

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 11088

⑭ Concentrés et solutions sans fluorure et procédés pour le nettoyage à basse température de l'aluminium.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 K 13/04; C 23 G 1/12.

⑯ Date de dépôt..... 24 juin 1982.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : EUA, 24 juin 1981, n° 277 560; 18 mai 1982, n° 378 749.

⑴ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 31-12-1982.

⑵ Déposant : Société dite : AMCHEM PRODUCTS, INC., résidant aux EUA.

⑶ Invention de : David Yeats Dollman.

⑷ Titulaire : *Idem* ⑸

⑹ Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Concentrés et solutions sans fluorure et procédés
pour le nettoyage à basse température de l'aluminium.

5 La présente invention concerne des concentrés
et des solutions sans fluorure et des procédés pour
le nettoyage à basse température de l'aluminium.

De façon générale, l'invention concerne le
nettoyage des surfaces d'articles faits d'aluminium,
ce terme englobant ici non seulement l'aluminium pur
10 mais également et particulièrement les alliages d'alu-
minium dont l'ingrédient prédominant est l'aluminium.

Les récipients faits d'aluminium sont fabriqués
par emboutissage et formage, ce qui provoque le dépôt
sur les surfaces des récipients ainsi fabriqués de
15 lubrifiants et d'huiles de formage. De plus, des fines
résiduelles d'aluminium (c'est-à-dire des particules
fines d'aluminium éliminées par abrasion ou d'autres
façons de la surface pendant l'opération de formage)
demeurent également sur les surfaces du récipient.

20 Les récipients ainsi fabriqués doivent ensuite
être soumis à un traitement ultérieur, par exemple la
formation de revêtements chimiques de passivation et/
ou l'application de revêtements de laque sanitaire,
mais avant d'effectuer ce traitement ultérieur, les
25 surfaces des récipients doivent être propres et l'eau
doit y former une pellicule continue ne se fragmentant
pas en gouttelettes, afin qu'aucun contaminant pouvant
demeurer sur la surface ne gêne le traitement ulté-
rieur des récipients.

30 Des compositions et des procédés pour nettoyer
les surfaces d'aluminium à des températures relative-
ment élevées sont connus depuis longtemps et un exemple
typique des nombreux brevets concernant le nettoyage
à température élevée de l'aluminium est le brevet
35 US n° 3 635 826, mais ces compositions et procédés
nécessitant des températures élevées sont actuellement
peu utilisés par suite des coûts croissants de l'éner-
gie.

On connaît cependant des compositions et des procédés pour nettoyer les surfaces d'aluminium à des températures relativement basses, notamment ceux décrits dans les brevets US n° 4 009 115, n° 4 116 853, n° 4 124 407 et n° 3 969 135 qui concernent tous des compositions de nettoyage contenant de l'acide sulfurique, de l'acide fluorhydrique ou un fluorure et un agent tensio-actif.

Les compositions et les procédés couramment employés dans l'industrie pour nettoyer les récipients en aluminium sont en fait des solutions aqueuses d'acide sulfurique contenant également de l'acide fluorhydrique et un ou plusieurs agents tensio-actifs. Elles sont très efficaces et présentent de nombreux avantages ; mais elles ont également certains inconvénients. Ainsi par exemple, les compositions contenant un fluorure sont capables de dissoudre l'appareillage en alliage de fer couramment utilisé dans les chaînes de nettoyage des récipients, même lorsqu'il s'agit d'acier inoxydable ; et de plus, le rejet de tout acide fluorhydrique ou d'autres fluorures demeurant dans les baignoires de nettoyage usés ou qui pénètrent dans l'eau de rinçage pose des problèmes d'environnement.

La demanderesse a trouvé que certaines nouvelles solutions et certains nouveaux procédés peuvent être utilisés avec succès et de façon avantageuse pour le nettoyage acide des surfaces d'aluminium à des températures relativement basses.

