



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009246A5

NUMERO DE DEPOT : 09400099

Classif. Internat. : C23C

Date de délivrance le : 07 Janvier 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 28 Janvier 1994 à 15H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : KAWASAKI STEEL CORPORATION
1-28 Kitahonmachi-Dori 1-chome, Chuo-Ku, Kobe-shi, HYOGO(JAPON)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 -
B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : FEUILLE METALLIQUE CHROMATEE A RESISTANCE A LA CORROSION, POUVOIR LUBRIFIANT ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE AMELIORES.

INVENTEUR(S) : Mano Junichi; Ogawa Youzou, tous deux: c/o Kawasaki Steel Corporation, 2-3, Uchisaiwai-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo (JP); Mabuchi Masaki, c/o Technical Research Division of Kawasaki Steel Corporation, 1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba (JP)

PRIORITE(S) 29.07.93 JP JPA 5187924

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Janvier 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

BAD ORIGINAL

Feuille métallique chromatée à résistance à la corrosion, pouvoir lubrifiant et conductivité électrique améliorés.

La présente invention concerne des feuilles métalliques chromatées qui peuvent être utilisées à l'état nu pour des pièces d'appareils électriques domestiques tels que les châssis d'appareillage audio ou vidéo.

Les feuilles d'acier galvanisé conventionnelles sont généralement chromatées afin de les protéger contre la rouille. Cependant, au stade précoce de leur développement, le niveau de qualité des feuilles d'acier galvanisé était tel qu'il empêchait temporairement seulement la rouille de se développer pendant la durée s'étendant de la fourniture par le producteur de feuilles à l'utilisation par les fabricants d'appareils électriques domestiques (par exemple de la rouille apparaît sur les feuilles en 24 à 48 h dans les conditions de l'essai au brouillard salin selon la norme japonaise JIS Z 2371). De ce fait, pour pouvoir être utilisées en pratique, ces feuilles d'acier galvanisé sont généralement revêtues de peintures antirouilles après avoir été soumises à un formage et il est impossible de les utiliser à l'état nu en l'absence d'un revêtement par des peintures antirouilles.

Dans ces conditions, afin de produire des films de chromate qui puissent être utilisés à l'état nu, on a développé différentes techniques, par exemple l'incorporation dans le film de chromate d'additifs tels que la silice colloïdale ou la formation sur le film de chromate d'un film à base de résine organique. Ainsi, l'utilisation de films de chromate à l'état nu sans revêtement de peinture est devenue récemment une pratique courante.

Dans le processus de production d'appareils électriques domestiques, d'équipements de bureautique, de pièces pour automobiles, etc., on rencontre de nombreuses situations où il est nécessaire de former à la presse différentes feuilles métalliques telles que des feuilles d'acier, des feuilles d'acier à placage de zinc ou d'alliage à base de zinc et des feuilles d'aluminium ou d'alliage d'aluminium.

Dans la plupart des cas, ces feuilles métalliques sont formées à la presse en étant recouvertes d'une huile lubrifiante, mais cette technique présente les difficultés suivantes :

(1) comme l'huile lubrifiante est très souvent appliquée par pulvérisation elle se répand au voisinage des pièces à usiner ce qui détériore l'environnement de travail, et

(2) l'huile lubrifiante doit être retirée après le formage à la presse dans une étape de dégraissage faisant intervenir un solvant (Fréon, trichloro-1,1,1-éthane, etc.) ou un agent de nettoyage alcalin, ce qui rend nécessaire l'application de procédures antipollution qui non seulement augmentent les coûts mais aussi détériorent l'environnement de travail.

Ainsi, dans le but de préserver l'environnement de travail en éliminant l'étape de dégraissage, on a observé une demande croissante concernant le développement de feuilles métalliques qui puissent être formées à la presse pour obtenir des formes prédéterminées sans qu'il soit nécessaire d'appliquer de l'huile lubrifiante et qui puissent être utilisées ensuite sans étape de dégraissage. Dans le passé, différentes propositions ont été faites en ce qui concerne des feuilles d'acier à revêtement composite dans lesquelles le film de chromate est recouvert d'une résine organique qui contient un lubrifiant solide. Des exemples typiques de telles propositions sont décrits ci-dessous :

10 la demande de brevet japonais (Kokai) n° Sho 60-103185 décrit une feuille d'acier munie de deux couches dont la première est habituellement une couche de chromate et la seconde est constituée par une résine époxy modifiée par uréthane contenant du phosphate d'aluminium, de l'acide chromique, un pigment antirouille, une cire de polyoléfine, MoS₂, une résine de silicone, etc.

15 La demande de brevet japonais (Kokai) n° Sho 61-227178 décrit une feuille d'acier traitée en surface, revêtue de deux couches dont la première est une couche de chromate et dont la seconde est constituée par une couche de résine acrylique contenant un lubrifiant solide.

20 La demande de brevet japonais (Kokai) n° Sho 61-227179 décrit une feuille d'acier traitée en surface qui comporte comme première couche une couche de chromate et comme seconde couche une couche de résine acrylique contenant un chromate, un sol de silice, un mélange de lubrifiant solide et d'huile lubrifiante, un agent de couplage à base de silane et/ou de titanate et un pigment coloré.

25 La demande de brevet japonais (Kokai) n° Hei 1-110140 décrit une feuille d'acier revêtue de deux couches dont la première est une couche de chromate et la seconde est constituée par une couche de résine acrylique contenant 5 à 40 % en poids de silice colloïdale, un lubrifiant solide qui est traité en surface par un agent de couplage à base de titanate et une résine époxy.

30 Cependant, ces propositions présentent un grave défaut du fait que les couches de résine formées sur les substrats métalliques dégradent leur conductivité électrique inhérente.

35 Dans le but d'améliorer la conductivité électrique, il est proposé dans la demande de brevet japonais (Kokai) n° Sho 63-83172 une technique consistant à incorporer des particules conductrices dans la couche de résine. Cependant, avec les progrès récents concernant les équipements de traitement de l'information, les conditions concernant la conductivité et l'aptitude au polissage des surfaces

métalliques sont devenues si strictes qu'elles ne peuvent plus être satisfaites par les techniques correspondants aux propositions ci-dessus.

Le châssis des ordinateurs et d'autres pièces d'appareillages qui doivent être blindés contre les ondes électromagnétiques doivent présenter une conduc-
5 tivité correspondant à des résistivités électriques superficielles ne dépassant pas 1Ω pour empêcher par exemple des fuites d'ondes électromagnétiques haute fréquence ou la production d'un bruit par induction électromagnétique.

