



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

0 085 626
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
12.11.86

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 C 22/83**

(21) Numéro de dépôt : **83400204.0**

(22) Date de dépôt : **28.01.83**

(54) Composition et procédé pour le traitement de surfaces métalliques phosphatées.

(30) Priorité : **29.01.82 FR 8201476**

(43) Date de publication de la demande :
10.08.83 Bulletin 83/32

(45) Mention de la délivrance du brevet :
12.11.86 Bulletin 86/46

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

(56) Documents cités :
DE-C- 154 542
FR-A- 1 388 662
FR-A- 2 117 256
FR-A- 2 232 615
FR-A- 2 274 706
FR-A- 2 339 683
US-A- 2 970 935
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, voi.
41 (1951), pages 373, 413
Römpps Chemie-Lexikon (1977), pages 3608, 3609,
3612

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

(72) Inventeur : **Schapira, Joseph**
32, rue Miollis
F-75015 Paris (FR)
Inventeur : **Ken, Victor**
1 bis, avenue Centrale
F-92700 Colombes (FR)
Inventeur : **Dauptain, Jean-Loup**
12, rue Louis Lumière
F-59620 Aulnoye-Aymeries (FR)

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

EP 0 085 626 B1

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

Description

L'invention a pour objet un procédé pour le traitement, plus précisément le « post-traitement » de surfaces métalliques phosphatées, notamment lorsque ces surfaces doivent être subséquemment revêtues d'une couche de peinture.

La phosphatation, notamment la phosphatation au fer et au zinc, des surfaces métalliques en question, c'est-à-dire des surfaces de substrats à base de fer, d'acier, de zinc, de fer et d'acier galvanisés, d'aluminium et d'alliages des métaux qui précèdent, de cadmium et d'autres, a pour but de protéger ces surfaces contre la corrosion ; ces surfaces sont éventuellement recouvertes ensuite d'une couche de peinture qui peut être à base plus particulièrement de laques, vernis et émaux appliqués par exemple par immersion, électrophorèse, pistolage et autres.

Il existe déjà des traitements de surfaces métalliques phosphatées, appelés couramment rinçages passivants ou rinçages de post-traitement.

Ces traitements, qui ont pour but d'accroître encore l'efficacité de la protection contre la corrosion des surfaces métalliques préalablement phosphatées, mettent généralement en œuvre des ions chrome trivalent et/ou hexavalent sous la forme de compositions ou solutions de chromatation à base de chromate appliquées en rinçage final ou passivant.

Tout en donnant satisfaction du point de vue de l'amélioration de la protection contre la corrosion ainsi réalisée, ces traitements présentent néanmoins deux inconvénients majeurs résidant, dans l'ordre d'importance,

— dans la haute toxicité — due aux ions chrome trivalent et hexavalent — des solutions de chromatation mises en œuvre et des effluents subséquents dont le traitement visant à éliminer les ions gênants s'impose,

— dans la forte coloration se traduisant par des taches jaunes visibles si la couche de peinture subséquemment appliquée est mince.

De nombreuses tentatives ont visé à remplacer le traitement de chromatage par des traitements à base de compositions exemptes de chrome.

Il a ainsi été proposé d'appliquer aux surfaces préalablement phosphatées, notamment

— des compositions renfermant des sels solubles de zirconium (voir FR-A- 2 117 256),

— des compositions renfermant des sels fluorés de calcium, zinc, aluminium, de titane tétravalent, de zirconium, de nickel (voir FR-A- 2 232 615),

— des compositions renfermant le titane tétravalent sous la forme de fluotitanate de potassium ou d'ammonium ou d'oxalate de potassium et de titanyle (voir FR-A- 2 339 683).

Bien que ces traitements aient permis de supprimer les inconvénients dus à l'ion chrome et inhérents aux compositions qui en renferment, ils n'ont pas donné entièrement satisfaction en raison du fait que la protection contre la corrosion qu'ils conféraient aux surfaces traitées, était très nettement inférieure à celle réalisée à l'aide des compositions de chromatage.

L'invention a donc pour but, surtout, de fournir un procédé pour le traitement des surfaces métalliques phosphatées à l'aide d'une composition qui, tout en conférant à ces surfaces une protection équivalente à celle réalisée par les solutions de chromatage de l'art antérieur, ne présente plus les inconvénients de celles-ci.

Or, la Société demanderesse a eu le mérite de trouver que, de façon d'autant plus inattendue que les traitements de l'art antérieur mettant en œuvre du titane tétravalent n'avaient pas été satisfaisants du point de vue de la protection conférée, le traitement à l'aide d'une composition à base d'un composé du titane trivalent et exempt de chrome conférait aux surfaces métalliques traitées une protection équivalente à celle réalisée avec les solutions de chromatage de l'art antérieur.