Selon un de ses aspects, l'invention fournit une solution aqueuse de nettoyage des surfaces des articles d'aluminium qui comprend environ 4 à environ 24 g/l d'acide sulfurique (calculé en H_2SO_4 à 100 %), environ 3 à environ 22 g/l d'acide ortho-phosphorique (calculé en H_3PO_4 à 100 %) et environ 0,1 à environ 7,5 g/l d'un agent tensio-actif ou d'un mélange d'agents tensio-actifs.

Les solutions de nettoyage de l'invention présentent de nombreux avantages utiles. Comme précédem-

ment indiqué, elles ne contiennent pas de fluorures et elles sont donc dépourvues des problèmes relatifs à la manipulation, l'attaque de l'appareillage métallique et le rejet que posent les solutions contenant des fluorures. Néanmoins, ces solutions sans fluorures peuvent être employées avec succès pour nettoyer les surfaces d'aluminium à des températures relativement basses, éventuellement aussi faibles qu'environ 32°C et comprises normalement dans la gamme d'environ 46 à 60°C. Par conséquent, l'emploi de telles solutions économise le combustible et réduit le coût opératoire. De plus, l'emploi de la solution de l'invention forme des surfaces d'aluminium ayant un brillant exceptionnellement élevé, ce qui est un avantage net pour certains clients qui désirent éviter tout aspect givré apparaissant à travers leur étiquetage des récipients. Ce brillant supérieur résulte du fait que les solutions sans fluorures de l'invention présentent une vitesse de dissolution inférieure à celle des compositions de l'art antérieur contenant un fluorure. De plus les solutions de l'invention produisent des boîtes d'aluminium dépourvues de coloration du réceptacle ("dome-staining") tout en étant remarquablement capables d'éliminer l'huile lubrifiante de la surface des boîtes, ce qui produit des récipients en aluminium à la surface desquels l'eau forme une pellicule continue et qui se prêtent donc mieux à un traitement ultérieur.

La solution contient de préférence environ 6 à environ 15 g/l d'acide sulfurique.

En ce qui concerne l'acide ortho-phosphorique, bien qu'il soit possible d'utiliser la solution avec succès, au moins dans certaines circonstances, lorsqu'il est présent à des concentrations aussi faibles que 3 g/l, il n'est pas possible d'espérer que les solutions donnent des résultats satisfaisants pour toutes les vitesses des chaînes commerciales et toutes les températures opératoires si la concentration de l'acide ortho-phosphorique n'est pas d'au moins

environ 9 g/l. Pour obtenir une solution de nettoyage utile dans l'industrie, pouvant être employée dans la gamme étendue des conditions opératoires indiquées ici, il est donc fortement recommandé que la concentration de l'acide ortho-phosphorique soit d'au moins environ 9 g/l et de préférence comprise dans la gamme d'environ 10 à environ 20 g/l.

Le ou les agents tensio-actifs employés dans la solution de nettoyage de l'invention peuvent être des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques ou cationiques ou leurs mélanges sous réserve que, comme il est habituel, des agents tensio-actifs cationiques et anioniques ne peuvent pas être présents simultanément. On préfère utiliser des agents tensio-actifs anioniques ou non-ioniques et tout particulièrement ces derniers.

Il existe bien sûr un très grand nombre d'agents tensio-actifs du commerce que l'on peut utiliser dans les solutions de l'invention et une liste purement illustrative de certains d'entre eux qui se sont révélés utiles figure ci-après.

- (1) Un agent tensio-actif non ionique supposé être un alcool à chaîne droite éthoxylé, vendu sous le nom commercial PLURAFAC RA-30 par BASF Wyandotte Corp.
- (2) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un alcool à chaîne droite éthoxylé modifié, vendu sous le nom commercial PLURAFAC D-25 par BASF Wyandotte Corp.
- (3) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un octylphénoxy-polyéthoxyéthanol, vendu sous le nom commercial TRITON X-102 par Rohm & Haas Co.
- (4) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un dérivé éthoxylé d'acide abiétique avec environ 15 moles d'éthoxylation, vendu sous le nom commercial SURFACTANT AR 150 par Hercules, Inc.
- (5) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un alcoylphénoxy-poly(éthylénoxy)éthanol, vendu sous le nom commercial IGEPAL CA-630 par GAF Corp.