L'inconvénient majeur des techniques décrites ci-dessus provient du fait que la couche de résine est formée uniformément sur la couche de chromate
10 afin d'améliorer l'aptitude à l'usinage. Habituellement, les résines présentent des résistivités volumiques très élevées de l'ordre de $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ et même lorsqu'elles sont appliquées sous forme de films très minces d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur elles sont présentes sur la surface des feuilles métalliques sous forme de couches ayant une résistance intercouche d'au moins $10^{10} \Omega$ ce qui constitue un facteur qui
15 détériore la conductivité et l'aptitude au polissage du produit final.

En outre, la tentative visant à obtenir une meilleure conductivité par addition de particules conductrices aux couches de résine présente les principales difficultés suivantes : tout d'abord, pour obtenir une conductivité suffisante pour
20 satisfaire aux exigences apparues au cours des dernières années, il est nécessaire d'ajouter une grande quantité de particules conductrices mais, dans ce cas, l'efficacité de l'application de résine et les caractéristiques de la résine qui doit être appliquée sont détériorées. Deuxièmement, le contact entre les particules conductrices et le substrat métallique provoque ce que l'on appelle une corrosion galvanique (corrosion due au contact de métaux différents) qui détériore la
25 résistance à la corrosion du métal.

Pour remédier aux inconvénients ci-dessus, la présente invention a pour but de fournir une feuille métallique chromatée qui présente un pouvoir lubrifiant suffisant pour résister au formage à la presse en l'absence d'un revêtement d'huile lubrifiante, qui ait une conductivité électrique suffisamment
30 élevée pour éviter les difficultés concernant l'aptitude au soudage par points et l'aptitude au polissage, et qui ait une résistance à la corrosion suffisamment élevée pour pouvoir être utilisée à l'état nu.

Selon un premier aspect de la présente invention, il est proposé une feuille métallique chromatée ayant une résistance à la corrosion élevée, et un
35 pouvoir lubrifiant et une conductivité électrique améliorés. La feuille selon ce premier aspect de la présente invention comporte une couche de chromate sur au

moins une surface d'un substrat métallique ou d'un substrat métallique plaqué et elle est caractérisée en ce que la couche de chromate a un dépôt de chrome de 10 à 200 mg/m² de surface en termes de chrome métallique, en ce que la couche de chromate contient de la silice en une quantité de 0,1 à 6,0 en termes de rapport pondéral de SiO₂ à Cr, en ce que la couche de chromate contient au moins un type de particules lubrifiantes choisi dans le groupe formé par le graphite, MoS₂, BN, le stéarate de calcium et une substance lubrifiante organique en une quantité de 0,1 à 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr.

Selon un second aspect de la présente invention, il est proposé une feuille métallique chromatée qui présente une résistance à la corrosion élevée et un pouvoir lubrifiant et une conductivité électrique améliorés et qui comporte une couche de chromate sur au moins une surface d'un substrat métallique ou d'un substrat métallique plaqué, qui est caractérisée en ce que la couche de chromate a un dépôt de chrome de 10 à 200 mg/m² de surface en termes de chrome métallique, en ce que la couche de chromate contient de la silice en une quantité de 0,1 à 6,0 en termes de rapport pondéral de SiO₂ à Cr ainsi que des particules à caractère lubrifiant comportant une couche superficielle à effet tensioactif non ionique recouvrant au moins un type de particules lubrifiantes choisi dans le groupe formé par le graphite, MoS₂, BN, le stéarate de calcium et une substance lubrifiante organique en une quantité de 0,1 à 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr, 1 à 70 % en poids desdites particules à caractère lubrifiant étant constitués par la couche superficielle à effet tensioactif non ionique.

Dans un mode de réalisation préféré, la substance lubrifiante organique est constituée par au moins un élément du groupe de substances lubrifiantes formé par les cires naturelles, les cires de polyoléfines, les cires de polyoléfines modifiées et les fluorocarbones.

Selon un autre mode de réalisation préféré, ladite couche de chromate est telle que le chrome qu'elle contient est constitué principalement par du chrome trivalent et que le chrome qui est insoluble dans une solution alcaline aqueuse est présent en une quantité d'au moins 70 % en poids de la teneur totale en chrome. Il est préférable également que le rendement en surface desdites particules lubrifiantes ou desdites particules à caractère lubrifiant sur la surface du substrat métallique ne soit pas supérieur à 50 %.

Dans un autre mode de réalisation, le substrat métallique ou le substrat métallique plaqué est avantageusement choisi parmi les feuilles d'acier, les feuilles d'acier galvanisé par électrolyse, les feuilles d'acier galvanisé à chaud, les feuilles

d'acier à plaquage d'aluminium ou d'alliage d'aluminium, les feuilles d'aluminium et les feuilles d'alliage d'aluminium.

La présente invention va maintenant être décrite de manière plus détaillée.

5 Selon la présente invention, les substrats métalliques ou les substrats métalliques plaqués sont recouverts d'une solution de chromatisation contenant de la silice et des particules lubrifiantes ou des particules à caractère lubrifiant au moyen d'un applicateur tel qu'un dispositif applicateur à barre ou un dispositif applicateur à rouleau puis sont séchés à une température d'environ 80 à 300°C pour former une
10 couche de chromate qui leur confère des propriétés de résistance à la corrosion, de conductivité ainsi que toutes les autres propriétés nécessaires.

Ainsi, selon la présente invention, aucune résine organique qui a un effet défavorable sur la conductivité n'est appliquée sur le substrat mais la silice et les particules lubrifiantes ou les particules à caractère lubrifiant confèrent aisément
15 une conductivité satisfaisante au substrat lorsqu'elles sont utilisées dans les domaines appropriés. Ainsi, la feuille métallique chromatée selon la présente invention est applicable également aux cas nécessitant non seulement une bonne aptitude au soudage par points mais encore un polissage efficace.

Si la couche de chromate formée selon la présente invention a un dépôt
20 de chrome inférieur à 10 mg/m² de surface en termes de chrome métallique, la feuille formée à la presse ne peut pas présenter une résistance à la corrosion élevée. D'autre part, si le dépôt de chrome dépasse 200 mg/m² de surface en termes de chrome métallique, l'épaisseur de la couche de chromate devient si grande qu'il y a un risque accru que la couche se sépare du substrat pendant le formage à la presse
25 et que le moule subisse une usure par frottement. Pour ces raisons, le dépôt de chrome est limité dans la plage de 10 à 200 mg/m² de surface en termes de chrome métallique.

