant de séchage.

[0062] Le procédé de traitement de surface selon l'invention peut également être réalisé sur un substrat ayant préalablement subi un traitement d'anodisation. On peut alors le qualifier de procédé de colmatage, la composition selon l'invention pouvant alors également être désignées par les termes « composition de colmatage ».

[0063] Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape de séchage de la surface du substrat traité.

[0064] Il peut également ou autrement comprendre une étape de post-traitement du substrat traité, par exemple dans l'objectif de renforcer la couche formée à la surface du substrat. A titre d'exemple, un tel procédé de post-traitement peut comprendre l'application sur la surface du substrat traité d'une composition à base d'un sel de terre rare inhibiteur de corrosion et d'un composé oxydant. Un autre aspect de l'invention concerne un substrat métallique obtenu à l'issue d'un procédé de traitement de surface selon l'invention. Ce substrat comporte, sur au moins une partie de sa surface, un revêtement, plus précisément un revêtement de conversion coloré contenant de l'orangé de xylénol et des oxyfluorures de chrome et du métal constituant le substrat métallique. Ce revêtement présente une couleur allant du rose au violet, selon la quantité d'orangé de xylénol qu'il contient.

[0065] L'orangé de xylénol peut y être présent sous toute forme chimique, notamment sous forme complexée avec le métal de transition pouvant entrer dans la constitution du composé fluoré contenu dans la composition de conversion selon l'invention mise en œuvre, par exemple sous forme complexée avec du zirconium.

[0066] Le substrat métallique selon l'invention est de préférence formé en aluminium ou en alliage d'aluminium, en magnésium ou en alliage de magnésium, ou en acier.

[0067] Le revêtement de conversion présent à sa surface est notamment formé d'oxyfluorures, d'oxyhydroxydes et d'hydroxydes du métal constituant le substrat et de chrome. Il peut par exemple être formé d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyfluorures d'aluminium et de chrome, ainsi que le cas échéant du métal de transition entrant dans la constitution du sel fluoré, par exemple de zirconium.

[0068] Le revêtement est en outre de préférence présent à la surface du substrat dans une quantité comprise entre 5 et 100 mg de revêtement par cm² de ladite surface revêtue.

[0069] Dans des variantes de l'invention, le revêtement est présent à la surface du substrat dans une quantité comprise entre 10 et 100 mg/cm² de ladite surface, de préférence comprise entre 30 et 80 mg/cm² de ladite surface, et préférentiellement comprise entre 40 et 60 mg/cm² de ladite surface. Ceci peut notamment correspondre aux configurations dans lesquelles la composition de conversion utilisée pour le traitement de surface contenait un agent épaississant, et se présentait donc sous forme de gel.

[0070] Dans d'autres variantes de l'invention, le revêtement est présent à la surface du substrat dans une quantité comprise entre 5 et 50 mg/cm² de ladite surface. Ceci peut notamment correspondre aux configurations dans lesquelles la composition de conversion utilisée pour le traitement de surface était dépourvue d'agent épaississant, et se présentait donc sous forme liquide.

[0071] Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en œuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention.

A/ Matériels et méthodes

[0072] Les substrats utilisés sont des plaques en alliage d'aluminium 2024-T3 rectangulaires de dimensions 125 mm x 75 mm et d'épaisseur 1 mm.

Procédé de traitement de surface en mode en retouche

[0073] Sauf indication contraire, le substrat est tout d'abord soumis à une étape de prétraitement, par immersion

EP 3 757 251 A1

successivement dans des bains aqueux de dégraissage alcalin, puis d'attaque sodique puis de désoxydation acide, le substrat étant, entre chaque bain et après l'immersion dans le dernier bain, rincé par immersion dans l'eau déminéralisée pendant 3 min, puis par aspersion d'eau déminéralisée. Le bain de dégraissage alcalin est plus précisément formé du produit commercialisé par la déposante sous la dénomination Sococlean A3432, à 10% en volume, l'immersion étant réalisée à 55 °C pendant 15 min. Le bain de désoxydation acide est plus précisément formé du produit commercialisé par la déposante sous la dénomination Socosurf A1858/A1806, 40/10% vol, l'immersion étant réalisée à 50 °C pendant 5 min.