- (6) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un alcool à chaîne droite polyéthoxylé modifié, vendu sous le nom commercial TRITON DF-16 par Rohm & Haas Co.
- 5 (7) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un alcool à chaîne droite polyéthoxylé modifié, vendu sous le nom commercial POLYTERGENT S-505LF par Olin Corp.
- 10 (8) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un éther alcoylrique polyéthoxylé, vendu sous le nom commercial SURFONIC LF-17 par Jefferson Chemical Co.
- (9) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un alcoyl-poly(éthylènoxy)éthanol, vendu sous le nom commercial ANTAROX BL 330 par GAF Corp.
- 15 (10) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un polyéther alcoylarylique ayant une chaîne carbonée d'environ 14 atomes de carbone et environ 16 moles d'éthoxylation, vendu sous le nom commercial TRITON CF-10 par Rohm & Haas Co.
- 20 (11) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un condensat ne contenant que des chaînes d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, vendu sous le nom commercial PLURONIC L061 par BASF Wyandotte, Inc.
- 25 (12) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un alcoyl-poly(éthylènoxy)éthanol, vendu sous le nom de marque ANTAROX LF-330 par GAF Corporation.
- (13) Un agent tensio-actif non-ionique, supposé être un ester d'acide abiétique contenant environ 14 à 16 moles d'éthoxylation, vendu sous le nom commercial PEGOSPERSE 700-TO par Glyco Chemicals, Inc.
- 30 (14) Un agent tensio-actif non-ionique supposé être un polyéther alcoylrique, vendu sous le nom commercial TRYCOL LF-1 par Emery Industries, Inc.
- 35 (15) Un agent tensio-actif non-ionique, supposé être un ester polyoxyéthylénique d'acides gras mélangés et d'acides colophaniques, vendu sous le nom commercial RENEX 20 par I.C.I. United States, Inc.

- 5 (16) Un agent tensio-actif non-ionique, supposé être un alcoxy(polyéthylènoxypropylènoxyisopropanol) ayant un poids moléculaire d'environ 706, vendu sous le nom commercial MIN-FOAM 1X par Union Carbide Corporation.
- (17) Un agent tensio-actif non-ionique, supposé être le 2-éthylhexylsulfate de sodium, vendu sous le nom commercial TERGITOL ANIONIC-O8 par Union Carbide Corporation.
- 10 (18) Un agent tensio-actif non-ionique, supposé être le 2-butoxyéthoxyacétate de sodium, vendu sous le nom commercial MIRAWET B par Miranol Chemical Co.

15 On préfère que l'agent tensio-actif ou le mélange d'agents tensio-actifs employés dans les solutions de l'invention consistent en des agents tensio-actifs très détergents et/ou peu moussants.

20 Des exemples d'agents tensio-actifs très détergents convenant à l'emploi dans les solutions de l'invention sont ceux indiqués en (1) - (5) dans la liste ci-dessus. Cependant d'autres peuvent certainement être utilisés. Sans que cela ait un caractère nécessairement limitatif, les agents tensio-actifs très détergents utiles dans l'invention peuvent être définis comme ceux donnant un résultat d'au moins 90 % sur l'acier inoxydable dans l'essai connu sous la dénomination de "Hard Surface Cleaning Test" (M.N. Fineman, ASTM Bulletin n° 192, pages 49-55, Sept. 1953).

25 Des exemples d'agents tensio-actifs peu moussants convenant à l'emploi dans les solutions de l'invention sont ceux indiqués en (6) - (12) dans la liste ci-dessus. D'autres peuvent certainement être utilisés. Sans que cela ait un caractère nécessairement limitatif, les agents tensio-actifs peu moussants utiles dans l'invention peuvent être définis comme ceux qui produisent moins de 20 mm de mousse après cinq minutes de repos dans l'essai bien connu "Ross-Miles Foam Test" à 50°C (décrit dans le test ASTM n° D 1173-53 (confirmé en 1976) et intitulé "Standard Method of test for

30

35

foaming properties of surface active agents").