Si le chrome qui est insoluble en milieu alcalin est présent dans la couche de chromate en une quantité inférieure à 70 % en poids de la teneur totale
30 en Cr, le chrome peut être éliminé par dissolution pendant l'application d'une peinture et pendant d'autres opérations, ce qui provoque des difficultés. De ce fait, le chrome qui est insoluble dans une solution alcaline aqueuse est de préférence présent en une quantité d'au moins 70 % en poids de la teneur totale en Cr.

Selon la présente invention, il est souhaitable que la chromatisation soit
35 réalisée sur les deux surfaces du substrat métallique mais, si une telle opération

n'est pas réalisable en pratique, une surface seulement du substrat peut être chromatée.

La solution de chromatisation qui doit être utilisée dans la présente invention contient comme source de chrome de l'anhydride chromique, de l'acide bichromique, des chromates, etc., et de la silice et des particules lubrifiantes sont ajoutées en association avec la source de chrome. La solution de chromatisation peut être une solution aqueuse d'acide chromique partiellement réduit. La solution de chromatisation peut contenir d'autres constituants tels que l'acide phosphorique.

La silice est ajoutée principalement dans le but de conférer une résistance à la corrosion. Si elle est ajoutée en une quantité inférieure à 0,1 en termes de rapport pondéral de SiO_2 à Cr, la nécessaire résistance à la corrosion n'est pas obtenue. Si le rapport pondéral de SiO_2 à Cr dépasse 6,0, il y a un risque que la conductivité soit dégradée. De ce fait, le rapport pondéral de SiO_2 à Cr doit être compris dans la plage de 0,1 à 6,0.

La silice qui doit être utilisée dans la présente invention peut être de la silice aqueuse (silice colloïdale ou silice dispersée dans l'eau) ou de la silice en phase vapeur qui est obtenue par décomposition thermique en phase vapeur d'un composé organosilicique, et il est souhaitable qu'elle présente une taille de particules ne dépassant pas $100 \mu\text{m}$.

Les particules lubrifiantes sont ajoutées dans le but de conférer à la feuille métallique un pouvoir lubrifiant. Les particules lubrifiantes sont d'au moins un type choisi parmi le graphite, MoS_2 , BN, le stéarate de calcium et une substance lubrifiante organique. Si on le souhaite il est possible d'utiliser en mélange deux ou plus de deux types de particules lubrifiantes. Si la taille moyenne des particules lubrifiantes est supérieure à $20 \mu\text{m}$, il y a un risque accru que ces particules se séparent du film de chromate et se rassemblent sur les surfaces internes du moule au cours de l'usinage subséquent. Dans ce cas, le moule est très exposé à une usure par frottement due au dépôt de ces particules ou écailles provenant du film de chromate. De ce fait, les particules lubrifiantes sont de préférence des particules à grains fins d'une taille moyenne de particule ne dépassant pas $20 \mu\text{m}$. Tel qu'il est utilisé ici, le terme "taille moyenne de particule" désigne le diamètre moyen de Stokes mesuré par un procédé optique.

La substance lubrifiante organique peut être constituée par un ou plusieurs types de particules lubrifiantes qui sont choisis parmi les cires naturelles, les cires de polyoléfines, les cires de polyoléfines modifiées et les fluorocarbones.

Concernant les particules lubrifiantes utilisées dans la présente invention, il est préférable, pour des raisons d'aptitude au formage de la presse, d'utiliser des cires de polyoléfines (y compris des cires de polyéthylène), des cires de polyoléfines oxydées (y compris des cires de polyéthylène oxydées), des cires de polyoléfines modifiées par des halogènes ou des acides (y compris les cires de polyéthylène modifiées) et des fluorocarbones tels que des polytétrafluorocarbones.

Les particules lubrifiantes ne sont absolument pas efficaces pour conférer un pouvoir lubrifiant accru si elles sont ajoutées en des quantités inférieures à 0,1 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr. Si elles sont ajoutées en des quantités dépassant 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr, l'adhérence du film de chromate se dégrade et une usure du moule par frottement peut se produire au cours du formage de la presse subséquent. De ce fait, la quantité de particules lubrifiantes ajoutée est limitée à la plage de 0,1 à 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr.

La stabilité à long terme de la solution de chromatisation est également un facteur d'ingénierie important dans la production des feuilles métalliques chromatées. Si la même solution doit être utilisée pendant une longue durée, il est préférable d'utiliser, à la place des particules lubrifiantes, des particules à caractère lubrifiant constituées par des particules lubrifiantes recouvertes d'une couche superficielle à effet tensioactif non ionique.

Les particules lubrifiantes peuvent être dispersées dans une solution aqueuse grâce à la répulsion électrique entre les particules chargées ou grâce à l'effet d'empêchement stérique non ionique. Cependant, la solution de chromatisation a en général une concentration en électrolyte élevée de sorte que si elle est traitée par le procédé mentionné en premier lieu, qui consiste à utiliser la force de répulsion électrique, les particules qui se repoussent ont tendance à attirer les ions de manière à neutraliser les charges superficielles si bien que la force de répulsion entre les particules décroît ce qui provoque finalement l'agglomération des particules. Les particules qui s'agglomèrent se séparent en précipitant ou en flottant à la surface de la solution de chromatisation ce qui entraîne, pour la solution de chromatisation contenant les particules lubrifiantes, une perte progressive de la fonction conférant le caractère lubrifiant.

Compte tenu de cette situation, il est souhaitable de former sur la surface des particules lubrifiantes une couche à effet tensioactif non ionique. Dans la présente invention, les particules constituées par des particules lubrifiantes telles que des particules de graphite, de MoS₂, de BN, de stéarate de calcium, de

substance lubrifiante organique, etc., recouvertes d'une couche à effet tensioactif non ionique sont appelées particules à caractère lubrifiant. La couche à effet tensioactif non ionique peut être obtenue par adsorption de tensioactifs non ioniques ou de polymères hydrosolubles sur la surface des particules lubrifiantes.

