

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 792 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.04.2000 Bulletin 2000/15

(51) Int Cl.7: **C23C 22/12, C23C 22/10**

(21) Numéro de dépôt: **97402032.3**

(22) Date de dépôt: **01.09.1997**

(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**

Bad und Verfahren zum Phosphatieren von Metallgegenständen, Konzentrate zur Herstellung des Bades und Metallgegenständen behandelt nach dem Verfahren

Bath and process for phosphating metal substrates, concentrates for preparing the bath and metal substrates treated according to the process

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE

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

(43) Date de publication de la demande:
04.03.1998 Bulletin 1998/10

(73) Titulaire: **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)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 458 020 EP-A- 0 488 430
WO-A-94/00619 GB-A- 599 728
GB-A- 599 784 US-A- 4 717 431
US-A- 4 722 753

EP 0 826 792 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

[0001] 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.

[0002] Elle vise également un concentré pour la préparation de ce bain.

[0003] On connaît déjà des bains et des procédés de phosphatation de substrats métalliques.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

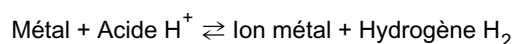
[0009] Ils peuvent également contenir des polyoses, des dérivés du sucre, des hétéropolysaccharides et du glucose.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] Il a été proposé d'expliquer leur action par l'oxydation des ions Fe^{2+} , éventuellement présents dans le bain, en ions Fe^{3+} éliminés sous forme de boues ferriques; en effet, l'augmentation de la proportion d'ions Fe^{2+} au cours du traitement doit être évitée car elle pourrait inhiber la phosphatation.

[0013] 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:



[0014] Il se trouve que tous les accélérateurs classiquement employés présentent des inconvénients.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] Par ailleurs, le document GB-A-599 784 décrit l'utilisation de complexes de cobalt divalent en milieu phosphatant.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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:

- de 0,3 à 25 g/l d'ion zinc, de préférence de 0,5 à 10 g/l,
- de 5 à 50 g/l d'ion phosphate, de préférence de 8 à 30 g/l, et
- de 0,01 à 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 NO_2 , CN, CO_3 et 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 R_1 , R_2 et R_3 sont choisis, indépendamment les uns des autres, dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en C_1 à 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, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 et H_2O , étant donné qu'un complexe donné peut comporter un ou plusieurs Ligands et un ou plusieurs Z différents les uns des autres.

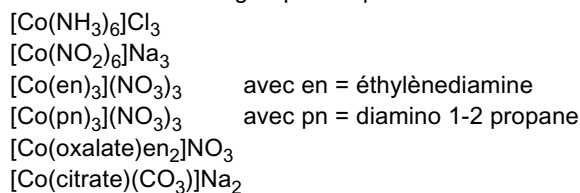
[0024] Le mérite de la Société Demanderesse est d'autant plus grand que les utilisations connues des complexes de cobalt trivalent ne permettent nullement de prévoir l'applicabilité de ces produits comme accélérateurs dans les bains et procédés de phosphatation.

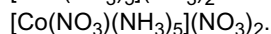
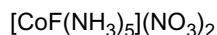
[0025] En effet, on ne connaissait jusqu'à présent (voir le document EP-A-0 458 020) que la mise en oeuvre des complexes de cobalt trivalent en remplacement des dérivés, cancérigènes, de chrome hexavalents, dans les traitements des surfaces de substrats essentiellement à base d'aluminium en vue de la 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 CoO , Co_3O_4 et Co_2O_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.

[0026] 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 CoF_3 qui se décompose en un oxyde noir insoluble dans les bains de phosphatation.

[0027] 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, NO_3 , CN, SCN, PO_4 , 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 NH_4 .

[0028] 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:





[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] L'invention vise également un concentré propre à fournir, par une dilution de 1% à 10% avec de l'eau, le bain de phosphatation conforme à l'invention.

[0032] 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.

[0033] De plus, leur stabilité est excellente.

[0034] 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.

[0035] Dans ces exemples, on a appliqué à un substrat métallique, constitué par des plaques d'acier ou d'acier électrozingué dont les dimensions sont

longueur	180 mm
largeur	90 mm
épaisseur	0,8 mm

[0036] 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 tensioactifs 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 B1

[0037] 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.