[0074] Le substrat est ensuite, dans tous les cas, soumis à une étape de préparation de surface, par dégraissage à l'aide d'une lingette imprégnée du produit commercialisé par la déposante sous la dénomination Diestone DLS ; puis décapage de manière croisée ou circulaire à l'aide d'un tampon abrasif à grains fins, imprégné d'eau déminéralisée, jusqu'à obtenir une surface sans rupture du film d'eau ; enfin nettoyage de la zone poncée avec de l'eau déminéralisée par aspersion, et séchage par essuyage.

[0075] La composition de conversion est ensuite appliquée sur la zone choisie de la surface du substrat par passages croisés, au moyen d'une éponge. A cet effet, la composition est tout d'abord appliquée sur toute la zone concernée, selon un premier axe d'application, puis elle est appliquée selon un deuxième axe d'application perpendiculaire au premier. Après 2 ou 3 min d'attente, ces opérations successives sont répétées, pour un total de 2 ou 3 séries d'applications. La surface ainsi revêtue est ensuite laissée sécher à l'air libre. Ces opérations sont réalisées à une température comprise entre 15 et 30 °C.

Procédé de traitement de surface par immersion

[0076] Sauf indication contraire, le substrat est tout d'abord soumis à une étape de préparation de surface, par dégraissage avec le produit commercialisé par la déposante sous la dénomination Sococlean A3432, à 10% en volume, à 55 °C pendant 15 min, puis immersion dans l'eau déminéralisée pendant 3 min, et rinçage par aspersion d'eau déminéralisée. Le substrat est ensuite soumis à désoxydation au moyen du produit commercialisé par la déposante sous la dénomination Socosurf A1858/A1806, 40/10% vol, à 50 °C pendant 5 min, puis à nouveau rincé par immersion dans de l'eau déminéralisée pendant 3 min puis par aspersion d'eau déminéralisée.

[0077] Le substrat ainsi préparé est immergé dans la composition de conversion chimique, à 40 °C pendant 10 min, puis post-traité par immersion dans de l'eau déminéralisée pendant 3 min puis aspersion d'eau déminéralisée.

Test au brouillard salin

[0078] Ce test est réalisé selon le protocole décrit dans la norme ASTM B117. Les substrats sont exposés au brouillard salin, et on compte le nombre de piqûres de corrosion apparues sur leur surface après différents temps d'exposition. Pour un mode en retouche, le critère appliqué ici est de ne pas dépasser 5 piqûres sur la surface du substrat après 96 h d'exposition au brouillard salin.

Test d'adhérence de peinture par quadrillage

[0079] Ce test est réalisé selon le protocole décrit dans la norme NF EN ISO 2409 (« cross cut test »). Sauf indication contraire, le primaire utilisé est celui commercialisé sous le nom MAPAERO P60. Sont réalisées : une évaluation à sec, après 7 jours de séchage du primaire ; et une évaluation humide, pour laquelle les substrats sont immergés 14 jours dans de l'eau à température ambiante, puis la surface est séchée juste avant de réaliser le quadrillage. Les exigences classiques sont grade 0 pour le test sec et grade 1 pour le test humide.

Test d'adhérence de peinture par pliage

[0080] Ce test est réalisé selon le protocole décrit dans la norme ISO 6860, en utilisant un mandrin conique présentant une extrémité de plus petit diamètre de 7 mm. Le substrat est plié, de 180 degrés en 2 à 3 s, à 23 °C environ et à une humidité relative de 50 % environ, puis exposé au brouillard salin pendant 3000 h. L'évolution des piqûres de corrosion au niveau de la zone de pliage est évaluée.

Aspect et visibilité de la coloration

[0081] L'aspect (uniformité) du revêtement formé sur la surface du substrat à la suite du procédé de traitement est évalué visuellement, de même que la visibilité de sa coloration (Visib., notée sur 5, la valeur attribuée étant d'autant plus élevée que la coloration est mieux visible).

EP 3 757 251 A1

Composés colorants testés

[0082] Les caractéristiques (nom et n° de Chemical Abstracts Service (CAS)) des composés colorants testés sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Famille	Code	Colorant	N° CAS
Indicateurs complexométriques	Inv	Orangé de xylénol, sel tétrasodique	3618-43-7
	C1	Violet de pyrocatechol	115-41-3
	C2	Rouge alizarine	72-48-0
	C3	Noir ériochrome T	1787-61-7
	C4	2-pyridylazo résorcinol	1141-59-9
Extraits naturels	C5	Arsezano III	1668-00-4
	C6	Extrait de campêche non oxydé	8005-33-2
Cations métalliques	C7	Acide tannique	1401-55-4
	C8	Sodium citrate de fer	
Précurseur d'orangé de xylénol	C9	Molybdate de sodium dihydrate	10102-40-6
	C10	Acide imminodiacétique	142-73-4