5 Les tensioactifs non ioniques utilisables sont par exemple des tensioactifs de type alkylphénol représentés par la formule $R-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($R = \text{C}_9\text{H}_{19}$ ou C_8H_{17} ; $n = 2-50$; R étant un groupe alkyle ayant une chaîne linéaire ou une chaîne latérale simple ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ $x = 1-20$)), des tensioactifs de type alcool supérieur représentés par la formule $\text{RO}(\text{R}'\text{O})_n(\text{R}''\text{O})_m\text{H}$ (valeur
10 HLB = 7 à 16, R étant un groupe alkyle à chaîne linéaire ou à chaîne latérale simple, et R' et R'' étant des groupes alkylène à chaîne linéaire ou à chaîne latérale simple (C_xH_{2x} , $x = 1-20$) ; $n = 1-30$, $m = 1-30$) et des tensioactifs de type poly-alkylèneglycol représentés par la formule $\text{RO}(\text{EO}/\text{PO})_n\text{H}$ (R étant un groupe alkyle à chaîne linéaire ou à chaîne latérale simple ; E = CH_2CH_2 ; P = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$;
15 $n = 1-50$). Le polyéthylèneglycol et le poly(alcool vinylique) sont des exemples de polymères hydrosolubles.

Si la couche à effet tensioactif non ionique représente moins de 1 % en poids des particules à caractère lubrifiant, son aptitude à disperser les particules est si faible que celles-ci s'agglomèrent et précipitent dans la solution de
20 chromatation. Si moins de 30 % en poids des particules à caractère lubrifiant sont constitués par le constituant lubrifiant (c'est-à-dire les particules lubrifiantes), elles ne contribuent que faiblement au pouvoir lubrifiant. De ce fait, il est souhaitable que 30 à 99 % en poids au plus des particules à caractère lubrifiant soient constitués par la substance lubrifiante interne (c'est-à-dire les particules
25 lubrifiantes) et, simultanément, que 1 à 70 % en poids des particules à caractère lubrifiant soient constitués par la couche superficielle à effet tensioactif non ionique.

Ce qui a été dit ci-dessus s'applique également au cas où les particules à caractère lubrifiant comportant une couche superficielle à effet tensioactif non
30 ionique doivent être utilisées à la place des particules lubrifiantes. Dans ce cas, ces particules sont ajoutées de préférence en des quantités de 0,1 à 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr, et les particules à caractère lubrifiant ont de préférence une taille moyenne de particule ne dépassant pas
20 μm .

35 De préférence, le rendement en surface des particules lubrifiantes ou des particules à caractère lubrifiant qui sont appliquées sur la surface de la feuille

métallique ne dépasse pas 50 %. S'il dépasse 50 %, des difficultés peuvent surgir en ce qui concerne notamment la conductivité électrique.

Exemples

5 Les exemples non limitatifs suivants sont destinés à illustrer de manière plus précise la présente invention.

Dans ces exemples trois types d'échantillons ont été utilisés : des feuilles d'acier laminé à froid (SPCC) d'une épaisseur de 1 mm, des feuilles d'acier galvanisé par électrolyse (SECC) munies sur chaque surface d'un dépôt de Zn de 20 g/m² et des feuilles d'acier galvanisé à chaud (SGCC) munies sur chaque surface d'un dépôt de Zn de 60 g/m².

La solution de chromatisation a été préparée à partir d'anhydride chromique avec addition en une quantité appropriée de silice en phase liquide d'une taille moyenne de particule de 14 nm ("Snowtex O" : marque déposée de Nissan Chemical Industries, Ltd) ou de silice en phase vapeur d'une taille moyenne de particule de 7 nm (Nippon Acrosil Co., Ltd.). La solution de chromatisation a été soumise à un degré approprié de réduction préliminaire par traitement avec un agent réducteur. Le chrome qui était insoluble dans une solution alcaline aqueuse était présent en une quantité de 85 à 95 % en poids de la teneur totale en Cr.

20 Les types de particules lubrifiantes utilisés sont identifiés dans les tableaux 1 et 2 par les symboles A à F qui ont les significations suivantes :

A : graphite,

B : MoS₂,

C : BN,

25 D : stéarate de calcium,

E : cire de polyéthylène,

F : PTFE (cire de polytétrafluoroéthylène).

Les types de tensioactifs non ioniques utilisés sont identifiés dans le tableau 2 par les symboles W, X et Y qui ont les significations suivantes :

30 W : "Liponox NC-100", marque déposée de Lion Corp. pour un tensioactif non ionique de type alkylphénol,

X : "Leocol SC-90", marque déposée de Lion Corp. pour un tensioactif non ionique de type alcool supérieur,

35 Y : "PEG 1500", marque déposée de Sanyo Chemical Industries, Ltd. pour un polyéthylèneglycol.

Cependant, il est à noter que ce ne sont pas les seuls exemples de tensioactifs non ioniques qui peuvent être utilisés dans la présente invention.

Les types de tensioactifs anioniques et cationiques qui ont été utilisés sont identifiés dans le tableau 2 par les symboles V et Z qui ont les significations
5 suivantes :

V : laurylsulfate de sodium (anionique), et

Z : chlorure de stéaryldiméthylbenzylammonium (cationique).

Les deux types de cires suivants ont été utilisés sous forme d'émulsions de cire ayant une couche superficielle non ionique :

10 a : "KUE-13" : marque déposée de Sanyo Chemical Industries, Ltd. pour une cire naturelle à 29 % de solides,

b : "KUE-8" : marque déposée de Sanyo Chemical Industries, Ltd., pour une cire de polyéthylène modifiée à 86 % de solides.

Le type de cire suivant a été utilisé sous forme d'une émulsion de cire
15 ayant une couche superficielle anionique :

c : "EMUSTAR-0001" : marque déposée de Nippon Seiro Co., Ltd., pour une cire synthétique.

Pour préparer les particules à caractère lubrifiant par adsorption de tensioactifs sur des particules lubrifiantes telles que des particules de MoS₂, BN et
20 de cire de polyoléfine mentionnées ci-dessus, le procédé suivant a été adopté : tout d'abord, des solutions aqueuses des tensioactifs ont été préparées et, après addition des particules lubrifiantes, les solutions ont été soumises à une maturation sous agitation. Ensuite, les solutions ont été mélangées avec la solution de chromatation pour obtenir les concentrations nécessaires.

25 Les particules lubrifiantes A-F ont été traitées dans un broyeur à boulets pour ajuster leur taille à la valeur indiquée dans les tableaux 1 et 2.