Pour obtenir la combinaison souhaitable de la forte détergence et du faible pouvoir moussant dans les solutions de l'invention, il est généralement particulièrement approprié d'employer un mélange d'agents tensio-actifs possédant les qualités correspondantes. Par conséquent, une caractéristique particulièrement préférée de l'invention est que l'agent tensio-actif présent dans la solution doit être un mélange d'environ 0,25 à environ 1,0 g/l d'un agent tensio-actif très détergent et d'environ 0,25 à environ 1,0 g/l d'un agent tensio-actif peu moussant.

Il est en fait souhaitable que la solution contienne environ 0,40 à environ 0,80 g/l de l'agent tensio-actif très détergent qui peut de façon avantageuse être un dérivé éthoxylé d'acide abiétique avec environ 15 moles d'éthoxylation.

Egalement, il est souhaitable que la composition contienne environ 0,40 à environ 0,75 g/l de l'agent tensio-actif peu moussant qui peut de façon avantageuse être un éther alcoylique polyéthoxylé.

Si l'on choisit un agent tensio-actif qui satisfait simultanément aux critères de forte détergence et de faible pouvoir moussant, un tel agent tensio-actif peut être présent seul et de préférence à une concentration comprise dans la gamme d'environ 0,5 à environ 2,0 g/l.

Bien que dans la présente description les quantités ou les concentrations de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique que l'on utilise dans les solutions de nettoyage aqueuses de l'invention soient calculées (et généralement exprimées) en acide à 100 %, il est évident qu'en pratique il peut souvent être plus pratique ou plus économique d'incorporer ces acides dans les solutions (ou les concentrés indiqués ci-après) sous une de leurs formes commerciales courantes impures telles que l'acide sulfurique ayant une densité de 1,84 (66° Baumé) et l'acide phosphorique à 75 %.

Les solutions de nettoyage de l'invention peuvent être préparées de façon particulièrement pratique à partir d'un concentré contenant les ingrédients qu'il est plus facile de stocker ou d'expédier et que l'on peut avant l'emploi diluer avec de l'eau dans la mesure requise. Ces concentrés qui font partie de l'invention contiennent donc les ingrédients indiqués ici, sous forme d'une solution aqueuse concentrée, chaque ingrédient étant présent dans le concentré en des quantités absolues et relatives suffisantes pour que l'on obtienne les concentrations indiquées dans les solutions de nettoyage obtenues lorsqu'on dilue le concentré avec une quantité indiquée, contrôlée et appropriée d'eau, ces quantités absolues et relatives des divers ingrédients du concentré étant faciles à calculer à partir des informations fournies ici.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne donc des concentrés stables au stockage, pouvant après dilution appropriée avec de l'eau former une solution sans fluorures pour le nettoyage à basse température de l'aluminium, ces solutions aqueuses concentrées contenant plus de 24 g/l d'acide sulfurique (calculé en H_2SO_4 à 100 %), 0,125 à 5,5 parties en poids d'acide ortho-phosphorique (calculé en H_3PO_4 à 100 %) par partie en poids d'acide sulfurique et 0,004 à 1,875 partie en poids d'un agent tensio-actif ou d'un mélange d'agents tensio-actifs par partie en poids d'acide sulfurique.

Les concentrés de l'invention sont stables dans une gamme étendue de températures et on peut donc les stocker et les expédier même à des températures extrêmes rencontrées l'hiver et l'été. De plus, les concentrés de l'invention peuvent contenir tous les ingrédients nécessaires à la formation de la solution de nettoyage, contrairement aux solutions de nettoyage contenant des fluorures du type couramment utilisé dans lesquelles l'incorporation d'acide fluorhydrique dans le concentré est impossible, l'acide fluorhydrique

devant donc généralement être ajouté séparément dans des conditions contrôlées et mesurées lors de la préparation de la solution de nettoyage, ce stade additionnel contribuant à rendre malaisée la préparation de la solution de nettoyage.