Compositions de conversion

[0083] Les compositions de conversion utilisées dans les exemples contiennent, en solution dans l'eau, outre le composé colorant, les composés suivants :

- K_2ZrF_6 (N° CAS 16923-95-8) à différentes concentrations variant de 1 g/l à 8,5 g/l
- $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (N° CAS 7788-99-0) à différentes concentrations variant de 2,5 g/l à 4 g/l
- NaOH en quantité adéquate pour obtenir le pH souhaité. Sauf indication contraire, ce pH est fixé à 3,9.

B/ Traitement de surface par des compositions selon l'invention

[0084] Dans les expériences ci-dessous, le composé colorant mis en œuvre est l'orangé de xylénol, conformément à l'invention, et le procédé de traitement est réalisé en mode en retouche.

Tests au brouillard salin

[0085] L'orangé de xylénol est testé à différentes concentrations ([colorant]) dans la composition de conversion : 0,5 g/l, 1 g/l, 2,5 g/l. La concentration de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ est de 2,5 g/l. Les substrats obtenus à l'issue du procédé de traitement de surface sont observés visuellement, puis soumis à un test d'exposition au brouillard salin.

[0086] Chaque condition testée est réalisée en triplicat. Les résultats obtenus pour l'observation visuelle, et pour le test au brouillard salin, exprimé en nombre de piqûres de corrosion observées sur la surface traitée après différents temps d'exposition au brouillard salin (BS), sont montrés dans le tableau 2 ci-après, pour différentes concentrations de K_2ZrF_6 ([K_2ZrF_6]).

Tableau 2

				Temps exposition au BS (h)				
[Colorant] (g/l)	[K_2ZrF_6] (g/l)	Aspect	Visib.	21	87	115	156	181
0,5	4,5	Homogène	2	0	0	0	0	0
				0	0	0	1	2
				0	0	0	0	0

EP 3 757 251 A1

(suite)

				Temps exposition au BS (h)				
[Colorant] (g/l)	[K ₂ ZrF ₆] (g/l)	Aspect	Visib.	21	87	115	156	181
1	4	Peu homogène	3	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0
				0	0	0	0	1
1	4,5	Homogène	3	0	0	>10	>10	>10
				0	0	0	0	3
				0	0	0	0	2
2	4	Peu homogène	3	0	0	>10	-	-
				0	0	>10	-	-
				0	2	>20	-	-
2,5	4	Peu homogène	5	0	2	4	>10	-
				0	0	0	0	-
				0	1	4	>10	-

[0087] Comme on peut l'observer, pour toutes les concentrations d'orangé de xylénol testées, bien moins de 5 piqures de corrosion se sont formées sur le substrat traité après 87 h d'exposition au brouillard salin. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les concentrations comprises entre 0,5 et 2 g/l. Par ailleurs, même à la concentration de 0,5 g/l, la coloration du revêtement formé sur le substrat est visible à l'œil nu.

[0088] Des résultats similaires, un peu moins bons en termes de résistance au brouillard salin, sont obtenus pour les substrats traités conformément à l'invention, mais sans étapes de prétraitement préalables (dégraissage alcalin, attaque sodique désoxydation acide).

[0089] Variation du ratio massique de composé fluoré par rapport au composé métallique inhibiteur de corrosion (« Ratio Zr/Cr »).

[0090] Des tests au brouillard salin sont réalisés après traitement par des compositions conformes à l'invention contenant 0,5 g/l d'orangé de xylénol et différentes concentrations de K₂ZrF₆ ([K₂ZrF₆]) et KCr(SO₄)₂·12H₂O ([KCr(SO₄)₂·12H₂O]).

[0091] Les résultats obtenus (en nombres de piqures pour chaque temps d'exposition au brouillard salin) sont indiqués dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3

			Temps d'exposition au brouillard salin (h)					
[K ₂ ZrF ₆] (g/l)	[KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O] (g/l)	Ratio Zr/Cr	45	88	119	165	186	253
7,5	4	1,9	0	0	0	0	2	4
6,5	4	1,6	0	0	0	0	3	>5
8,5	3	2,8	0	5	>10	-	-	-
4,5	2,5	1,8	0	0	0	0	0	1
1	4	0,25	0	>10	>10	-	-	-

[0092] On y observe que les performances de protection contre la corrosion des substrats traités sont particulièrement bonnes lorsque le ratio massique K₂ZrF₆/KCr(SO₄)₂·12H₂O est compris entre 1,5 et 2.