[0038] Sur les plaques traitées, on a déterminé:

- 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.

[0039] 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.

[0040] La cotation consiste à mesurer la largeur du décollement de peinture perpendiculairement à la rayure.

[0041] Le critère d'acceptation est un décollement inférieur ou égal à 8 mm.

[0042] L'adhérence de la peinture est évaluée par le test de quadrillage effectué selon la norme ISO 2409.

[0043] La limite d'acceptation correspond à une cotation d'adhérence au maximum égale à 2.

[0044] 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.

[0045] 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,
- 48 heures à 20°C et sous 60 à 65% HR.

[0046] 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.

EXEMPLE 1

[0047] On a effectué 16 essais (A à P) en utilisant

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

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 et qui n'est pas selon l'invention :

Accélérateur 9 CoF_3 sel de Cobalt III

- un accélérateur constitué par un complexe de cobalt divalent et qui n'est pas selon l'invention :

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 NaNO_2 .

[0048] Les compositions des bains correspondant aux onze essais, la nature des substrats (acier ou acier électro-zingué EZ), la taille des cristaux et le pourcentage de recouvrement résultent du tableau B.

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 ₄	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 ₃	2163	2163	2163	2163	2020	2163	2163	2163
SO ₄	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 ₄	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 ₃	2020	2163	3770	2163	2020	2163	2163	2163			
SO ₄	35	35	35	35	35	35	35	35			
Al	0,75	0,65	0,65	0,63	0,75	0,80	0,75	1			
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			

[0049] L'examen des données réunies dans le tableau B montre

EP 0 826 792 B1

- 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

[0050] 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
Constituants du bain de phosphatation	Zn	1025	1025	1025	1025	1025
	PO ₄	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 ₃	2163	3770	3770	2020	2163
	SO ₄	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 ²)		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

[0051] 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

[0052] On a effectué deux essais (V et W) en utilisant les accélérateurs 1 et 11.

[0053] 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).

[0054] 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
Constituants du bain de phosphatation	Zn	1025	1025
	PO ₄	10550	10550
	Ni	210	210
	Mn	730	730
	F	1000	935
	Fe	20	20
	NO ₃	2163	2163
	SO ₄	35	35
	Al	1,2	1
	accélérateur 1	100	-
	accélérateur 11	-	100
substrat		acier	acier
poids de couche (g/m ²)		2,1	1,6
Test 3C		3 mm	2,5 mm

[0055] 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

[0056] 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.

[0057] Dans cet ordre d'idées, on a examiné le bain selon l'essai E (exemple 1) après une semaine de vieillissement.

[0058] Par dosage, on a déterminé qu'il contient toujours environ 90% du complexe de cobalt III.

[0059] 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.

[0060] A titre de comparaison, on a examiné le bain selon l'essai P (exemple 1).

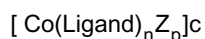
[0061] Par dosage, on a déterminé que ce bain ne contient plus d'accélérateur après 4 heures de vieillissement; par ailleurs, une plaque traitée par ce bain après ce vieillissement n'est pas phosphatée.

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

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





(II)

dans lesquelles

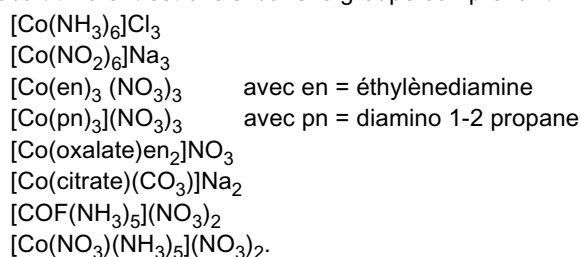
- n et p sont des nombres entiers de 1 à 6 avec, dans le cas de la formule (II), $n+p \leq 6$,
- c représente la charge du complexe et peut donc être positif ou négatif selon la charge du Ligand et de Z,
- le Ligand est choisi parmi les ions du groupe comprenant NO_2 , CN, CO_3 et SO_3 , parmi les ions 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 R_1 , R_2 et R_3 sont choisis, indépendamment les uns des autres, dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en C_1 à 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, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 et H_2O , 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 qu'il comprend de 0,5 à 10 g d'ion zinc.