5

Les paramètres préférés des concentrés de l'invention peuvent être calculés directement à partir des paramètres préférés de la solution de nettoyage elle-même qui ont été précédemment décrits. Sous leur forme particulièrement préférée, les concentrés contiennent 0,750 à 0,917 partie en poids d'acide ortho-phosphorique par partie en poids d'acide sulfurique et 0,025 à 0,313 partie en poids d'agent(s) tensio-actif(s) par partie en poids d'acide sulfurique.

10

15

Les concentrés contiennent normalement des concentrations de tous les ingrédients plusieurs fois supérieures à celles des solutions de nettoyage proprement dites et, comme il ressort des exemples de l'invention qui figurent ci-après, on préfère normalement que ces concentrés contiennent au moins environ 230 g/l d'acide sulfurique, avec des concentrations correspondantes des autres ingrédients indiqués.

20

25

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne également des procédés pour nettoyer les surfaces d'un article d'aluminium, dans lesquels les dites surfaces sont tout d'abord mises en contact avec la solution aqueuse de nettoyage ici décrite à une température d'au moins environ 32°C pendant une période suffisante pour nettoyer la surface de l'article puis rincées pour en éliminer la solution de nettoyage.

30

35

On préfère mettre la surface d'aluminium en contact avec la solution aqueuse de nettoyage en pulvérisant dessus ladite solution. Dans la plupart des cas il est préférable de maintenir la solution de nettoyage à une température comprise dans la gamme d'environ 46 à environ 60°C. La durée de contact peut être toute durée nécessaire pour obtenir l'effet désiré, mais elle est normalement comprise dans la gamme de 10 secondes

à 2 minutes, et mieux de 30 secondes à 1 minute. Le procédé peut s'appliquer à tout article d'aluminium mais il a été particulièrement mis au point pour le nettoyage des boîtes d'aluminium embouties et formées.

5 Un autre avantage de l'invention est que pendant la mise en pratique du procédé, il ne se forme pas de boue dans le bain de nettoyage, car les solutions de nettoyage employées maintiennent l'aluminium dissous dans la solution et qu'également il ne se
10 forme pas de précipité dans les cuves de rinçage à l'eau, ce qui supprime les problèmes d'encrassement que pose souvent l'emploi des compositions de l'art antérieur.

Après le stade de nettoyage, les surfaces
15 d'aluminium doivent être rincées à l'eau pour éliminer la solution de nettoyage. Normalement la surface d'aluminium est ensuite traitée avec des solutions de revêtement de passivation et/ou des compositions de finition siccatives bien connues dans l'art. On peut noter
20 qu'avant le nettoyage il est parfois avantageux de rincer à l'eau les surfaces d'aluminium pour réduire la quantité des contaminants qui passeraient sinon dans la solution de nettoyage au cours de l'opération.

L'invention concerne également bien entendu
25 tout article d'aluminium que l'on a nettoyé selon les procédés ici décrits.

Pour que l'invention soit mieux comprise, elle va maintenant être décrite de façon plus détaillée dans les exemples purement illustratifs et non limitatifs suivants.

30

EXEMPLE I

Stade A - Préparation d'un concentré

35 On prépare un litre d'un concentré aqueux par mélange des ingrédients suivants dans les quantités indiquées ci-dessous :

	<u>Ingredients</u>	<u>quantités</u>
	H ₂ SO ₄ (d = 1,84) (66° Baumé)	243,9 g
	H ₃ PO ₄ (75 %)	708 g
	SURFACTANT AR-150	20,3 g
5	SURFONIC LF-17	13,0 g
	eau, q.s.p.	1 litre

Le concentré obtenu est limpide et stable.

Stade B - Préparation d'une solution de nettoyage

10 On ajoute le concentré préparé comme décrit dans le stade A ci-dessus à de l'eau à raison de 3 % de concentré pour 97 % d'eau et on agite la solution obtenue pour la rendre uniforme.