Immédiatement après le mélange avec les particules lubrifiantes ou avec les particules à caractère lubrifiant, la solution de chromatation préparée a été appliquée aux trois types de feuilles d'acier (SPCC, SECC et SGCC) avec un
30 dispositif d'application à barre puis elle a été séchée à 150°C. Les caractéristiques des films de chromate ainsi formés sont présentées dans le tableau 1.

Dans un autre essai, la solution de chromatation préparée a été stockée sous agitation pendant une semaine puis appliquée aux feuilles d'acier ou aux
35 feuilles d'alliage d'aluminium avec un dispositif d'application à barre après quoi elle a été séchée à 150°C. Les caractéristiques des films de chromate ainsi formés sont présentées dans le tableau 2. Ces films de chromate avaient un dépôt de Cr de

50 mg/m² de surface en termes de Cr métallique et le rapport pondéral SiO₂/Cr était égal à 3,0.

Aptitude au formage à la presse

5 L'évaluation de l'aptitude au formage à la presse a été faite sur la base des critères suivants :

dans le cas de feuilles d'acier et de feuilles d'acier plaqué, on a vérifié si des ébauches d'un diamètre de 73 mm pouvaient être étirées avec succès dans un essai d'étirage à cylindre (diamètre 33 mm) sans application d'une huile lubrifiante et on a mesuré la quantité de poudre produite.

10 Le système de notation suivant a été appliqué :

X : non étirable ;

Δ : étirable mais la quantité de poudre formée sur la paroi latérale était supérieure à 0,5 g/m² ;

15 O : étirable mais la quantité de poudre formée sur la paroi latérale était supérieure à 0,1 g/m² mais pas supérieure à 0,5 g/m² ;

⊙ : étirable et la quantité de poudre formée sur la paroi latérale n'était pas supérieure à 0,1 g/m².

20 Dans le cas des feuilles d'aluminium et des feuilles d'alliage d'aluminium, on a vérifié si des ébauches d'un diamètre de 66 mm pouvaient être étirées avec succès dans un essai d'étirage à cylindre (diamètre 33 mm) sans application d'une huile lubrifiante et on a mesuré la quantité de poudre formée.

On a utilisé le même système de notation que ci-dessus.

Conductivité électrique

25 Pour l'évaluation de la conductivité, des mesures de résistivité superficielle ont été faites avec un appareil d'essai LORESTA MCP qui est une marque déposée pour un appareil de mesure de résistivité superficielle produit par Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Dix mesures ont été faites et la moyenne de ces mesures a été utilisée comme indice d'évaluation.

On a utilisé le système de notation suivant :

30 ⊙ : moins de 0,1 Ω ;

O : 0,1 Ω ou plus mais moins de 0,5 Ω ;

Δ : 0,5 Ω ou plus mais moins de 2 Ω ;

X : 2 Ω ou plus.

Résistance à la corrosion

Pour vérifier la résistance à la corrosion, les échantillons ont été soumis à un essai au brouillard salin (norme japonaise JIS Z 2371). Les échantillons qui subissaient 5 % de formation de rouille en moins de 100 h ont été notés X et ceux qui subissaient 5 % de formation de rouille après 100 h seulement ont été notés O.

Proportions des constituants lubrifiants

Les proportions des constituants lubrifiants dans les particules à caractère lubrifiant ont été déterminées en termes de proportion pondérale des particules lubrifiantes ajoutées dans la teneur en solides, mesurée après adsorption des tensioactifs.

Pour déterminer le rendement en surface des particules lubrifiantes ou des particules à caractère lubrifiant appliquées sur la surface de la feuille métallique, un examen de la surface a été fait au microscope électronique à balayage (x1000) et la moyenne de 20 domaines visuels choisis au hasard a été calculée.

Les résultats des différentes évaluations réalisées sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

Comme on peut le voir d'après ces tableaux, les échantillons préparés selon la présente invention présentaient tous une aptitude au formage à la presse (pouvoir lubrifiant), une conductivité électrique et une résistance à la corrosion satisfaisantes.

Au contraire, d'après le tableau 1 qui montre les résultats obtenus par application de la solution de chromatisation juste après la préparation du bain, les échantillons n° 1 et 28 ne présentaient pas de résistance à la corrosion et d'aptitude au formage satisfaisantes par suite d'un dépôt de chromate insuffisant tandis que les échantillons 2 et 29, qui présentaient des dépôts de chromate excessifs, voyaient leur couche de chromate se rompre au cours du formage, ce qui indique une faible aptitude au formage, et présentaient en même temps une médiocre conductivité électrique.

Les échantillons n° 3 et 20 ne présentaient pas une résistance à la corrosion satisfaisante par suite d'une addition insuffisante de silice.

Les échantillons n° 4 et 21 ne présentaient pas une conductivité électrique satisfaisante par suite d'une teneur excessive en silice.

Les échantillons n° 5 et 22 ne présentaient pas une aptitude satisfaisante au formage à la presse par suite d'une addition insuffisante de particules lubrifiantes.

5 Les échantillons n° 6 et 23 présentaient une médiocre conductivité électrique du fait de l'excès de particules lubrifiantes.

Après stockage de la solution de chromatation pendant 7 j (selon le tableau 2 qui montre les résultats obtenus par application de la solution de chromatation 7 j après la préparation du bain), les échantillons n° 34 et 56, dépourvus de tensioactifs, étaient incapables d'empêcher l'agglomération des
10 particules lubrifiantes si bien que ces particules n'ont pas pénétré dans le film de chromate ce qui a conduit à une médiocre aptitude au formage.

Les échantillons n° 35 et 57 contenaient des quantités de tensioactifs non ioniques qui étaient insuffisantes pour empêcher les particules à caractère lubrifiant de s'agglomérer si bien que ces particules n'ont pas pénétré dans le film
15 de chromate ce qui a entraîné une médiocre aptitude au formage.

Les échantillons n° 36, 37, 38, 48 et 58 qui étaient munis de couches à effet tensioactif ionique n'ont pas pu empêcher les particules à caractère lubrifiant de s'agglomérer de sorte que ces particules n'ont pas pénétré dans le film de chromate ce qui a entraîné une médiocre aptitude au formage.

20 Les échantillons n° 39, 40, 49 et 50 présentaient eux aussi une faible aptitude au formage due à un excès de couche à effet tensioactif et à une trop faible quantité de particules lubrifiantes.