Il s'ensuit que le procédé de traitement conforme à l'invention, dans lequel après phosphatation de surfaces métalliques et avant application éventuelle d'une couche de peinture, la surface métallique phosphatée est traitée par mise en contact de ladite surface avec une composition comprenant du titane, est caractérisé par le fait que la composition comprend du titane trivalent à une concentration de 0,01 à 2g/l et présente un pH de 2 à 7, la température de la composition étant inférieure à 90 °C, de préférence comprise entre 18 et 60 °C.

Plus particulièrement, la composition mise en œuvre conformément au procédé selon l'invention renferme le titane trivalent à une concentration de 0,2 à 0,6 g/l.

Plus particulièrement encore, la composition mise en œuvre conformément au procédé selon l'invention est obtenue par dilution avec de l'eau à partir d'un concentré pouvant contenir, à titre indicatif, environ 10 à 50 g de titane trivalent par litre, ce concentré qui est maintenu de préférence à l'abri de l'oxygène de l'air jusqu'au moment de l'utilisation étant dilué à ce moment avec la quantité d'eau de préférence distillée ou déionisée, choisie pour aboutir à la concentration en titane trivalent qui correspond à celle de la composition mise en œuvre.

La stabilité relativement faible, surtout en solution diluée et au contact de l'oxygène de l'air des composés renfermant du titane trivalent, qui s'oxyde rapidement en titane tétravalent, fait que la composition mise en œuvre dans le procédé conforme à l'invention sera préparée en général au moment de son utilisation et régénérée si nécessaire en cours d'opération par réduction du titane tétravalent

formé en titane trivalent.

Suivant un aspect particulier, le procédé conforme à l'invention est donc caractérisé par le fait que le titane trivalent devant être comporté par la composition mise en œuvre est préparé *in situ* et avant l'application de la composition aux surfaces métalliques phosphatées, par mise en contact du titane tétravalent avec un moyen de réduction, la composition étant ensuite, au cours du procédé de traitement des surfaces phosphatées, régénérée en titane trivalent par mise en contact notamment d'une fraction dérivée de la composition avec le susdit moyen de réduction de façon telle que la concentration de la composition en composé de titane trivalent soit maintenue à la proportion notamment de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre, susmentionnée.

10 Suivant un autre aspect, le procédé conforme à l'invention est caractérisé par le fait que la composition mise en œuvre est préparée à partir d'un concentré et que l'on maintient la concentration en titane trivalent de la composition ainsi obtenue à la valeur efficace par régénération en cours d'opération au contact d'un moyen de réduction du titane tétravalent en titane trivalent.

La susdite régénération peut avoir lieu en continu.

15 L'invention pourra encore être mieux comprise à l'aide du complément de description et des exemples ci-après, lesquels complément de description et exemples étant donnés en rapport avec des modes de réalisation avantageux.

Se proposant, par conséquent, de traiter, en vue d'améliorer sa résistance à la corrosion, une surface métallique phosphatée devant éventuellement recevoir ultérieurement une ou plusieurs couches de peinture, on s'y prend comme suit ou de façon équivalente.

20 On soumet tout d'abord et de façon en soi connue ladite surface métallique qui peut être celle d'un substrat métallique à base de fer, d'acier, de zinc, de fer ou d'acier galvanisés, d'aluminium, d'alliages de ces métaux, de cadmium et autres, à un traitement de phosphatation comportant après dégraissage à l'aide notamment de lessives alcalines, l'action d'une composition classique acide de phosphatation au fer ou au zinc mise en œuvre généralement à chaud et pendant plusieurs minutes par immersion ou par aspersion.

25 Après rinçage, notamment à l'eau du robinet puis à l'eau déionisée, on traite la surface métallique conformément au procédé selon l'invention à l'aide d'une composition qui renferme un composé du titane trivalent à une concentration de 0,01 à 2 g, de préférence de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre et présente un pH acide de 2 à 7, de préférence de 2 à 5.

30 Les proportions de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre correspondent à une valeur de $4,17 \cdot 10^{-3}$ à $1,25 \cdot 10^{-2}$ atomes-gramme de titane trivalent par litre.

Le pH peut être ajusté à l'aide de soude, d'ammoniaque, d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'autres acides ou bases.

35 La composition est mise en œuvre à une température inférieure à 90 °C et notamment choisie dans la gamme de 18 à 60 °C.

Le traitement a lieu, de préférence, par immersion de la surface métallique dans la composition pendant une durée généralement comprise entre 10 et 60 secondes.

40 La composition peut également être appliquée par pulvérisation ; cette technique est moins avantageuse en raison de la sensibilité du titane trivalent à l'égard de l'oxydation.