15 La solution de nettoyage obtenue a la composition suivante :

	<u>Ingrédients</u>	<u>quantités</u>
	H ₂ SO ₄ (100 %)	7,03 g/l
	H ₃ PO ₄ (100 %)	15,94 g/l
20	SURFACTANT AR-150	0,61 g/l
	SURFONIC LF-17	0,39 g/l

Stade C - Nettoyage de boîtes d'aluminium

25 Dans cette opération on utilise le nombre indiqué ci-après de boîtes d'aluminium, façonnées chacune par emboutissage en une boîte d'une seule pièce à partir d'une matière première pour boîtes d'aluminium en alliage 3004, et recouvertes d'huiles d'emboutissage. On peut noter que l'alliage d'aluminium

30 3004 a pour composition nominale : 1,2 % de Mn, 1,0 % de Mg, le reste étant constitué d'aluminium et d'impuretés normales.

Essai 1 :

35 On utilise comme échantillons une série de 5 boîtes que l'on traite chacune de la façon suivante :

(a) on pulvérise pendant 20 secondes avec la solution de nettoyage préparée comme décrit dans le stade B ci-dessus, maintenue à une température d'en-

viron 54°C ; puis

(b) on rince à l'eau par immersion dans l'eau froide pendant 30 secondes ; et finalement

(c) on laisse reposer pendant 30 secondes ;
5 après cette série de traitement, on examine les boîtes pour déterminer l'aspect et le recouvrement par une pellicule d'eau ; toutes présentent un très grand brillant sans aucun givrage ; et toutes conviennent à un traitement industriel ultérieur.

10 Les boîtes ont également été pesées avant et après l'essai et on a constaté que leur perte de poids était en moyenne de 5,5 mg, ce qui représente la quantité d'aluminium dissous des surfaces de chaque boîte, chacune d'elles ayant une surface d'environ 774 cm².

15

Essai 2 :

Cinq autres boîtes ont été soumises au même traitement que dans l'essai 1 si ce n'est que la durée de pulvérisation dans le stade (a) a été de 40 secondes. Les
20 résultats obtenus ont été identiques à ceux de l'essai 1 si ce n'est qu'en moyenne 6,2 mg d'aluminium ont été dissous des surfaces de chaque boîte.

Essai 3 :

25 Cinq autres boîtes ont été soumises au même traitement que dans l'essai 1, si ce n'est que le temps de pulvérisation dans le stade (a) a été de 60 secondes. Les résultats obtenus ont été identiques à ceux de l'essai 1, si ce n'est qu'en moyenne 11,1 mg d'aluminium ont
30 été dissous des surfaces de chaque boîte.

EXEMPLE II

35 Stade A - Préparation d'un concentré

On a préparé un concentré exactement comme dans le stade A de l'exemple I.

Stade B - Préparation d'une solution de nettoyage

Le concentré, préparé comme indiqué ci-dessus, a été ajouté à de l'eau, à raison de 4 % de concentré pour 96 % d'eau ; et la solution obtenue a été agitée pour la rendre uniforme.

5

La solution de nettoyage obtenue avait la composition suivante :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Concentrations</u>
10	H ₂ SO ₄ (100 %)	9,37 g/l
	H ₃ PO ₄ (100 %)	21,25 g/l
	SURFACTANT AR-150	0,81 g/l
	SURFONIC LF-17	0,52 g/l

15 Stade C - nettoyage de boîtes d'aluminium

Une série de boîtes d'aluminium a été traitée avec la solution de nettoyage préparée comme décrit dans le stade B ci-dessus, exactement comme dans les essais 1, 2 et 3 de l'exemple I, respectivement.

L'examen des boîtes traitées a montré qu'elles se recouvraient parfaitement d'une pellicule d'eau et qu'elles avaient un très grand brillant sans aucun givrage. Les boîtes ainsi traitées convenaient au traitement industriel ultérieur.

25 La pesée des boîtes avant et après chacun des essais a donné les résultats de dissolution moyenne de l'aluminium qui figurent ci-dessous :

	<u>Essai</u>	<u>Temps de pulvérisation</u>	<u>Dissolution de l'aluminium</u>
30	1	20 s	6,1 mg
	2	40 s	8,0 mg
	3	60 s	11,1 mg.