Variation du pH

[0093] Des compositions conformes à l'invention, contenant 1 g/l d'orangé de xylénol, 4,5 g/l de K₂ZrF₆ et 2,5 g/l de KCr(SO₄)₂·12H₂O, et de pH égal à 3,9 ou 5,5, sont utilisées pour traiter des substrats conformément à l'invention,

EP 3 757 251 A1

directement ou après prétraitement. Les substrats revêtus sont soumis au test du brouillard salin. Les résultats obtenus (en nombres de piqures pour chaque temps d'exposition au brouillard salin BS) sont indiqués sur le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

				Temps d'exposition au BS (h)				
pH	Prétraitement	Aspect	Visibilité	46	112	158	186	250
5,5	Non	Homogène orangé	3	0	0	>10	-	-
				0	0	4	-	-
5,5	Oui	Homogène orangé	3	0	0	0	0	-
				0	2	7	>10	-
3,9	Non	Homogène violet	5	0	0	1	5	>10
				0	0	2	5	>10
3,9	Oui	Homogène violet	5	0	0	0	1	>10
				0	0	0	1	6

[0094] Des résultats très satisfaisants sont obtenus pour les deux pH testés. La valeur de pH de 3,9 s'avère la plus performante.

Compositions optimisées

[0095] Pour deux des compositions selon l'invention présentant les meilleurs résultats, des essais de tenue au brouillard salin sur de plus longues périodes et sur un plus grand nombre d'échantillons sont réalisés pour des substrats traités en mode en retouche, directement ou après prétraitement. Ces deux compositions contiennent 1 g/l d'orangé de xylénol, 2,5 g/l de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et 4 g/l ou 4,5 g/l de K_2ZrF_6 .

[0096] L'ensemble des substrats traités présentent une bonne homogénéité visuelle de surface, et une coloration violette bien visible à l'œil nu.

[0097] Les résultats obtenus, exprimés en nombre de piqures de corrosion à la surface du substrat pour chaque temps d'exposition au brouillard salin, sont montrés dans le tableau 5 ci-après, en fonction de la concentration de K_2ZrF_6 ($[\text{K}_2\text{ZrF}_6]$) et de la présence (« Oui ») ou absence (« Non ») de prétraitement.

Tableau 5

		Temps d'exposition au brouillard salin (h)							
$[\text{K}_2\text{ZrF}_6]$ (g/l)	Prétrait.	89	113	138	165	184	253	284	300
4,5	Oui	0	0	6	7	7	>10	-	-
		0	0	3	6	10	>10	-	-
		0	0	0	0	0	9	-	-
		0	0	0	0	0	0	6	6
		0	0	0	0	0	0	6	6
		0	0	0	0	2	>10	>10	>10
		0	0	0	0	0	>10	-	-
		0	0	0	0	0	>10	-	-
		0	0	0	0	1	>10	-	-

EP 3 757 251 A1

(suite)

5
10
15
20
25
30

		Temps d'exposition au brouillard salin (h)							
[K ₂ ZrF ₆] (g/l)	Prétrait.	89	113	138	165	184	253	284	300
4,5	Non	0	3	6	6	6	>10	-	-
		0	2	4	4	5	>10	-	-
		0	0	0	0	4	>10	>10	>10
		0	0	0	0	0	0	4	7
		0	0	0	0	2	6	8	10
4	Oui	0	0	0	0	3	>10	-	-
		0	0	0	0	2	>10	-	-
		0	0	2	2	2	6	8	10
		0	0	0	0	2	4	7	10
		0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	5	11	>10	-	-
		0	0	0	3	6	>10	-	-
4	Non	0	0	2	2	3	>10	-	-
		0	0	0	0	1	>10	-	-
		0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	1	1	4	7	7
		0	0	0	0	0	4	7	7

[0098] Ces résultats montrent sans conteste les performances élevées de protection contre la corrosion conférées aux substrats traités par les procédés de traitement de surface selon l'invention, aussi bien avec que sans étapes de prétraitement de surface des substrats.