Le traitement est suivi d'un rinçage à l'eau et d'un séchage, notamment à chaud, de la surface métallique avant application éventuelle d'une peinture pouvant être choisie parmi les laques, vernis, émaux et autres, appliqués par tout procédé convenable.

45 Le rinçage avant application des peintures permet de diminuer le risque de cloquage de ces dernières.

La qualité de la protection anti-corrosion conférée peut être testée par l'essai au brouillard salin dont il sera plus particulièrement question en rapport avec les exemples. Ce test est décrit dans les normes américaines ASTM B 117 et ASTM D 1654-61. L'appréciation de la résistance à la corrosion conférée se fait à l'aide d'une échelle allant de 0 (résistance nulle) à 10 (très bonne résistance à la corrosion).

50 Le composé de titane trivalent peut être choisi dans le groupe comprenant le chlorure, le bromure, le fluorure, l'oxalate et le sulfate de titane trivalent qui se sont révélés particulièrement actifs.

Avantageusement la composition mise en œuvre conformément au procédé selon l'invention est préparée au départ à partir d'un concentré qui peut contenir environ 10 à 50 g de titane trivalent par litre et qui conduit à ladite composition par dilution avec la quantité convenable d'eau, de préférence déionisée pour éviter l'introduction d'agents polluants tels que le magnésium et le calcium ; ce concentré contient également les autres constituants éventuels de la composition mise en œuvre conformément au procédé selon l'invention, à savoir notamment :

— une faible quantité, notamment de l'ordre de 0,001 à 0,02 g/l d'agents tensio-actifs, en particulier du type organique tels que les alcoolsulfonates de sodium ou les hydrocarbures éthoxylés,

60 — une faible proportion, notamment de 1 mg/l à 500 mg/l d'agents stabilisants, en particulier tels que le pyrogallol ou l'hydroquinone.

En raison de la sensibilité du titane trivalent à l'égard de l'oxygène de l'air, le susdit concentré est maintenu à l'abri de l'air jusqu'au moment de son utilisation.

Cette même sensibilité du titane trivalent fait que la composition mise en œuvre conformément à l'invention doit être régénérée pour maintenir à une valeur efficace sa concentration en titane trivalent, ce

qui peut être réalisé par mise en contact avec un moyen de réduction, notamment un agent réducteur.

Du point de vue pratique, on peut faire comporter à l'enceinte de traitement contenant la composition une conduite de dérivation dans laquelle on dispose l'agent réducteur.

Si le traitement par immersion est du type statique, on peut prélever la composition au fond de l'enceinte, la faire passer par la conduite de dérivation contenant l'agent de réduction et la réintroduire à la surface du bain constituant la composition.

Si le traitement d'immersion est du type dynamique avec translation des pièces comportant les surfaces phosphatées à traiter, on s'arrangera avantageusement pour que le sens du courant créé au sein de la composition, par suite du prélèvement dans la conduite de dérivation, soit contraire au mouvement de translation des pièces.

Le moyen de réduction peut être soit un agent réducteur métallique ou chimique disposé dans une colonne, soit une cellule d'électrolyse, la colonne ou la cellule étant traversée par la composition à régénérer en continu ou en discontinu de façon telle que la concentration en titane trivalent soit maintenue à la valeur efficace ; on suit les effets de l'oxydation du bain et/ou de la régénération par simple dosage volumétrique oxydo-réducteur et on met en route ou on stoppe la régénération lorsque la proportion de la composition en titane trivalent sort des limites indiquées plus haut.

Les agents réducteurs utilisés peuvent être constitués :

— lorsqu'il s'agit de réducteurs métalliques, par de l'amalgame solide de zinc, par des grains de cadmium, par des métaux de Raney, la réduction s'effectuant bien en milieu acide chlorhydrique ou sulfurique (0,5 à 2 N),

— lorsqu'il s'agit de réducteurs chimiques, par des borohydrides ou hypophosphites de métaux alcalins du groupe comprenant NaBH_4 , KBH_4 , NaH_2PO_2 , H_2O ; l'emploi de ces agents se fait à chaud et nécessite la présence d'un catalyseur ; il permet notamment d'amener le fluotitanate de potassium (K_2TiF_6) en TiF_3 .

Quand la réduction est réalisée au moyen d'une électrolyse, on utilise une électrode inerte, le procédé étant celui utilisé dans les batteries redox.

Compte tenu de l'exposé qui précède, il sera avantageux pour l'utilisateur de disposer simultanément de la composition de traitement mise en œuvre dans le procédé selon l'invention et des moyens de réduction permettant de régénérer et éventuellement de préparer ladite composition.

Les exemples qui suivent sont relatifs à des modes de réalisation préférés de l'invention et montrent, de par les résultats réunis, les avantages de celle-ci.