EXEMPLE IIIStade X - Préparation d'une solution de nettoyage

5 On a préparé un bain de nettoyage industriel contenant 3 785,41 litres (1000 gallons US) d'une solution de nettoyage ayant la composition suivante :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Concentrations</u>
	H ₂ SO ₄ (d = 1,84) (66° Baumé)	12,4 g/l
10	H ₃ PO ₄ (75 %)	13,6 g/l
	SURFACTANT AR-150	0,82 g/l
	SURFONIC LF-17	0,52 g/l

Stade Y - Nettoyage de boîtes d'aluminium

15 On a traité selon une chaîne industrielle de nettoyage 1000 boîtes d'aluminium en alliage 3004 (voir ci-dessus) constituées de récipients emboutis en une seule pièce recouverts d'huiles d'emboutissage, selon le mode opératoire suivant :

20 (a) pulvérisation pendant 22 secondes avec la solution de nettoyage ci-dessus maintenue à environ 58°C ; et

(b) rinçage à l'eau froide par pulvérisation pendant 10 secondes.

25

Stade Z - Traitement ultérieur des boîtes nettoyées

Après le stade de rinçage (b), les boîtes ont été soumises au traitement industriel normal suivant :

30 (c) Pulvérisation avec une solution standard de passivation chimique (voir le nota ci-dessous) à une température d'environ 38°C pendant environ 20 secondes, pour déposer un revêtement de passivation phosphaté sur les boîtes ;

35 (d) rinçage à l'eau froide par pulvérisation pendant 10 secondes ;

(e) rinçage à l'eau désionisée par pulvérisation pendant 10 secondes ;

(f) séchage dans une étuve à environ 149° C ;
puis

(g) encrage (étiquetage) de l'extérieur et
vernissage de l'intérieur.

5 [Nota : la solution de passivation chimique
utilisée est par exemple celle commercialisée aux Etats-
Unis d'Amérique sous la dénomination ALODINE 404, par la
société Amchem Products, Inc., utilisée à une concentra-
tion de 2 % en volume].

10 Des échantillons des boîtes ainsi traitées ont
été soumis à un essai industriel standard d'adhérence en
présence d'un détergent connu sous le nom de "TR-4 Test"
(test décrit aux lignes 92 à 104, page 2 de la descrip-
tion du brevet GB n° 2 014 617 A) ; toutes les boîtes
15 essayées ont satisfait à cet essai, ce qui montre qu'
elles conviennent aux applications commerciales.

De plus, les boîtes avaient un aspect éclatant
avec un grand brillant ; il n'y avait pas d'aspect givré
à travers l'étiquetage.

20

EXEMPLE IV

On a préparé une solution de nettoyage et on
l'a utilisée pour traiter des boîtes faites d'alliage
d'aluminium 3004 (voir ci-dessus) de façon généralement
25 semblable à celle de l'exemple I ci-dessus, sous résér-
ve des différences indiquées ci-dessous.

La solution de nettoyage employée avait la
composition suivante :

<u>Ingrédients</u>	<u>Concentrations</u>
H ₂ SO ₄ (100 %)	4,39 g/l
H ₃ PO ₄ (100 %)	15,94 g/l
PLURAFAC D-25	0,61 g/l
TRITON DF-16	0,39 g/l.

35

Les boîtes d'aluminium recouvertes d'huiles
d'emboutissage ont été traitées avec les durées de

pulvérisation et températures de la solution de nettoyage (stade (a) de l'exemple I) qui figurent ci-dessous, avec pour chaque cas la dissolution de l'aluminium constatée :

	<u>Temps de pul-</u> <u>vérisation</u>	<u>Température de</u> <u>pulvérisation</u>	<u>Dissolution de</u> <u>l'aluminium</u>
5	20 s	env. 54° C	5,87 mg
10	60 s	env. 54° C	10,07 mg
	20 s	env. 60° C	6,97 mg
	60 s	env. 60° C	12,20 mg.