Tests d'adhérence de peinture

[0099] Les substrats traités par les compositions contenant 1 g/l ou 2 g/l d'orangé de xylénol, 2,5 g/l de KCr(SO₄)₂·12H₂O et 4 g/l de K₂ZrF₆, sont soumis au test d'adhérence de peinture par quadrillage ou pliage.

[0100] L'épaisseur de primaire déposée sur la surface du substrat est comprise entre 25 et 40 μm.

[0101] Les résultats obtenus, pour le test à sec et pour le test humide en test de quadrillage, et pour le test de pliage, en fonction de la concentration de composé colorant ([colorant]), sont indiqués dans le tableau 6 ci-après. Concernant le test de pliage, la présence d'une croix signifie une absence de craquèlement au moment du pliage. Un tiret indique que la condition n'a pas été testée.

Tableau 6

[colorant] (g/l)	Test adhérence sec (grade)	Test adhérence humide (grade)	Test de pliage
1	0	1	-
	0	2	-
	0	2	-
	-	-	x
	-	-	x
	-	-	x

EP 3 757 251 A1

(suite)

[colorant] (g/l)	Test adhérence sec (grade)	Test adhérence humide (grade)	Test de pliage
2	0	5	-
	0/1	5	-
	0	5	-
	-	-	x
	-	-	x
	-	-	x

[0102] Les performances d'adhérence en conditions sèches s'avèrent très satisfaisantes pour les deux concentrations d'orangé de xylénol testées. Pour le test humide, la concentration de 1 g/l s'avère bien meilleure que la concentration plus élevée.

[0103] Une expérience similaire a été réalisée avec 1 g/l d'orangé de xylénol et 4 g/l de K_2ZrF_6 . Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec 4,5 g/l de K_2ZrF_6 , et même meilleurs pour le test d'adhérence humide.

[0104] Des substrats traités par une composition conforme à l'invention, contenant 1 g/l d'orangé de xylénol, 4,5 g/l de K_2ZrF_6 et 2,5 g/l de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, sont évalués dans un test d'adhérence de peinture en utilisant des primaires différents : un primaire sans chrome hexavalent, un primaire chromaté (contenant du chrome hexavalent) hydrodiluable et un primaire chromaté (contenant du chrome hexavalent) solvanté. Le test réalisé est un test d'adhérence par quadrillage sec ou humide. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 7 ci-dessous. Pour chaque primaire testé, l'épaisseur déposée sur la surface du substrat y est précisée.

Tableau 7

Primaire	Epaisseur de primaire (μm)	Test sec (Grade)	Test humide (Grade)
Primaire sans Cr(VI)	70 à 80	0	1
		0	0
		0	1
Primaire contenant du Cr(VI) hydrodiluable	30 à 40	0	0
		0	0-1
		0	0
Primaire contenant du Cr(VI) solvanté	10 à 20	0	0
		0	0
		0	0

[0105] Ces résultats sont très satisfaisants quel que soit le primaire mis en œuvre.

C/ Comparaison orangé de xylénol / violet de pyrocatechol

[0106] Des substrats sont traités par un procédé de conversion en mode de retouche, directement ou après prétraitement, par des compositions contenant 7,5 g/l de K_2ZrF_6 et 4 g/l de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, et 0,5 g/l de composé colorant, orangé de xylénol ou violet de pyrocatechol.

[0107] Les substrats ainsi revêtus ont été soumis au test au brouillard salin. Les résultats obtenus, exprimés en nombre de piqures à la surface du substrat après différents temps d'exposition au brouillard salin, sont indiqués dans le tableau 8 ci-après.

Tableau 8

			Temps d'exposition au brouillard salin (h)							
Colorant	Prétrait.	Couleur	21	44	111	142	158	209	275	301

EP 3 757 251 A1

(suite)

				Temps d'exposition au brouillard salin (h)							
5	Orangé de xylénol	Oui	Violet clair	0	0	0	0	0	2	4	>10
				0	0	0	0	0	0	0	2
				0	0	0	0	0	0	0	2
10	Orangé de xylénol	Non	Violet clair	0	0	0	0	4	5	5	7
				0	0	0	0	0	0	0	2
				0	0	0	0	0	1	1	2
15	Violet de pyrocatéchol (C1)	Oui	Bleu	0	>10	>20	>20	-	-	-	-
				0	>10	>20	>20	-	-	-	-
				0	>10	>20	>20	-	-	-	-
20	Violet de pyrocatéchol (C1)	Non	Bleu	0	>10	>20	>20	-	-	-	-
				0	>10	>20	>20	-	-	-	-
				0	>10	>20	>20	-	-	-	-

[0108] On observe que les performances de protection contre la corrosion des compositions conformes à l'invention, contenant de l'orangé de xylénol, sont bien supérieures à celles obtenues avec le composé colorant de l'art antérieur violet de pyrocatechol.