Exemple 1

35 Quinze éprouvettes constituées par des panneaux en « acier laminé à froid de qualité courante » d'épaisseur 8/10 mm et -mesurant 150 mm × 70 mm, sont soigneusement dégraissées à l'aide de trichloréthylène puis d'acétone ; elles sont ensuite soumises à un traitement de phosphatation au trempé.

Pour ce traitement, on utilise une composition de phosphatation du commerce, notamment celle connue sous la marque « Duridine 49 » * et dont la concentration est de 3 % en poids.

40 Cette composition contient des agents phosphatants et des tensio-actifs.

Son pH est de 4,8 à 4,9.

Elle est mise en œuvre à 60 °C.

La durée de la trempe des éprouvettes dans la composition de phosphatation est de 10 minutes.

Le revêtement obtenu est un revêtement de phosphate de fer dont le poids de couche varie entre 0,2 et 0,3 g/m².

On divise les quinze éprouvettes dont la surface est ainsi phosphatée en trois séries de cinq.

La première série ou Série (1) n'est soumise à aucun traitement destiné à accroître la protection contre la corrosion ; elle est simplement soumise à deux rinçages successifs, à savoir :

— un rinçage à l'eau du robinet :

50 — temps : 10 secondes au trempé

— température : ambiante,

— un rinçage à l'eau déionisée :

— temps : 30 secondes au trempé

— température : ambiante.

55 La deuxième série ou Série (2) est soumise à un traitement de chromatage. On procède successivement à :

— un rinçage à l'eau du robinet :

— temps : 10 secondes au trempé

— température : ambiante,

60 — un rinçage final dans une solution chromique de pH égal à 3,4, qui est préparée avec de l'eau déionisée et qui contient 0,25 g/l de chrome hexavalent ainsi que 0,06 g/l de chrome trivalent :

— temps : 30 secondes au trempé

— température : ambiante,

— un rinçage à l'eau déionisée :

65 — temps : 5 secondes au trempé

- température : ambiante.
- La troisième série ou Série (3) est soumise au traitement conforme à l'invention. On procède successivement à :
- un rinçage à l'eau du robinet :
 - 5 — temps : 10 secondes au trempé
 - température : ambiante,
 - un rinçage final dans une solution de chlorure de titane trivalent préparée à l'aide d'eau déionisée contenant 0,33 g/l de titane trivalent et dont le pH est ajusté avec de la soude à 3,4 :
 - 10 — temps : 30 secondes au trempé
 - température : ambiante,
 - un rinçage à l'eau déionisée :
 - temps : 5 secondes au trempé
 - température : ambiante.
- Les quinze éprouvettes ainsi traitées sont séchées dans une étuve à 150 °C pendant 5 minutes, puis
- 15 on leur applique au trempé une peinture hydrosoluble (notamment celle de marque BOUVET, référence : Primaire A6 noir satiné n° 63 04 44) en respectant les conditions stipulées par le fournisseur, à savoir :
- viscosité : 25 à 30 secondes, mesurée à la coupe Ford n° 4,
 - pH : 8,8 à 9,2
 - temps d'égouttage : 10 minutes
- 20 — temps et température de cuisson : 15 minutes à 160 °C.
- On traite trois autres jeux de quinze éprouvettes dans les mêmes conditions.
- Les éprouvettes sont ensuite soumises à un essai de corrosion au brouillard salin à 5 % à une température de 35 °C dans les conditions spécifiées dans la norme ASTM B 117. Après 96 heures d'exposition à ce brouillard salin, on examine les résultats obtenus en utilisant la norme ASTM D 1654-61.
- 25 Ces résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats des trois séries d'essais effectués avec les trois jeux de quinze éprouvettes.

Tableau I

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
30	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	4	5,5
35	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0,4	9
40	Série (3) (traitée avec une solution à base de titane trivalent)	18 à 25	0,4	9

Ces résultats montrent que les éprouvettes traitées avec une composition à base de titane trivalent manifestent une résistance à la corrosion équivalente à un traitement de chromatage classique. Cette performance est d'autant plus remarquable que la présence d'ion chlorure apporté par le chlorure de titane (III) est bien connue pour son effet néfaste dans ce type de bain sur la tenue à la corrosion.

Exemple 2

- 60 On utilise vingt-cinq éprouvettes constituées par des panneaux en « acier laminé à froid de qualité courante » d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 mm × 70 mm. Ces éprouvettes sont soigneusement dégraissées à l'aide de trichloréthylène puis d'acétone avant de subir un traitement de conversion phosphatante au trempé.
- 65 Ce traitement est réalisé avec la même composition de phosphatation qu'à l'exemple 1 et dans les

0 085 626

conditions décrites à cet exemple.