15 L'examen a montré que les boîtes se laissaient recouvrir totalement d'une pellicule d'eau et présentaient un brillant très élevé sans aspect givré. Elles convenaient bien à un traitement industriel ultérieur.

REVENDEICATIONS

1. Concentré stable au stockage, capable après dilution appropriée par l'eau de former une solution sans fluorure pour le nettoyage à basse température de l'aluminium, caractérisé en ce qu'il consiste en une solution aqueuse contenant plus de 24 g/l d'acide sulfurique (calculé en H_2SO_4 à 100 %), 0,125 à 5,5 parties en poids d'acide ortho-phosphorique (calculé en H_3PO_4 à 100 %) par partie en poids d'acide sulfurique et 0,004 à 1,875 partie en poids d'un agent tensio-actif ou d'un mélange d'agents tensio-actifs par partie en poids d'acide sulfurique.

2. Concentré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 0,750 à 0,917 partie en poids d'acide ortho-phosphorique par partie en poids d'acide sulfurique et 0,025 à 0,313 partie en poids du ou des agents tensio-actifs par partie en poids d'acide sulfurique.

3. Concentré selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient au moins environ 230 g/l d'acide sulfurique.

4. Solution aqueuse de nettoyage pour nettoyer les surfaces d'articles d'aluminium, caractérisée en ce qu'elle comprend environ 4 à environ 24 g/l d'acide sulfurique (calculé en H_2SO_4 à 100 %), environ 3 à environ 22 g/l d'acide ortho-phosphorique (calculé en H_3PO_4 à 100 %) et environ 0,1 à environ 7,5 g/l d'un agent tensio-actif ou d'un mélange d'agents tensio-actifs.

5. Solution selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient environ 6 à environ 15 g/l d'acide sulfurique.

6. Solution selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 9 g/l d'acide ortho-phosphorique.

7. Solution selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient

environ 10 à environ 20 g/l d'acide ortho-phosphorique.

5 8. Solution selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est un mélange d'environ 0,25 à environ 1,0 g/l d'un agent tensio-actif très détergent, avec environ 0,25 à environ 1,0 g/l d'un agent tensio-actif peu moussant.

10 9. Solution selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,40 à environ 0,80 g/l de l'agent tensio-actif très détergent.

15 10. Solution selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif très détergent présent est constitué en partie ou en totalité d'un dérivé éthoxylé d'acide abiétique avec environ 15 moles d'éthoxylation.

20 11. Solution selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,40 à environ 0,75 g/l de l'agent tensio-actif peu moussant.

20 12. Solution selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif peu moussant présent est constitué en partie ou en totalité d'un éther alcoylique polyéthoxylé.

25 13. Solution selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif à la fois très détergent et peu moussant et est présent à une concentration comprise dans la gamme d'environ 0,5 à environ 2 g/l.

30 14. Solution selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif très détergent donne un résultat d'au moins 90 % dans le "Hard-Surface Cleaning Test" sur l'acier inoxydable.

35 15. Solution selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif peu moussant forme moins de 20 mm de mousse après 5 minutes de repos dans le "Ross-Miles Foam Test" à 50°C.

16. Procédé pour nettoyer la surface d'un article en aluminium, caractérisé en ce que ladite surface est tout d'abord mise en contact avec la solution aqueuse de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 4 à 15, à une température d'au moins environ 32°C pendant une période suffisante pour nettoyer la surface de l'article, puis est rincée pour en éliminer la solution de nettoyage.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la surface d'aluminium est mise en contact avec la solution aqueuse de nettoyage par pulvérisation de ladite solution sur cette surface.

18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que la solution de nettoyage est maintenue à une température comprise dans la gamme d'environ 46 à 60°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que la période de contact est comprise dans la gamme de 10 secondes à 2 minutes.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la période de contact est comprise dans la gamme de 30 secondes à une minute.

21. Article en aluminium, caractérisé en ce qu'on l'a nettoyé selon le procédé de l'une quelconque des revendications 16 à 20.

22. Boîte en aluminium emboutie et formée, nettoyée selon le procédé de l'une quelconque des revendications 16 à 20.