D/ Traitement de surface par des compositions comparatives

[0109] Des substrats sont traités en mode de retouche ou en mode d'immersion, avec prétraitement, par des procédés de conversion chimique mettant en œuvre différents colorants à différentes concentrations dans une composition contenant 4,5 ou 4,8 g/l de K_2ZrF_6 et 2,5 ou 1,9 g/l de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. L'aspect visuel des substrats revêtus est évalué, et les substrats sont soumis au test du brouillard salin d'une part, et à un essai d'adhérence de peinture (quadrillage en adhérence humide) d'autre part.

[0110] Les résultats obtenus en termes de visibilité du revêtement coloré, pour les tests au brouillard salin (temps d'exposition provoquant l'apparition de 5 piqures de corrosion) et les essais d'adhérence de peinture, sont synthétisés dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

Colorant	Concentration (% p/p)	Mode d'application	Coloration du revêtement	Temps (h) d'exposition au BS pour 5 piqures	Adhérence peinture
C1	0,05	Retouche	Bleu	< 44	-
C1	0,01	Retouche	Non visible	162	Grade 5
C2	0,05	Retouche	Non coloré	< 60	-
C3	0,05	Retouche	Non coloré	<94	-
C4	0,05	Retouche	Non coloré	< 94	-
C5	0,05	Retouche	Violet clair	< 60	-
C6	0,01	Immersion	Violet	< 72	-
C7	0,1	Immersion	Jaune	< 76	-
C8	0,05	Immersion	Jaune clair	< 28	-
C9	0,8	Retouche	Marron clair	< 24	-
C10	1	Retouche	Non coloré	Corrosion totale à 90 h	-

[0111] Ces résultats montrent qu'aucun des colorants testés ne permet de combiner une bonne visibilité de coloration du revêtement formé à la surface du substrat et une bonne performance de résistance à la corrosion.

[0112] En particulier, le violet de pyrocatechol à 0,01 % p/p donne de bons résultats au test au brouillard salin, mais ne colore pas la plaque. A 0,05 % p/p, il colore bien la plaque mais donne de très mauvais résultats au brouillard salin.

[0113] L'ensemble des résultats ci-avant démontre que l'orangé de xylénol est le seul composant colorant à combiner les avantages d'une bonne homogénéité et bonne visibilité de la coloration du revêtement formé en surface du substrat, et de bonnes performances de protection du substrat traité contre la corrosion.

Revendications

1. Composition aqueuse pour le traitement de surface d'un substrat métallique, ladite composition contenant un composé fluoré, un composé métallique inhibiteur de corrosion, à l'exclusion des composés à base de chrome hexavalent, et un composé colorant soluble dans l'eau, **caractérisée en ce que** le composé colorant est l'orangé de xylénol, le composé métallique inhibiteur de corrosion est un sel de chrome trivalent et le pH de ladite composition est compris entre 3 et 5.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le composé fluoré est un sel fluoré d'un métal de transition.
3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle ledit métal de transition est choisi parmi le zirconium et le titane.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le sel de chrome trivalent est choisi parmi les fluorures et les sulfates de chrome trivalent.
5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le sel de chrome trivalent est le sulfate de chrome de potassium.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant un agent épaississant.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant 0,5 à 1,5 g/l d'orangé de xylénol.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le rapport en masse de composé fluoré par rapport au composé métallique inhibiteur de corrosion est compris entre 1 et 2,5.
9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle le rapport en masse de composé fluoré par rapport au composé métallique inhibiteur de corrosion est compris entre 1,5 et 2.
10. Procédé de traitement de surface d'un substrat métallique, **caractérisé en ce qu'il** comprend l'application, sur une zone de la surface dudit substrat, d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
11. Procédé selon la revendication 10, selon lequel ladite composition est appliquée sur ladite zone de la surface du substrat dans une quantité comprise entre 5 et 100 mg/cm² de ladite surface.
12. Substrat métallique obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, comportant sur au moins une partie de sa surface un revêtement coloré contenant de l'orangé de xylénol et des oxyfluorures de chrome et du métal constituant ledit substrat métallique.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 18 1532