Le revêtement obtenu est un revêtement de phosphate de fer dont le poids de couche varie entre 0,2 et 0,3 g/m². On forme cinq séries de cinq éprouvettes qui sont traitées comme suit.

Série (1) :

- 5 — rinçage à l'eau du robinet :
— temps : 10 secondes au trempé
— température : ambiante,
— rinçage à l'eau déionisée :
— temps : 30 secondes au trempé
10 — température : 60 °C.

Série (2) :

- rinçage à l'eau du robinet :
— temps : 10 secondes au trempé
— température : ambiante,
15 — chromatage dans une solution chromique préparée à partir d'eau déionisée qui contient 0,25 g/l de chrome hexavalent et 0,06 g/l de chrome trivalent et dont le pH est 3,4 :
— temps : 30 secondes au trempé
— température : 60 °C,
— rinçage à l'eau déionisée :
20 — temps : 5 secondes au trempé
— température : ambiante.

Série (3) :

- rinçage à l'eau du robinet :
— temps : 10 secondes au trempé
25 — température : ambiante,
— traitement par rinçage final dans une solution de fluotitanate de potassium préparée à partir d'eau déionisée qui contient 5 g/l de fluotitanate de potassium (soit environ 1 g/l de titane tétravalent) et dont le pH est ajusté à 4,5 avec de la soude :
— temps : 30 secondes au trempé
30 — température : 60 °C,
— rinçage à l'eau déionisée :
— temps : 5 secondes au trempé
— température : ambiante.

Série (4) :

- 35 — rinçage à l'eau du robinet :
— temps : 10 secondes au trempé
— température : ambiante,
— traitement par rinçage final dans une solution de fluotitanate de potassium et d'hypophosphite de sodium préparée à partir d'eau déionisée contenant 5 g/l de titane tétravalent et 10 g/l d'hypophosphite de sodium avec un pH ajusté à 4,5 avec de la soude :
— temps : 30 secondes au trempé
40 — température : 60 °C,
— rinçage à l'eau déionisée :
— temps : 5 secondes au trempé
45 — température : ambiante.

Série (5) :

- rinçage à l'eau du robinet :
— temps : 10 secondes au trempé
— température : ambiante,
50 — traitement selon l'invention par rinçage final dans une solution de fluorure de titane trivalent contenant 0,3 g/l de titane trivalent. Cette solution est préparée par dissolution de 5 g de fluotitanate de potassium et 10 g d'hypophosphite de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau déionisée, chauffage de ce mélange à 60 °C et circulation en circuit fermé à l'aide d'une pompe péristaltique sur une colonne contenant 30 g de poudre de zinc.
55 En respectant un débit de circulation de 0,7 l/heure, on obtient au bout d'une heure une solution de pH = 4,5 contenant 0,3 g/l de titane trivalent que l'on peut utiliser tel que (le schéma du montage utilisé est montré en figure 1 et la courbe d'obtention du titane trivalent en figure 2).

Le montage montré figure 1 comporte :

- une enceinte 1 contenant des moyens de chauffage, par exemple une résistance chauffante 1a,
60 ainsi que la composition 1b dans laquelle est effectué le traitement,
— des moyens de réduction du titane tétravalent en titane trivalent comprenant un réducteur métallique R disposé à l'intérieur d'une colonne 2 fixée sur un support 3 de façon à déboucher au-dessus de la composition 1b,
— une pompe 4 reliée par une canalisation 5 au fond de l'enceinte 1 et par une canalisation 6 au sommet de la colonne 2 et propre à prélever dans l'enceinte 1 une fraction de la composition 1b et de la

faire passer par la colonne 2.

La courbe C montrée figure 2 illustre la variation de la teneur du bain en grammes de Ti(III) par litre de composition (axe des ordonnées) en fonction du temps T exprimé en minutes pendant lequel est maintenu le recyclage (axe des abscisses) dans les conditions qui viennent d'être précisées.

5 Le traitement dans cette solution est comme suit :

- temps : 30 secondes au trempé
- température : 60 °C,
- rinçage à l'eau déionisée :
- temps : 5 secondes au trempé
- température : ambiante.

10 Les éprouvettes ainsi préparées sont séchées dans une étuve à 150 °C pendant 5 minutes, puis on leur applique au trempé la peinture hydrosoluble de l'exemple 1 en respectant les conditions décrites à cet exemple.

15 Les éprouvettes sont ensuite soumises à un essai de corrosion au brouillard salin à 5 % à une température de 35 °C dans les conditions spécifiées dans la norme ASTM B 117. Après 96 heures d'exposition audit brouillard salin, on examine les résultats obtenus conformément à la norme ASTM D 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats des essais réalisés sur trois jeux de vingt-cinq éprouvettes.

20

Tableau II

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
25	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	4	5,5
30	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0,4	9
35	Série (3) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium)	18 à 25	2,5	6,5
40	Série (4) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium et d'hypo-phosphite de sodium)	18 à 25	2,5	6,5
45	Série (5) (traitée avec une solution de titane trivalent)	18 à 25	0,4	9
50				

55 Ces résultats montrent que, dès que la composition contient une quantité suffisante de titane trivalent, les performances anticorrosion deviennent équivalentes à celles d'un rinçage chromique classique.

Exemple 3

60 Trois séries de cinq éprouvettes constituées par des panneaux en « acier laminé à froid de qualité courante » d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 × 70 mm, sont soigneusement dégraissées au trichloréthylène puis à l'acétone avant d'être soumises aux traitements suivants :

— dégraissage au jet à l'aide d'une composition de dégraissage alcalin, notamment celle qui est commercialisée sous la marque « Ridoline 910 » et dont
65 — la concentration d'utilisation est de 1 % en poids,
— la température d'application 60 °C et

0 085 626

- la durée du traitement de 90 secondes,
- la pression d'application étant de 1,5 bar,
- rinçage à l'eau du robinet :
- temps : 10 secondes au trempé
- 5 — température : ambiante,
- conversion phosphatante au jet à l'aide d'une solution de phosphatation, notamment celle commercialisée sous la marque « Granodine 16 » dont
- 10 — la concentration en agents phosphatants et tensio-actifs est de 1,6 % en volume,
- la température d'application de 55 °C,
- la durée d'application de 1 minute et
- la pression de 0,8 bar.

On obtient un revêtement de phosphate de zinc dont le poids de couche varie entre 2 et 3 g/m².

Les trois séries de cinq éprouvettes sont alors traitées respectivement comme les trois séries de cinq éprouvettes de l'exemple 1.

- 15 Après séchage et application de la peinture hydrosoluble dans les conditions de l'exemple 1, les trois séries d'éprouvettes sont traitées de la façon décrite dans la norme ASTM B 117. Après 384 heures d'exposition au brouillard salin, on examine les résultats obtenus en utilisant la norme ASTM 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau III ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats de trois essais, c'est-à-dire des essais effectués avec trois jeux de trois séries de cinq éprouvettes.

20

Tableau III

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
25	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	5	4
30	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0	10
35	Série (3) (traitée avec une solution à base de titane trivalent)	18 à 25	0	10
40				

Ces résultats confirment les conclusions formulées à l'exemple 1.

45

Exemple 4

- On utilise toujours des éprouvettes constituées par des panneaux en « acier laminé à froid de qualité courante » d'épaisseur 8/10 mm et mesurant 150 × 70 mm. Ces éprouvettes sont soigneusement dégraissées au trichloréthylène puis à l'acétone avant d'être traitées comme suit :
- 50 — dégraissage au jet au moyen d'une composition de dégraissage alcalin dans les conditions de l'exemple 3,
- rinçage à l'eau du robinet :
 - temps : 10 secondes au trempé
 - température : ambiante,
- 55 — conversion phosphatante au jet dans les conditions de l'exemple 3.
- On obtient un revêtement de phosphate de zinc dont le poids de couche varie entre 2 et 3 g/m².
- On traite trois jeux de cinq séries de cinq éprouvettes dans les conditions de l'exemple 2.
- On soumet toutes les éprouvettes au test du brouillard salin (norme ASTM B 117). Après 384 heures de brouillard salin, on examine les résultats obtenus, en utilisant les données de la norme ASTM D 1654-61. Ces résultats sont indiqués dans le tableau IV ci-dessous ; ils représentent les moyennes des résultats obtenus avec les trois jeux.

(Voir tableau IV page 9)

65

Tableau IV

	Série	Epaisseur de la couche de peinture appliquée (en micron)	Défaillance moyenne à partir de la blessure (en millimètre)	Note sur 10
5	Série (1) (traitée à l'eau déionisée)	18 à 25	5	4,5
10	Série (2) (chromatage)	18 à 25	0	10
15	Série (3) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium)	18 à 25	3	6
20	Série (4) (traitée avec une solution de fluotitanate de potassium et d'hydropophosphite de sodium)	18 à 25	3	6
25	Série (5) (traitée avec une solution de titane trivalent)	18 à 25	0	10
30				

Ces résultats confirment les conclusions formulées à l'exemple 2.

On dispose ainsi, et ce quel que soit le mode de réalisation adopté, d'une composition et d'un procédé de traitement des surfaces métalliques phosphatées dont les caractéristiques et les avantages résultent clairement de ce qui précède.

Revendications

- 40 1. Procédé de traitement de surfaces métalliques phosphatées dans lequel avant l'application éventuelle d'une couche de peinture, la surface métallique phosphatée est traitée par mise en contact de ladite surface avec une composition comprenant du titane, caractérisé par le fait que la composition comprend du titane trivalent à une concentration de 0,01 à 2 g/l et présente un pH de 2 à 7, la température de la composition étant inférieure à 90 °C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la mise en contact a lieu par immersion et est de 10 à 60 secondes.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la composition mise en œuvre comprend du titane trivalent à une concentration de 0,2 à 0,6 g/l.
- 50 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la température de la composition mise en œuvre est comprise entre 18 et 60 °C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la composition mise en œuvre est préparée par dilution avec de l'eau à partir d'un concentré comprenant de 10 à 50 g de titane trivalent par litre.
- 55 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la composition mise en œuvre est préparée par dilution avec de l'eau à partir d'un concentré contenant au moins un agent tensio-actif et au moins un agent stabilisant.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la composition mise en œuvre est préparée par dilution avec de l'eau à partir d'un concentré contenant :
 - de 0,001 à 0,02 g/l d'agents tensio-actifs choisis parmi les alcoolsulfonates de sodium et les hydrocarbures éthoxylés,
 - de 1 à 500 mg/l d'agents stabilisants choisis parmi le pyrogallol et l'hydroquinone.
- 60 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le titane trivalent devant être comporté par la composition mise en œuvre est préparé *in situ* et avant l'application de la composition aux surfaces métalliques phosphatées par mise en contact du titane tétraivalent avec un

moyen de réduction, la composition étant ensuite, au cours du procédé de traitement des surfaces phosphatées, régénérée en titane trivalent par mise en contact d'une fraction dérivée de la composition avec le susdit moyen de réduction de façon telle que la concentration de la composition en composés de titane trivalent soit maintenue à une proportion de 0,2 à 0,6 g de titane trivalent par litre.

- 5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le moyen de réduction du titane tétravalent en titane trivalent est soit un agent réducteur métallique ou chimique disposé dans une colonne, soit une cellule d'électrolyse.

10 Claims

1. A process for the treatment of phosphatised metallic surfaces in which, before the application of any paint layer, the phosphatised metallic surfaces is treated by being brought into contact with a composition containing titanium, characterised in that the composition contains trivalent titanium of a concentration of 0,01 to 2 g per litre and exhibits a pH of 2 to 7, the temperature of the composition being lower than 90 °C.
- 15 2. A process according to claim 1, characterised in that the surface is brought into contact with the composition by immersion and that this contact lasts from 10 to 60 seconds.
- 20 3. A process according to one of claims 1 and 2, characterised in that the composition used contains trivalent titanium of a concentration of 0,2 to 0,6 g per litre.
- 25 4. A process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the temperature of the composition used is between 18 and 60 °C.
5. A process according to one of claims 1 to 4, characterised in that the composition used is prepared by dilution with water, from a concentrate containing from 10 to 50 g trivalent titanium per litre.
- 25 6. A process according to one of claims 1 to 5, characterised in that the composition used is prepared by dilution with water, from a concentrate containing at least one surface-active agent and at least one stabilizing agent.
7. A process according to claim 6, characterised in that the composition used is prepared by dilution with water, from a concentrate containing :
 - from 0.001 to 0.02 g per litre of surface-active agents chosen from the sodium alkylsulphonates and ethoxylated hydrocarbons,
 - from 1 to 500 mg per litre of stabilizing agent chosen from pyrogallol and hydroquinone.
- 30 8. A process according to one of claims 1 to 7, characterised in that the trivalent titanium which must be included in the composition used is prepared *in situ* and before the application of the composition to the phosphatised metallic surfaces by bringing the tetravalent titanium into contact with a reducing agent, the composition then being regenerated into trivalent titanium during the process of the treatment of the phosphatised surfaces, by bringing a fraction obtained from the composition into contact with the above reducing means in such a way that the concentration of the composition in trivalent titanium compounds is maintained in a proportion of 0,2 to 0,6 g trivalent titanium per litre.
- 40 9. A process according to claim 8, characterised in that the means of reducing the tetravalent titanium into trivalent titanium is either a metal reducing agent or a chemical reducing agent which is placed in a column, or an electrolysis cell.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von phosphatierten Metallocberflächen, in welchem vor einem eventuellen Auftragen einer Farbschicht die phosphatierte Metallocberfläche durch Inkontaktbringen der genannten Oberfläche mit einer Titan enthaltenden Zusammensetzung behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung dreiwertiges Titan in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l enthält und einen pH-Wert von 2 bis 7 aufweist, wobei die Temperatur der Zusammensetzung unter 90 °C liegt.
- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Inkontaktbringen durch Eintauchen erfolgt und 10 bis 60 Sekunden dauert.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Zusammensetzung dreiwertiges Titan in einer Konzentration von 0,2 bis 0,6 g/l enthält.
- 55 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der eingesetzten Zusammensetzung zwischen 18 und 60 °C beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Zusammensetzung durch Verdünnen eines 10 bis 50 g dreiwertiges Titan je Liter enthaltenden Konzentrates mit Wasser hergestellt wird.
- 60 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Zusammensetzung durch Verdünnen eines wenigstens ein obergflächenaktives Mittel und wenigstens ein Stabilisierungsmittel enthaltenden Konzentrates mit Wasser hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Zusammensetzung 65 durch Verdünnen eines Konzentrates, das