Tableau 1-1 (Solution de chromatation appliquée juste après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Dépôt de Cr ₂ (mg/m ²) | SiO ₂ /Cr (rapport pondéral) | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules lubrifiantes | Particules lubrifiantes /Cr* | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------------|-------------------------|---|---|---------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| 1 | Exemple comp. | SECC | 6 | 2,0 | A | 8 µm | 20 | 5 | X | ⊙ | X | Quantité de chromate insuffisante |
| 2 | Exemple comp. | SECC | 220 | 2,0 | A | 7 µm | 20 | 80 | X | X | ○ | Quantité de chromate excessive |
| 3 | Exemple comp. | SECC | 50 | 0,07 | A | 8 µm | 20 | 30 | ○ | ○ | X | Quantité de silice insuffisante |
| 4 | Exemple comp. | SECC | 51 | 6,5 | A | 7 µm | 20 | 30 | ○ | X | ○ | Quantité de silice excessive |
| 5 | Exemple comp. | SECC | 53 | 2,0 | A | 6 µm | 0,08 | <1 | X | ⊙ | ○ | Quantité de particules lubrifiantes insuffisante |
| 6 | Exemple comp. | SECC | 21 | 2,0 | A | 7 µm | 120 | 40 | ○ | X | ○ | Quantité de particules lubrifiantes excessive |
| 7 | Exemple | SECC | 12 | 2,0 | B | 4 µm | 100 | 32 | ○ | ○ | ○ | |
| 8 | Exemple | SECC | 20 | 0,1 | B | 6 µm | 50 | 30 | ○ | ○ | ○ | |
| 9 | Exemple | SECC | 54 | 0,5 | C | 8 µm | 10 | 15 | ○ | ○ | ○ | |
| 10 | Exemple | SECC | 106 | 1,0 | D | 7 µm | 1,0 | 5 | ○ | ⊙ | ○ | |

*: Rapport pondéral

Tableau 1-2 (Solution de chromatation appliquée juste après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier. | Dépôt de Cr ₂ (mg/m ²) | SiO ₂ /Cr (rapport pondéral) | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules lubrifiantes | Particules lubrifiantes /Cr* | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------------|--------------------------|---|---|---------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 11 | Exemple | SECC | 194 | 2,0 | E | 7 µm | 1 | 8. | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 12 | Exemple | SECC | 55 | 3,0 | F | 8 µm | 10 | 20 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 13 | Exemple | SECC | 56 | 6,0 | A+B | 7 µm | 10 | 20 | ○ | ○ | ○ | |
| 14 | Exemple | SECC | 54 | 1,0 | A+C | 8 µm | 5 | 10 | ○ | ⊙ | ○ | |
| 15 | Exemple | SECC | 50 | 1,0 | A+D | 8 µm | 5 | 10 | ○ | ⊙ | ○ | |
| 16 | Exemple | SECC | 54 | 1,0 | A+E | 6 µm | 5 | 10 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 17 | Exemple | SECC | 52 | 2,0 | A+F | 8 µm | 1 | 2 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 18 | Exemple | SECC | 51 | 2,0 | A+B+E | 7 µm | 1 | 2 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 19 | Exemple | SECC | 50 | 2,0 | A+B+F | 6 µm | 1 | 2 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 20 | Exemple comp. | SGCC | 31 | 0,06 | A | 4 µm | 20 | 25 | ○ | ○ | X | Quantité de silice insuffisante |

*: rapport pondéral

Tableau 1-3 (Solution de chromatation appliquée juste après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Dépôt de Cr ₂ (mg/m ²) | SiO ₂ /Cr (rapport pondéral) | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules lubrifiantes | Particules lubrifiantes /Cr* | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------------|-------------------------|---|---|---------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| 21 | Exemple comp. | SGCC | 30 | 6,3 | A | 5 µm | 20 | 25 | ○ | X | ○ | Quantité de silice excessive |
| 22 | Exemple comp. | SGCC | 40 | 2,0 | E | 2 µm | 0,08 | <1 | X | ⊙ | ○ | Quantité de particules lubrifiantes insuffisante |
| 23 | Exemple comp. | SGCC | 32 | 2,0 | E | 0,9 µm | 110 | 70 | ⊙ | X | ○ | Quantité de particules lubrifiantes excessive |
| 24 | Exemple | SGCC | 42 | 2,0 | B | 6 µm | 10 | 16 | ○ | ○ | ○ | |
| 25 | Exemple | SGCC | 45 | 2,0 | F | 8 µm | 10 | 17 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 26 | Exemple | SGCC | 40 | 2,0 | E | 1 µm | 10 | 15 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 27 | Exemple | SGCC | 40 | 2,0 | C | 7 µm | 10 | 15 | ○ | ○ | ○ | |
| 28 | Exemple comp. | SPCC | 7 | 1,5 | E | 7 µm | 10 | 3 | X | ⊙ | X | Quantité de chromate insuffisante |
| 29 | Exemple comp. | SPCC | 213 | 1,5 | E | 1 µm | 5 | 48 | X | X | ○ | Quantité de chromate excessive |
| 30 | Exemple | SPCC | 63 | 1,5 | E | 1 µm | 5 | 13 | ⊙ | ⊙ | ○ | |

*: rapport pondéral

Tableau 1-4 (Solution de chromatation appliquée juste après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Dépôt de Cr ₂ (mg/m ²) | SiO ₂ /Cr (rapport pondéral) | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules lubrifiantes | Particules lubrifiantes /Cr* | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------|-------------------------|---|---|---------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| 31 | Exemple | SPCC | 60 | 1,5 | A+E | 6 µm | 5 | 14 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 32 | Exemple | SPCC | 61 | 1,5 | A+E | 5 µm | 5 | 15 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 33 | Exemple | SPCC | 64 | 1,5 | A+E | 6 µm | 5 | 13 | ⊙ | ⊙ | ○ | |

Tableau 2-1 (Solution de chromatation appliquée 7 jours après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules à caractère lubrifiant | Particules lubrifiantes /Cr* | Type de couche superficielle | Proportion de constituant lubrifiant (%)** | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------------|-------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|--|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| 34 | Exemple comp. | SECC | E | 6 µm | 0,02 | aucune | 100 | <1 | X | ⊙ | ○ | Pas de tensioactif |
| 35 | Exemple comp. | SECC | E | 6 µm | 0,08 | W | 99,2 | <1 | X | ⊙ | ○ | Quantité de tensioactif insuffisante |
| 36 | Exemple comp. | SECC | E | 6 µm | 0,04 | V | 80 | <1 | X | ⊙ | ○ | Tensioactif anionique |
| 37 | Exemple comp. | SECC | E | 6 µm | 0,04 | Z | 82 | <1 | X | ⊙ | ○ | Tensioactif cationique |
| 38 | Exemple comp. | SECC | C | 3 µm | 0,04 | Q | 82 | <1 | X | ⊙ | ○ | Emulsion anionique |
| 39 | Exemple comp. | SECC | E | 6 µm | 2 | W | 20 | 4 | X | ⊙ | ○ | Quantité de tensioactif excessive |
| 40 | Exemple comp. | SECC | a | 3 µm | 0,04 | a | 29 | <1 | X | ⊙ | ○ | Quantité de particules lubrifiantes insuffisante |
| 41 | Exemple | SECC | A+E | 8 µm | 2 | W | 82 | 4 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 42 | Exemple | SECC | B | 7 µm | 1 | W | 85 | 2 | ○ | ⊙ | ○ | |
| 43 | Exemple | SECC | C | 8 µm | 2 | X | 82 | 4 | ○ | ⊙ | ○ | |

*: rapport pondéral

** : proportion (% en poids) de particules lubrifiantes dans les particules à caractère lubrifiant

Tableau 2-2 (Solution de chromatation appliquée 7 jours après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules à caractère lubrifiant | Particules lubrifiantes/ Cr* | Type de couche superficielle | Proportion de constituant lubrifiant (%)** | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------------|-------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|------------------------------|--|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| 44 | Exemple | SECC | D | 7 µm | 1 | Y | 85 | 2 | ○ | ⊙ | ○ | |
| 45 | Exemple | SECC | E | 7 µm | 1 | W | 98 | 2 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 46 | Exemple | SECC | F | 1 µm | 1 | W | 30 | 3 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 47 | Exemple | SECC | b | 2 µm | 1,5 | b | 86 | 4 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 48 | Exemple comp. | SGCC | c | 3 µm | <u>0,04</u> | c | 82 | <1 | X | ⊙ | ○ | Emulsion anionique |
| 49 | Exemple comp. | SGCC | E | 6 µm | 2 | W | <u>20</u> | 4 | X | ⊙ | ○ | Quantité de tensioactif excessive |
| 50 | Exemple comp. | SGCC | a | 3 µm | <u>0,04</u> | a | <u>29</u> | <1 | X | ⊙ | ○ | Quantité de particules lubrifiantes insuffisante |
| 51 | Exemple | SGCC | A+E | 8 µm | 2 | W | 82 | 4 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 52 | Exemple | SGCC | B | 7 µm | 5 | W | 85 | 9 | ○ | ⊙ | ○ | |

*: rapport pondéral

***: proportion (% en poids) de particules lubrifiantes dans les particules à caractère lubrifiant

Tableau 2-3 (Solution de chromatation appliquée 7 jours après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules à caractère lubrifiant | Particules lubrifiantes/ Cr* | Type de couche superficielle | Proportion de constituant lubrifiant (%)** | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------------|-------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|--|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 53 | Exemple | SGCC | C | 8 µm | 1 | W | 82 | 2 | ○ | ⊙ | ○ | |
| 54 | Exemple | SGCC | F | 1 µm | 100 | W | 30 | 48 | ⊙ | ○ | ○ | |
| 55 | Exemple | SGCC | b | 2 µm | 0,1 | b+W | 80 | <1 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 56 | Exemple comp. | SPCC | E | 6 µm | 0,03 | aucune | 100 | <1 | X | ⊙ | ○ | Pas de tensioactif |
| 57 | Exemple comp. | SPCC | E | 6 µm | 0,04 | W | 99,5 | <1 | X | ⊙ | C | Quantité de tensioactif insuffisante |
| 58 | Exemple comp. | SPCC | E | 6 µm | 0,03 | V | 82 | <1 | X | ⊙ | ○ | Tensioactif anionique |
| 59 | Exemple | SPCC | D | 7 µm | 3 | W | 85 | 7 | ○ | ⊙ | ○ | |
| 60 | Exemple | SPCC | E | 7 µm | 2 | W | 80 | 5 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 61 | Exemple | SPCC | F | 1 µm | 10 | W | 60 | 20 | ⊙ | ○ | ○ | |
| 62 | Exemple | SPCC | b | 2 µm | 5 | b+W | 80 | 15 | ⊙ | ⊙ | ○ | |

*: rapport pondéral

**: proportion (%) en poids) de particules lubrifiantes dans les particules à caractère lubrifiant

Tableau 2-4 (Solution de chromatation appliquée 7 jours après la préparation du bain)

| N° | Essai | Type de feuille d'acier | Type de particules lubrifiantes | Taille moyenne des particules à caractère lubrifiant | Particules lubrifiantes/Cr* | Type de couche superficielle | Proportion de constituant lubrifiant (%)** | Rendement en surface (%) | Aptitude au formage à la presse | Conductivité électrique | Résistance à la corrosion | Remarques |
|----|---------|---|---------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| 63 | Exemple | Feuille d'acier revêtue à chaud de Al-Zn 55 % | b | 2 µm | 1 | b | 86 | 2 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 64 | Exemple | Feuille d'acier revêtue à chaud de Al-Zn 55 % | F | 1 µm | 2 | W | 60 | 5 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 65 | Exemple | Feuille d'alliage d'aluminium A5182 | | 2 µm | 0,5 | b | 86 | 1 | ⊙ | ⊙ | ○ | |
| 66 | Exemple | Feuille d'alliage d'aluminium A5182 | D | 7 µm | 1,2 | W | 85 | 3 | ⊙ | ⊙ | ○ | |

* : rapport pondéral

** : proportion (% en poids) de particules lubrifiantes dans les particules à caractère lubrifiant

Selon la présente invention, un ou plusieurs types de particules lubrifiantes sont choisis parmi les particules de graphite, de MoS₂, de BN, de stéarate de calcium et d'une substance lubrifiante organique, un ou plusieurs types de ces particules lubrifiantes, traitées avec des tensioactifs non ioniques, sont
5 ajoutés en quantités appropriées à un film de chromate contenant SiO₂ et recouvrant des substrats métalliques ce qui permet la production de feuilles métalliques qui peuvent être formées à la presse sans être revêtues d'huile lubrifiante, qui ont une résistance à la corrosion élevée et une résistivité superficielle qui ne dépasse pas 0,5 Ω.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Feuille métallique chromatée présentant une résistance à la corrosion élevée et un pouvoir lubrifiant et une conductivité électrique améliorés, et comportant une couche de chromate sur au moins une surface d'un substrat métallique ou d'un substrat métallique plaqué, caractérisée en ce que la couche de chromate a un dépôt de chrome de 10 à 200 mg/m² de surface en termes de chrome métallique et contient de la silice en une quantité de 0,1 à 6,0 en termes de rapport pondéral de SiO₂ à Cr ainsi qu'au moins un type de particules lubrifiantes choisi dans le groupe formé par les particules de graphite, de MoS₂, de BN, de stéarate de calcium et d'une substance lubrifiante organique en une quantité de 0,1 à 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr, le rendement en surface desdites particules lubrifiantes sur la surface du substrat métallique n'étant pas supérieur à 50%.

2.- Feuille métallique chromatée selon la revendication 1, caractérisée en ce que la substance lubrifiante organique est constituée d'au moins un type de particules lubrifiantes choisi dans le groupe formé par les cires naturelles, les cires de polyoléfines, les cires de polyoléfines modifiées et les fluorocarbones.

3.- Feuille métallique chromatée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite couche de chromate est telle que le chrome qu'elle contient est principalement constitué par du chrome trivalent et le chrome qui est insoluble dans une solution alcaline aqueuse est présent en une quantité d'au moins 70% en poids de la teneur totale en Cr.

4.- Feuille métallique chromatée selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la taille moyenne desdites particules lubrifiantes n'est pas supérieure à 20 μm.

5.- Feuille métallique chromatée selon l'une

quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le substrat métallique est une feuille d'acier.

6.- Feuille métallique chromatée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que
5 le substrat métallique plaqué est une feuille d'acier galvanisé par électrolyse ou une feuille d'acier galvanisé à chaud.

7.- Feuille métallique chromatée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que
10 le substrat métallique plaqué est une feuille d'acier à placage d'aluminium ou d'alliage d'aluminium.

8.- Feuille métallique chromatée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le substrat métallique est une feuille d'aluminium ou une
15 feuille d'alliage d'aluminium.

9.- Feuille métallique chromatée qui présente une résistance à la corrosion élevée et un pouvoir lubrifiant et une conductivité électrique améliorés et qui comporte une couche de chromate sur au moins une surface d'un substrat
20 métallique ou d'un substrat métallique plaqué, caractérisée en ce que la couche de chromate a un dépôt de chrome de 10 à 200 mg/m² de surface en termes de chrome métallique et contient de la silice en une quantité de 0,1 à 6,0 en termes de rapport pondéral de SiO₂ à Cr ainsi que des particules à
25 caractère lubrifiant dans lesquelles une couche superficielle à effet tensioactif non ionique recouvre au moins un type de particules lubrifiantes choisi dans le groupe formé par les particules de graphite, de MoS₂, de BN, de stéarate de calcium et d'une substance lubrifiante
30 organique en une quantité de 0,1 à 100 en termes de rapport pondéral des particules lubrifiantes à Cr, 1 à 70% en poids desdites particules à caractère lubrifiant étant constitués par la couche superficielle à effet tensioactif non ionique, le rendement en surface des particules à caractère
35 lubrifiant sur la surface du substrat métallique n'étant pas supérieur à 50%.

10.- Feuille métallique chromatée selon la revendication 9, caractérisée en ce que la substance lubrifiante organique est constituée d'au moins un type de particules lubrifiantes choisi dans le groupe formé par les
5 particules de cires naturelles, de cires de polyoléfines, de cires de polyoléfines modifiées et de fluorocarbonés.

11.- Feuille métallique chromatée selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que ladite couche de chromate est telle que le chrome qu'elle contient est
10 principalement constitué par du chrome trivalent et que le chrome qui est insoluble dans une solution alcaline aqueuse est présent en une quantité d'au moins 70% en poids de la quantité totale de Cr.

12.- Feuille métallique chromatée selon l'une
15 quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que la taille moyenne desdites particules à caractère lubrifiant n'est pas supérieure à 20 μm .

13.- Feuille métallique chromatée selon l'une
20 quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que le substrat métallique est une feuille d'acier.

14.- Feuille métallique chromatée selon l'une
25 quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que le substrat métallique plaqué est une feuille d'acier galvanisé par électrolyse ou une feuille d'acier galvanisé à chaud.

15.- Feuille métallique chromatée selon l'une
quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que le substrat métallique plaqué est une feuille d'acier à placage d'aluminium ou d'alliage d'aluminium.

30 16.- Feuille métallique chromatée selon l'une
quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que le substrat métallique est une feuille d'aluminium ou une feuille d'alliage d'aluminium.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4986
BE 9400099

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 192 (C-0711) ,19 Avril 1990 & JP-A-02 034792 (KAWASAKI STEEL CORP) 5 Février 1990, * abrégé * | 1-3, 6, 9-11, 14 | C23C22/30 C23C22/28 C23C22/74 |
| X | EP-A-0 150 650 (SERMATECH INT INC) 7 Août 1985 * exemple 7 * | 1, 2, 5, 9, 10, 13 | |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011 no. 141 (C-421) ,8 Mai 1987 & JP-A-61 279687 (NISSHIN STEEL CO LTD) 10 Décembre 1986, * abrégé * | 1, 2, 5, 9, 13 | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004 no. 022 (C-074) ,23 Février 1980 & JP-A-54 161549 (NIPPON STEEL CORP) 21 Décembre 1979, * abrégé * | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| | | | C23C |
| | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| | | 17 Novembre 1995 | Torfs, F |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

2

EPO FORM 1503 01.82 (P04C-01)

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

**BO 4986
BE 9400099**

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

17-11-1995

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0150650 | 07-08-85 | US-A- 4617056 | 14-10-86 |
| | | CA-A- 1233956 | 15-03-88 |
| | | DE-A- 3486193 | 09-09-93 |
| | | DE-T- 3486193 | 18-11-93 |
| | | JP-C- 1793226 | 14-10-93 |
| | | JP-B- 4082031 | 25-12-92 |
| | | JP-A- 60211059 | 23-10-85 |
| | | US-A- 4659613 | 21-04-87 |
| | | US-A- 4724172 | 09-02-88 |
| | | US-A- 4917960 | 17-04-90 |
| ----- | | | |