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2013/185131 A1 (PRC DESOTO INT INC [US]) 12 décembre 2013 (2013-12-12) * page 1, alinéas 1, 4 * * page 1, alinéa 5 - page 4, alinéa 12; tableau 1 * * page 5, alinéa 14-17 * * page 5, alinéa 18 - page 7, alinéa 22 * * page 8, alinéa 24 - page 10, alinéa 28 * * page 11, alinéa 29; exemple Formula 3 and Formula 5; tableau II * * page 11, alinéa 30 - page 12, alinéa 32 * * revendications 1-25 *	1-12	INV. C23C22/34 C25D11/24
A	WO 2014/151491 A1 (PRC DESOTO INT INC [US]) 25 septembre 2014 (2014-09-25) * page 2, alinéa 6 - page 3, alinéa 8 * * page 3, alinéa 11 - page 5, alinéa 20 * * page 8, alinéa 23 - page 10, alinéa 25 * * page 10, alinéa 28 - page 12, alinéa 30 * * page 12, alinéa 31 - page 13, alinéa 34; tableau 1 * * page 14, alinéa 36 - page 15, alinéa 40 * * page 15, alinéa 42 - page 16, alinéa 43 * * page 18, alinéa 49 - page 19, alinéa 51 * * revendications 1-17 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C23C C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 3 novembre 2020	Examineur Handrea-Haller, M
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 18 1532

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2014/151570 A1 (PRC DESOTO INT INC [US]) 25 septembre 2014 (2014-09-25) * page 2, alinéa 6 * * page 2, alinéa 9 - page 3, alinéa 14 * * page 4, alinéa 19 - page 6, alinéa 22 * * page 8, alinéa 27 - page 9, alinéa 30 * * page 10, alinéa 32 - page 11, alinéa 35; tableau 1 * * page 13, alinéa 40 * * page 14, alinéa 41 - page 17, alinéa 54 * * revendications 1-18 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		3 novembre 2020	Handrea-Haller, M
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 20 18 1532

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-11-2020

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013185131 A1	12-12-2013	CA 2875335 A1	12-12-2013
		CN 104487610 A	01-04-2015
		EP 2859132 A1	15-04-2015
		HK 1204019 A1	06-11-2015
		JP 6314133 B2	18-04-2018
		JP 6723936 B2	15-07-2020
		JP 2015528853 A	01-10-2015
		JP 2017122227 A	13-07-2017
		JP 2020100836 A	02-07-2020
		RU 2014152643 A	27-07-2016
WO 2014151491 A1	25-09-2014	US 2015140338 A1	21-05-2015
		WO 2013185131 A1	12-12-2013
		AU 2014234037 A1	29-10-2015
		BR 112015023837 A2	18-07-2017
		CA 2907088 A1	25-09-2014
		CN 105247102 A	13-01-2016
		CN 108914108 A	30-11-2018
		EP 2971238 A1	20-01-2016
		HK 1213952 A1	15-07-2016
		JP 6273350 B2	31-01-2018
WO 2014151570 A1	25-09-2014	JP 2016514770 A	23-05-2016
		KR 20150131368 A	24-11-2015
		KR 20170110166 A	10-10-2017
		KR 20180129983 A	05-12-2018
		KR 20200093710 A	05-08-2020
		RU 2015144462 A	21-04-2017
		US 2016272818 A1	22-09-2016
		WO 2014151491 A1	25-09-2014
		AU 2014233920 A1	29-10-2015
		AU 2017203765 A1	22-06-2017
WO 2014151570 A1	25-09-2014	BR 112015023835 A2	18-07-2017
		CA 2906521 A1	25-09-2014
		CA 2968845 A1	25-09-2014
		CN 105164315 A	16-12-2015
		CN 106868494 A	20-06-2017
		EP 2971237 A1	20-01-2016
		HK 1213953 A1	15-07-2016
		JP 6452672 B2	16-01-2019
		JP 2016512861 A	09-05-2016
		JP 2017122242 A	13-07-2017
WO 2014151570 A1	25-09-2014	JP 2019085585 A	06-06-2019
		KR 20150132540 A	25-11-2015
		KR 20170066697 A	14-06-2017
		KR 20180056817 A	29-05-2018

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2018144580 A [0007]
- WO 2013185131 A [0010]
- WO 2014151491 A [0010]
- WO 2014151570 A [0010]