3. Bain de phosphatation selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend de 8 à 30 g d'ion phosphate.

4. Bain de phosphatation selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend de 0,03 à 3 g du complexe de cobalt trivalent représenté par l'une ou l'autre des formules (I) et (II).

5. Bain de phosphatation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le complexe de cobalt trivalent est choisi dans le groupe comprenant:



6. 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 à 5.

7. Concentré propre à fournir par une dilution de 1% à 10% avec de l'eau, le bain de phosphatation selon l'une des revendications 1 à 5.

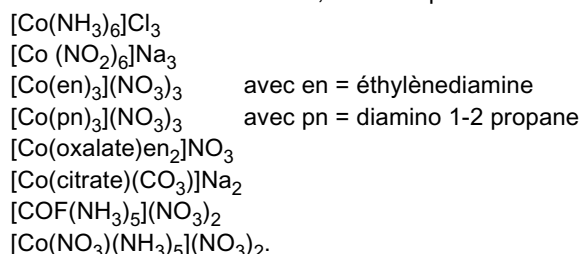
8. Utilisation comme accélérateur dans les bains de phosphatation de substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, d'un complexe de cobalt trivalent 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 NO_2 , CN, CO_3 et 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 R_1 , R_2 et R_3 sont choisis, indépendamment les uns des autres, dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en C_1 à 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, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 et H_2O , étant donné qu'un complexe donné peut comporter un ou plusieurs Ligands et un ou plusieurs Z différents les uns des autres.

9. Utilisation selon la revendication 8, d'un complexe de cobalt trivalent choisi dans le groupe comprenant:



Patentansprüche

1. Phosphatierungsbad für Metalluntergründe auf der Basis von Stahl, der gegebenenfalls mit Zink oder Zinklegierungen mit anderen Metallen wie Eisen, Nickel, Aluminium oder Mangan überzogen ist, oder auf der Basis von gegebenenfalls legiertem Aluminium, dessen pH-Wert bei 1 bis 5,5 liegt und zu dessen Zusammensetzung die herkömmlichen Bestandteile der Phosphatierungsbäder gehören, dadurch gekennzeichnet, daß es folgendes enthält:

- 0,3 bis 25 g/l Zink-Ion,
- 5 bis 50 g/l Phosphat-Ion, und
- 0,01 bis 10 g/l eines Komplexes mit dreiwertigem Kobalt, der durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt wird:



wobei:

- n und p ganze Zahlen von 1 bis 6 sind, wobei im Fall der Formel (II) gilt: $n+p \leq 6$,
- c für die Ladung des Komplexes steht und daher je nach Ladung des Liganden und von Z positiv oder negativ sein kann,
- der Ligand aus den Ionen der Gruppe NO_2 , CN, CO_3 und SO_3 , aus den Ionen der Gruppe der Oxalat-, Acetat-, Citrat-, Glukonat-, Tartrat- und Acetylacetonat-Ionen und aus den Verbindungen mit der Formel

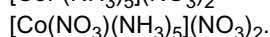
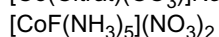
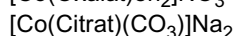
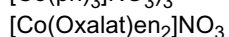
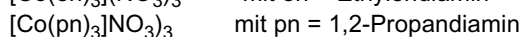
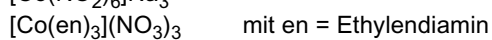
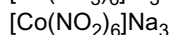
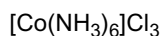
$N(R_1, R_2, R_3)$ ausgewählt wird, wobei R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe H, Kohlenstoffverbindungen mit C_1 bis C_6 , insbesondere mit Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxy-, Alkylamin-, Hydroxyalkylaminverbindungen sowie den Carboxyl- oder Aminocarboxylsäuren und ihren Salzen, ausgewählt werden, und

- Z aus der Gruppe Cl, Br, F, I, OH, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 und H_2O ausgewählt wird,

wobei davon auszugehen ist, daß ein gegebener Komplex einen oder mehrere Liganden und ein oder mehrere Z enthalten kann, die voneinander verschieden sind.

2. Phosphatierungsbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 10 g Zink-Ion enthält.
3. Phosphatierungsbad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 8 bis 30 g Phosphat-Ion enthält.
4. Phosphatierungsbad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,03 bis 3 g des Komplexes mit dreiwertigem Kobalt enthält, der durch eine der Formeln (I) und (II) dargestellt wird.

5. Phosphatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplex mit dreiwertigem Kobalt aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird:



6. Phosphatierungsverfahren für Metalluntergründe auf der Basis von Stahl, der gegebenenfalls mit Zink oder Zinklegierungen mit anderen Metallen wie Eisen, Nickel, Aluminium oder Mangan überzogen ist, oder auf der Basis von gegebenenfalls legiertem Aluminium, umfassend die folgenden Phasen der herkömmlichen Phosphatierungsverfahren, und zwar insbesondere:

- eine Entfettungsphase,
- eine Spülphase,
- die eigentliche Phosphatierungsphase,
- eine Spülphase und
- eine Trockenphase,

dadurch gekennzeichnet, daß in der eigentlichen Phosphatierungsphase das Phosphatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Einsatz kommt.

7. Konzentrat, um durch eine 1 bis 10 prozentige Verdünnung mit Wasser das Phosphatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5 herzustellen.

8. Verwendung als Beschleuniger in Phosphatierungsbädern für Metalluntergründe auf der Basis von Stahl, der gegebenenfalls mit Zink oder Zinklegierungen mit anderen Metallen wie Eisen, Nickel, Aluminium oder Mangan überzogen ist, oder auf der Basis von gegebenenfalls legiertem Aluminium, eines Komplexes mit dreiwertigem Kobalt, der durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt wird.

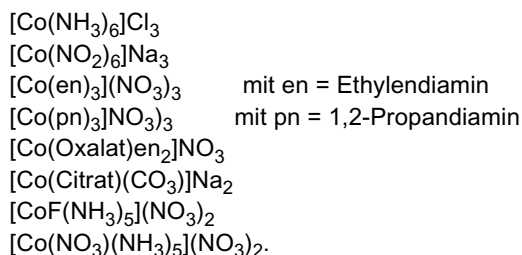


wobei:

- n und p ganze Zahlen von 1 bis 6 sind, wobei im Fall der Formel (II) gilt: $n+p \leq 6$,
- c für die Ladung des Komplexes steht und daher je nach Ladung des Liganden und von Z positiv oder negativ sein kann,
- der Ligand aus den Ionen der Gruppe NO_2 , CN , CO_3 und SO_3 , aus den Ionen der Gruppe der Oxalat-, Acetat-, Citrat-, Glukonat-, Tartrat- und Acetylacetonat-Ionen und aus den Verbindungen mit der Formel $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$ ausgewählt wird, wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe H, Kohlenstoffverbindungen mit C_1 bis C_6 , insbesondere mit den Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxy-, Alkylamin-, Hydroxyalkylaminverbindungen sowie den Carboxyl- oder Aminocarboxylsäuren und ihren Salzen, ausgewählt werden und
- Z aus der Gruppe Cl, Br, F, I, OH, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 und H_2O ausgewählt wird,

wobei davon auszugehen ist, daß ein gegebener Komplex einen oder mehrere Liganden und ein oder mehrere Z enthalten kann, die voneinander verschieden sind.

9. Verwendung nach Anspruch 8 eines Komplexes mit dreiwertigem Kobalt, der aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird:



Claims

1. Phosphatization bath for metallic substrates based on steel possibly coated with zinc or with alloys of zinc with other metals like iron, nickel, aluminum, manganese, or still based on aluminum or aluminum alloys, whose pH is from 1 to 5.5 and in the constitution of which the classical components of the phosphatization baths go into, said bath being characterized by the fact that it comprises