0 085 626

- von 0,001 bis 0,02 g/l oberflächenaktive Mittel, ausgewählt unter Natriumalkylsulfonaten und ethoxylierten Kohlenwasserstoffen,
 - von 1 bis 500 mg/l Stabilisierungsmittel, ausgewählt unter Pyrogallol und Hydrochinon, enthält, mit Wasser hergestellt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das dreiwertige Titan, das durch die eingesetzte Zusammensetzung aufgebracht werden soll, *in situ* und vor dem Aufbringen der Zusammensetzung auf die phosphatierten Metallocberflächen durch Inberührungbringen von 4-wertigem Titan mit einem Reduktionsmittel bereitet wird, wobei die Zusammensetzung in der Folge, während der Behandlung der phosphatierten Oberflächen, bezüglich des Gehaltes an dreiwertigem Titan regeneriert wird, indem eine von der Zusammensetzung abgeleitete Fraktion mit dem vorstehend genannten Reduktionsmittel derart in Kontakt gebracht wird, daß die Konzentration der Zusammensetzung an Verbindungen des dreiwertigen Titans in einem Bereich von 0,2 bis 0,6 g dreiwertiges Titan je Liter gehalten wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel von vierwertigem Titan zu dreiwertigem Titan ein in einer Kolonne angeordnetes metallisches oder chemisches Reduktionsmittel oder eine Elektrolysezelle ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1.

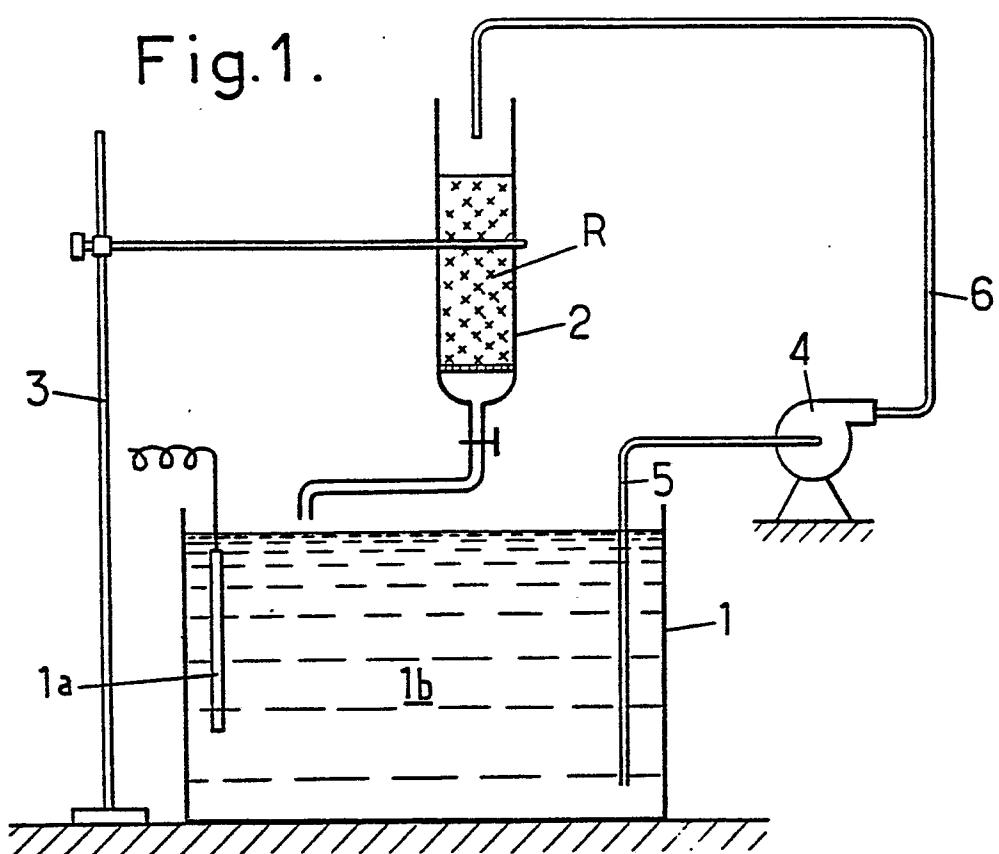


Fig.2.