- from 0.3 to 25 g/l of zinc ion,
- from 5 to 50 g/l of phosphate ion and
- from 0.01 to 10 g/l of a trivalent cobalt complex represented by one or another of the formulae:



in which

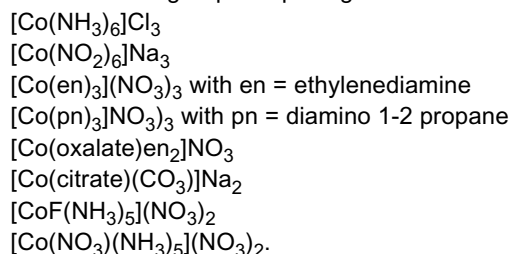
- n and p are integers from 1 to 6 with the proviso that, in case of formula (II), $n+p \leq 6$,
- c represents the charge of the complex and can consequently be positive or negative according to the charge of the Ligand and of Z,
- the Ligand is selected among the ions of the group comprising NO_2 , CN , CO_3 and SO_3 , among the ions of the group comprising oxalate ions, acetate ions, citrate ions, gluconate ions, tartrate ions et acetylacetonate ions, and among the compounds of formula $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$ wherein R_1 , R_2 and R_3 are selected, independently from one another, in the group comprising H, the carbonated groups in C_1 to C_6 among which especially alkyl, hydroxyalkyl, hydroxy, alkylamine, hydroxyalkylamine groups as well as carboxylic or aminocarboxylic acids and their salts, and
- Z is selected in the group comprising Cl, Br, F, I, OH, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 and H_2O ,

it being understood that the given complex can comprise one or several Ligands and one or several Z, different from each other.

2. Phosphatization bath according to claim 1, characterized by the fact that it comprises from 0.5 to 10 g of zinc ion.
3. Phosphatization bath according to claim 2, characterized by the fact that it comprises from 8 to 30 g of phosphate ion.

4. Phosphatization bath according to claim 2, characterized by the fact that it comprises from 0.03 to 3 g of a trivalent cobalt complex represented by one or another of the formulae (I) and (II).

5. Phosphatization bath according to one of claims 1 to 4, characterized by the fact that the trivalent cobalt complex is selected from the group comprising:



6. Process for the phosphatization of metallic substrates based on steel possibly coated with zinc or with alloys of zinc with other metals like iron, nickel, aluminum, manganese, or still based on aluminum or aluminum alloys, comprising the successive stages of classical phosphatization processes, among which especially:

- a degreasing step,
- a rinsing step,
- the phosphatization step proper,
- a rinsing step and
- a drying step,

characterized by the fact that, during the phosphatization step proper, the phosphatization bath according to one of claims 1 to 5 is used.

7. Concentrate adapted to provide, by dilution from 1% to 10% with water, the phosphatization bath according to one of claims 1 to 5.

8. Use as accelerator in the phosphatization baths for metallic substrates based on steel possibly coated with zinc or with alloys of zinc with other metals like iron, nickel, aluminum, manganese, or still based on aluminum or aluminum alloys, of a trivalent cobalt complex represented by one or another of the formulae:



in which

- n and p are integers from 1 to 6 with the proviso that, in case of formula (II), $n+p \leq 6$,
- c represents the charge of the complex and can consequently be positive or negative according to the charge of the Ligand and of Z,
- the Ligand is selected among the ions of the group comprising NO_2 , CN, CO_3 and SO_3 , among the ions of the group comprising oxalate ions, acetate ions, citrate ions, gluconate ions, tartrate ions et acetylacetonate ions, and among the compounds of formula $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$ wherein R_1 , R_2 and R_3 are selected, independently from one another, in the group comprising H, the carbonated groups in C_1 to C_6 among which especially alkyl, hydroxyalkyl, hydroxy, alkylamine, hydroxyalkylamine groups as well as carboxylic or aminocarboxylic acids and their salts, and
- Z is selected in the group comprising Cl, Br, F, I, OH, NO_3 , SCN, PO_4 , SO_4 , S_2O_3 , MoO_4 , SeO_4 and H_2O ,

it being understood that the given complex can comprise one or several Ligands and one or several Z, different from each other.

9. Use as accelerator in the phosphatization baths for metallic substrates based on steel possibly coated with zinc or with alloys of zinc with other metals like iron, nickel, aluminum, manganese, or still based on aluminum or aluminum alloys, of a trivalent cobalt complex selected from the group comprising:

