

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 juillet 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/070083 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*C10M 173/00* (2006.01) *C10N 30/12* (2006.01)  
*C10M 173/02* (2006.01) *C10N 40/24* (2006.01)  
*C10N 10/02* (2006.01)

(74) Mandataire : **PLAISANT, Sophie**; ARCELOR France,  
Arcelor Research Intellectual Property, 5, rue Luigi Cheru-  
bini, F-93212 La Plaine Saint Denis Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/002846

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
17 novembre 2005 (17.11.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0413783 23 décembre 2004 (23.12.2004) FR

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**ARCELOR FRANCE** [FR/FR]; Arcelor Research In-  
tellectual Property, 5, rue Luigi Cherubini, F-93212 La  
Plaine Saint Denis Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **KLAM, Christophe** [FR/FR]; 4, rue Berthelot, F-57295 Ste Marie aux Chênes (FR). **SCHWENDIMANN, Christian** [FR/FR]; 7, rue Sturel Paigne, F-57000 Metz (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: PROTECTIVE AND LUBRICATING AQUEOUS COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION AQUEUSE DE PROTECTION ET DE LUBRIFICATION

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous composition comprising: 1 to 10 g/l of a water-soluble salt of heptanoic acid, 1 to 10 g/l of an oxidizing agent, 50 to 800 g/l of at least one C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> fatty acid triglyceride and/or at least one ester derived from condensation of at least one C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aliphatic alcohol including 1 to 4 hydroxy functions, with at least one mono-, di- or tri- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> fatty acid, and the use of said aqueous composition for treating the surface of a steel strip to lubricate and protect same against corrosion.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition aqueuse comprenant : 1 à 10 g/l d'un sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque, 1 à 10 g/l d'un agent oxydant, 50 à 800 g/l d'au moins un triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et/ou au moins un ester dérivant de la condensation d'au moins un alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> comprenant de 1 à 4 fonctions hydroxy, avec au moins un mono- di- ou tri-acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, et l'utilisation de cette composition aqueuse pour traiter la surface d'une bande en acier en vue de la lubrifier et de la protéger contre la corrosion.

WO 2006/070083 A1

### Composition aqueuse de protection et de lubrification

L'invention concerne une composition aqueuse et l'utilisation de cette composition pour traiter la surface d'une bande ou d'une tôle en acier sur au moins une de ses faces, en vue d'améliorer la protection contre la corrosion et la lubrification de la bande ou de la tôle ainsi traitée.

Le traitement des surfaces métalliques en vue de leur conférer de meilleures propriétés tribologiques et une meilleure résistance contre la corrosion est une préoccupation constante des producteurs. Dans cet objectif, il a déjà été développé de nombreuses formulations de traitement correspondantes.

Habituellement, après l'étape de laminage, une bande d'acier est généralement soumise à un recuit de recristallisation puis à un écrouissage.

L'écrouissage améliore les caractéristiques mécaniques et la planéité de la bande, et imprime à sa surface une rugosité prédéterminée. Il est adapté en fonction des transformations ultérieures que subit la bande, comme par exemple la mise en forme, la mise en peinture ou l'émaillage.

L'écrouissage est classiquement réalisé en continu par passage et écrasement modéré de la bande entre deux cylindres d'écrouissage.

Pour permettre l'écrouissage, on asperge la bande par un fluide d'écrouissage en pulvérisant ce fluide sur les deux faces de la bande au niveau de l'emprise de la bande entre les deux cylindres.

Les fluides d'écrouissage sont habituellement aqueux et risquent de corroder la bande d'acier. On leur ajoute donc des inhibiteurs de corrosion qui protègent l'acier vis-à-vis des traces d'eau qui peuvent subsister entre les spires d'une bande bobinée.

Or, les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le domaine de l'écrouissage sont couramment à base de nitrites ou d'amines, ce qui génère des effluents d'écrouissage particulièrement difficiles et coûteux à traiter (utilisation de traitement de floculation par exemple).

En outre, en cas de stockage prolongé de la bande, il devient nécessaire de la protéger également contre la corrosion atmosphérique. En effet, la résistance contre la corrosion atmosphérique d'une bande en acier

traitée par les fluides d'écrouissage conventionnels est très insuffisante en cas de stockage supérieur à quelques semaines. C'est pourquoi généralement, après avoir essoré ou séché la bande écrouie, on dépose à la surface de la bande une couche de 1 à 3 g/m<sup>2</sup> d'une composition à base d'huile minérale et d'additifs. Le rôle de ce film d'huile est double. Il permet non seulement d'assurer une protection efficace de la bande contre la corrosion atmosphérique pendant une longue période de stockage dans des environnements qui peuvent être très oxydants, mais aussi de faciliter la mise en forme ultérieure de la bande par exemple par emboutissage.

10 Cependant, l'huilage des bandes présente divers inconvénients :

- Les huiles minérales de part leur toxicité et leur faible biodégradabilité ne répondent plus aux nouveaux critères imposés par les réglementations environnementales.
- L'application d'une couche d'huile de protection et de lubrification sur la surface métallique constitue une étape supplémentaire onéreuse dans la phase de mise en œuvre de la surface.
- Avant d'émailler ou de mettre en peinture la bande, il est indispensable de retirer le film d'huile dans des bains de dégraissage plus ou moins alcalins. Il faut ensuite traiter les effluents générés par le dégraissage de manière à respecter les normes de rejets admissibles en vigueur.
- Lorsque la bande huilée est bobinée, l'huile a tendance à s'échapper de l'espace inter-spire à cause de la pression qu'exercent les spires entre elles. L'huile s'écoule alors sur le sol des ateliers et les pollue, d'où la nécessité de nettoyer les sols et de prévoir des systèmes de récupération de l'huile.

La présente invention a donc pour but de surmonter les inconvénients de l'art antérieur, et de proposer une composition aqueuse non toxique dont les effluents sont faciles à traiter, et qui, lorsqu'elle est appliquée en film mince à la surface d'une bande en acier, présente un aspect sec qui permet de peindre ou d'émailler directement la bande sans qu'il soit nécessaire de la dégraisser au préalable, tout en conférant à la bande à la fois une bonne

lubrification, et une bonne résistance contre la corrosion humide et la corrosion atmosphérique.

A cet effet, l'invention a pour objet une composition aqueuse comprenant :

- 5
- 1 à 10 g/l d'un sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque,
  - 1 à 10 g/l d'un agent oxydant,
  - 50 à 800 g/l d'au moins un triglycéride d'acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> et/ou au moins un ester dérivant de la condensation d'au moins un alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> comprenant de 1 à 4 fonctions hydroxy, avec
  - 10 au moins un mono- di- ou tri- acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, et
  - éventuellement un agent tensioactif non ionique.

L'invention a également pour objet l'utilisation de cette composition aqueuse pour traiter la surface d'une bande ou d'une tôle en acier sur au moins une de ses faces, en vue d'améliorer la protection contre la corrosion et

15 la lubrification de la bande ou de la tôle ainsi traitée.

L'invention a également pour objet un procédé d'érouissage ou de mise en forme d'une bande ou d'une tôle en acier comprenant les étapes consistant à :

- 20
- appliquer sur au moins une face de cette bande ou tôle ladite composition aqueuse, puis
  - procéder à l'érouissage ou à la mise en forme proprement dit(e).

L'invention a enfin pour objet un procédé d'émaillage ou de mise en peinture d'une bande ou d'une tôle en acier comprenant les étapes consistant à :

- 25
- appliquer sur au moins une face de cette bande ou tôle ladite composition aqueuse, puis
  - procéder à l'émaillage ou à la mise en peinture proprement dite sans qu'il soit nécessaire de dégraisser la bande ou la tôle avant émaillage ou mise en peinture.

30

Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux au cours de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence à la figure unique.

La figure unique présente des courbes représentant la variation de la force maximale d'emboutissage  $F_{max}$  (exprimée en kN) en fonction de la force d'un serre-flan (exprimé en kN).

La composition aqueuse selon l'invention comprend 1 à 10 g/l d'un sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque, 1 à 10 g/l d'un agent oxydant et 50 à 800 g/l d'au moins un triglycéride d'acide gras en  $C_6-C_{18}$  et/ou au moins un ester dérivant de la condensation d'au moins un alcool aliphatique en  $C_1-C_{10}$  comprenant de 1 à 4 fonctions hydroxy, avec au moins un mono- di- ou tri-acide gras en  $C_8-C_{22}$ .

Le choix des composés repose sur leur synergie respective dans la composition. En effet, le sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque est un inhibiteur de la corrosion humide, et dans une moindre mesure, de la corrosion atmosphérique du fer, et agit en synergie avec le triglycéride d'acide gras et/ou l'ester en ce qui concerne la lubrification et la résistance contre la corrosion atmosphérique. Cette synergie en ce qui concerne la corrosion atmosphérique est encore renforcée par la présence de l'oxydant.

En outre, vu la faible concentration du sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque et de l'oxydant, les effluents de la composition sont faciles à traiter. Le traitement des effluents est encore facilité du fait du caractère biodégradable des sels de l'acide heptanoïque.

Les inventeurs ont mis en évidence qu'en dessous de 1 g/l de sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque, les tôles traitées par la composition ne présentent pas une résistance contre la corrosion humidotherme suffisante, puisque de la rouille rouge apparaît après seulement 1 cycle. En revanche, au-delà de 10 g/l, l'amélioration de la résistance contre la corrosion humidotherme n'est pas sensible et le retraitement des effluents sera plus important.

En dessous de 1 g/l d'agent oxydant, la quantité de sel hydrosoluble d'acide heptanoïque à introduire dans la composition pour que celle-ci protège une bande en acier contre la corrosion de manière efficace, sera supérieure à 10 g/l et le retraitement des effluents en sera alourdi. Au-delà de 10 g/l, l'addition de l'oxydant n'apporte plus d'effets notables supplémentaires, et le retraitement des effluents en sera également alourdi.

La concentration en triglycéride d'acide gras et/ou en ester est choisie de manière à ce que lorsque la composition selon l'invention est appliquée en film mince sur une bande en acier, c'est à dire pour des grammages mesurés après séchage de 0,1 à 1 g/m<sup>2</sup>, elle lui confère à la fois une bonne lubrification et un aspect sec, et améliore en outre sa résistance contre la corrosion atmosphérique. Ainsi, au-delà de 800 g/l, les performances de la composition en terme de lubrification sont excellentes, mais la bande présente un aspect de surface gras qui n'est pas acceptable. En dessous de 50 g/l, la bande présente un aspect de surface sec, mais les propriétés de lubrification de la composition seront faibles.

La composition aqueuse comprend de préférence entre 2 et 6 g/l de sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque, entre 5 et 7 g/l d'agent oxydant et entre 80 et 500 g/l de triglycéride d'acide gras et/ou d'ester.

De préférence, la composition aqueuse comprend en outre un agent tensioactif de type non ionique. Cet agent tensioactif permet d'améliorer d'une part l'émulsion du triglycéride d'acide gras et/ou de l'ester et, d'autre part, l'étalement de la composition sur la bande en acier de manière homogène pour obtenir un film mince de protection d'épaisseur constante. En outre, il facilite le dégraissage de la composition appliquée en film mince sur la surface de la bande, car un lavage à l'eau chaude de la surface de la bande suffit pour retirer complètement le film.

Lorsque la composition comprend un agent tensioactif, sa teneur est inférieure ou égale à 15% en poids de l'au moins un triglycéride et/ou de l'au moins un ester. En effet, au-delà de 15% de tensioactif, il n'y a plus d'effet notable supplémentaire du tensioactif et les effluents de la solution seront plus difficiles à traiter.

Le sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque peut être choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels alcalino-terreux. On choisit de préférence un sel de métal alcalin de l'acide heptanoïque et plus préférentiellement l'heptanoate de sodium.

L'agent oxydant est de préférence choisi parmi les nitrites ou les perborates, et plus préférentiellement le nitrite de sodium. Les effluents de la composition aqueuse selon l'invention sont plus faciles à traiter que les

effluents des solutions de l'art antérieur à base de nitrites. En effet, selon l'invention, la concentration en nitrites dans les effluents reste en deçà du seuil admissible et ils peuvent être éliminés sans traitement particulier.

Le triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> peut être choisi parmi les  
5 triglycérides d'acide oléique, d'acide ricinoléique, d'acide sébacique, d'acide laurique, d'acide myristique, d'acide palmitique et d'acide stéarique.

Ce triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> peut être une huile végétale naturelle choisie parmi l'huile de coprah, l'huile de carthame, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de palme, l'huile d'olive, seules ou un  
10 de leurs mélanges.

Il peut également être une huile synthétique obtenue par la réaction d'une mole de glycérol avec trois moles d'acide gras ou d'un mélange d'acides gras. L'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> dont dérive l'huile synthétique peut être choisi  
15 parmi l'acide sébacique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique.

L'alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> dont dérive l'ester, comprend de 1 à 4 fonctions hydroxy, et peut être choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylhexanol, et le pentaérythritol.

Le mono- di- tri- acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> dont dérive l'ester, peut être  
20 choisi parmi l'acide sébacique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique.

Selon un mode préféré de l'invention, l'ester est le sébaçate de dioctyle (DOS).

La composition aqueuse selon l'invention est appliquée sur au moins  
25 une des faces d'une bande ou d'une tôle en acier avec un grammage, mesuré après séchage de la composition aqueuse, compris entre 0,1 à 1 g/m<sup>2</sup> par face, et de préférence entre 0,3 et 0,8 g/m<sup>2</sup>. Ce grammage est suffisant pour conférer à la bande ou à la tôle en acier traitée, à la fois une bonne lubrification facilitant l'érouissage de la bande ou de la tôle ou sa mise en  
30 forme ultérieure, par exemple emboutissage, et une bonne protection tant en corrosion humide qu'en corrosion atmosphérique, sans huilage complémentaire.

Les inventeurs ont mis en évidence que les surfaces en aciers traitées par la composition aqueuse selon l'invention permettait de lubrifier cette surface de manière aussi efficace, voir plus efficace qu'avec l'huilage conventionnel.

5 En outre, alors que les surfaces en acier revêtues par une huile minérale conventionnelle pour la protection contre la corrosion présentent un aspect huileux, les surfaces en acier revêtues par un film mince d'un grammage, mesuré après séchage, compris entre 0,1 et 1 g/m<sup>2</sup> de la composition selon l'invention présentent un aspect sec. Cet aspect sec est  
10 particulièrement intéressant en terme de propreté au niveau des ateliers où sont manipulés et/ou mises en forme les bandes ou tôles ainsi traitées.

La composition aqueuse peut être appliquée par aspersion, par pulvérisation, par trempé, par enduction ou par centrifugation. L'application peut être réalisée aussi bien sur une bande ou une tôle en acier à température  
15 ambiante que sur une bande ou une tôle chaude, c'est à dire à une température comprise entre 40 et 80°C.

La bande ou la tôle ainsi traitée est ensuite séchée par un courant d'air chaud porté à une température comprise entre 70 et 180°C.

La bande ou la tôle en acier revêtue par un film mince d'un grammage, mesuré après séchage, compris entre 0,1 et 1 g/m<sup>2</sup> de la composition selon  
20 l'invention est apte à être directement peinte ou émaillée sans qu'il soit nécessaire de procéder au dégraissage de la bande ou de la tôle avant mise en peinture ou émaillage. Les inventeurs ont mis en évidence que l'aspect de surface de la couche d'émail ou de peinture, ainsi que l'adhérence de la  
25 couche d'émail ou de peinture sur la bande ou la tôle métallique sont aussi satisfaisants qu'avec les procédés conventionnels d'émaillage ou de mise en peinture.

Néanmoins, dans les cas où un dégraissage préalable de la bande ou de la tôle s'avèrerait nécessaire, cette dernière peut être facilement  
30 dégraissée soit en la plongeant dans un bain d'eau chaude ou un dégraissant alcalin, soit en la pulvérisant avec de l'eau chaude ou un dégraissant alcalin à une température comprise entre 40 et 80°C. En outre les effluents résultant de

ce dégraissage pourront être facilement retraités en utilisant des moyens de retraitement conventionnels.

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre  
5 indicatif, et non limitatif.

Différents tests vont être réalisés sur différentes éprouvettes de tôle en  
acier traitées ou non traitées selon l'invention, afin de caractériser leur aptitude  
à l'emboutissage, leur aptitude à la résistance contre la corrosion  
humidotherme et contre la corrosion « par tâchage », et leur aptitude à  
10 l'émaillage direct.

A cet effet, des éprouvettes de largeur 150 mm, de longueur 200 mm,  
et d'épaisseur 0,8 mm sont découpées dans une tôle d'acier laminée à froid de  
type SOLFER.

Différentes compositions aqueuses sont préparées en ajoutant dans de  
15 l'eau :

**Composition A** (composition selon l'invention) :

- 3 g/l d'heptanoate de sodium (désigné par NaC7),
- 6 g/l de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ),
- 100 g/l de sébaçate de dioctyle (DOS), et
- 20 – un tensioactif AP7 (LUTENSOL de la société KLUTHE) à 9% en poids du DOS.

**Composition B** (composition selon l'invention) :

- 3 g/l d'heptanoate de sodium (désigné par NaC7),
- 6 g/l de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ),
- 25 – 400 g/l de sébaçate de dioctyle (DOS), et
- un tensioactif AP7 (LUTENSOL de la société KLUTHE) à 9% en poids du DOS.

**Composition C** :

- 3 g/l d'heptanoate de sodium (NaC7).

30 **Composition D** :

- 5 g/l d'heptanoate de sodium (NaC7).

**Composition E** :

- 3 g/l d'heptanoate de sodium (désigné par NaC7),

- 100 g/l de sébaçate de dioctyle (DOS).

**Composition F :**

- 5 g/l d'heptanoate de sodium (NaC7),
- 100 g/l de sébaçate de dioctyle (DOS).

5 **Composition G :**

- 100 g/l d'heptanoate de sodium (NaC7),
- 3 g/l de nitrite de sodium
- 300 g/l de DOS,
- 3 g/l de mercaptobenzotriazole (inhibiteur de corrosion).

10

Dans chacun des essais décrits ci-dessous, les compositions A, B, C, D, E, F et G sont appliquées par aspersion à la surface des éprouvettes de manière à obtenir sur chacune des faces de l'éprouvette, après séchage de la composition, un film de la composition avec un grammage de l'ordre de 300 à 15 500 mg/m<sup>2</sup>. En cas de grammage différent, celui-ci sera explicitement précisé.

Les performances de cette composition sont comparées à celles de l'huile référencée Quaker Ferrocoat 6130 de la société QUAKER (noté Q6130, et appliqué avec un grammage de 1,5 g/m<sup>2</sup>).

20

**1- Caractérisation en emboutissage**

Cet essai consiste à réaliser des emboutis complets à partir de flans découpés dans une tôle d'acier revêtue par un film de composition aqueuse selon l'invention ou non. Ainsi, avec un flan initial de diamètre 64 mm, on réalise un godet de diamètre 32 mm et de profondeur 25 mm.

25

Pour évaluer le comportement à l'emboutissage des flans revêtus ou non selon l'invention, on évalue la force maximale d'emboutissage nécessaire à l'emboutissage du godet, pour une force de serrage des serre-flans prédéterminée. On repère cette valeur maximale pour une série de valeurs de force de serrage des serre-flans, de manière à tracer, comme illustré à la 30 figure unique, des courbes représentant la variation de la force maximale d'emboutissage F<sub>max</sub> en fonction de la force du serre-flan. Au-delà d'une force des serre-flan supérieure à 150 kN, la force de serre flan est trop

importante, l'emboutissage des godets est impossible et on assiste à une rupture du flan en cours d'emboutissage.

La figure unique illustre les résultats obtenus :

- 5 – sur les flans traités avec la composition aqueuse A selon l'invention, courbe repérée par le symbole ✕,
- sur les flans traités avec la solution aqueuse G, courbe repérée par le symbole ■,
- 10 – sur les flans traités avec de l'huile Quaker Ferrocoat 6130, courbe repérée par le symbole ◆.

10 D'une façon générale, plus la pente de la tangente (qui est proportionnelle au coefficient de frottement) aux courbes obtenues est basse, plus le comportement à l'emboutissage est bon, car le coefficient de frottement est plus faible.

15 On voit donc que la composition aqueuse selon l'invention améliore sensiblement le comportement à l'emboutissage. La composition aqueuse selon l'invention peut ainsi avantageusement remplacer le double traitement conventionnel que subissent les tôles, à savoir une application d'un fluide d'écaillage en vue d'une protection temporaire contre la corrosion, suivi d'un huilage ultérieur en vue de conférer à la tôle une aptitude à  
20 l'emboutissage tout en renforçant sa protection contre la corrosion.

Les résultats sont repris dans le tableau 1 ci-dessous, et présentent pour chacune des compositions testées la valeur de la force maximale d'emboutissage (exprimée en kN) en fonction de la force du serre-flan.

25

TABLEAU 1

Force du serre-flan (kN)	Force maximale d'emboutissage (kN)		
	Composition A*	Composition G	Q6130
20	36,4	39,7	50,0
40	38,3	41,4	-
80	40,0	43,4	-
120	40,5	44,2	-

\* selon l'invention

## **2- Caractérisation en corrosion**

Les films de composition aqueuse selon l'invention appliqués sur les tôles d'acier garantissent une protection contre la corrosion pendant le laps de  
5 temps compris entre la fabrication des tôles et leur mise en oeuvre par exemple par emboutissage. Deux types de tests ont été réalisés pour évaluer la résistance contre la corrosion des tôles traitées, à savoir des tests de corrosion humidotherme, et de tâchage.

### **10 2.1- Caractérisation en corrosion humidotherme**

La conformité du produit livré sur ce point est vérifiée au travers des résultats d'un test de corrosion humidotherme accéléré.

A cet effet les éprouvettes à tester sont placées dans une enceinte climatique correspondant à la norme DIN 50017, ce qui simule les conditions  
15 de corrosion d'une spire extérieure de bobine de tôle ou d'une tôle découpée en feuille pendant le stockage.

Le détail du cycle (un cycle = 24 heures) en humidotherme est décrit ci-dessous :

- 8 h à 40°C et 95-100% de RH (humidité relative)
- 20 - 16 h à 20°C et 75% de RH.

Les éprouvettes sont suspendues individuellement verticalement.

Le résultat du test s'obtient en relevant le nombre de cycles successifs avant qu'apparaissent les traces de corrosion sur l'éprouvette. Lorsque le nombre de cycles relevé est supérieur à 4, la tenue contre la corrosion  
25 humidotherme est conforme aux attentes.

Le tableau 2 rend compte des performances de la solution de traitement d'écrouissage selon l'invention par rapport à l'huile Quaker Ferrocaot 6130.

- Tôle revêtue par un film de 1,5 g/m<sup>2</sup> d'huile Quaker Ferrocaot 6130 :  
30 Q6130,
- Tôle revêtue par un film de la composition A,

- Tôle revêtue par un film de composition B,
- Tôle revêtue par un film de la composition C, et
- Tôle n'ayant subi aucun traitement de surface : tôle nue

Dans ce tableau, RR signifiant rouille rouge, 0 à 5% de RR signifie que  
 5 0 à 5% de la surface traitée est couverte de rouille rouge, 5 à 25% de RR signifie que 5 à 25% de la surface traitée est couverte de rouille rouge.

TABLEAU 2

	1 cycle	2 cycles	3 cycles	4 cycles
<b>Q6130</b>	pas de RR	pas de RR	pas de RR	pas de RR
<b>Composition A *</b>	pas de RR	pas de RR	0 à 5% de RR	0 à 5% de RR
<b>Composition B*</b>	pas de RR	pas de RR	pas de RR	pas de RR
<b>Composition C</b>	0-5% de RR	>25% de RR		
<b>Tôle nue</b>	5 à 25% de RR	> 25% de RR		

\* selon l'invention

De ces résultats, il ressort que la composition aqueuse selon l'invention  
 10 permet de répondre de manière satisfaisante à la résistance contre la corrosion humidotherme.

## 2.2- Caractérisation en tâchage

Cet exemple a pour but d'illustrer les performances de protection contre  
 15 la corrosion de la composition aqueuse selon l'invention utilisée à titre de solution de traitement d'écaillage par rapport à un fluide d'écaillage conventionnel MA11 de la société CRODA (grammage 1 g/m<sup>2</sup>).

Le test de tâchage est estimé en laboratoire par le test en paquet serré qui permet de recréer le confinement qui existe entre les spires au sein du  
 20 bobine.

A cet effet, on prépare des éprouvettes de tôles d'acier, une série de compositions aqueuses à tester et une série de solutions aqueuses corrosives de sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différentes concentrations.

La procédure du test est la suivante :

- on asperge une face d'une éprouvette de tôle successivement par la composition de traitement à tester et par la solution corrosive,
- on empile ensuite sur cette face une autre éprouvette de tôle, qu'on applique contre la précédente avec une force prédéterminée constante,
- 5 - on maintient l'empilement pendant trois jours,
- après démontage de l'empilement, on sèche les éprouvettes de tôle et on relève visuellement d'éventuelles traces de corrosion sur les parties des faces qui ont été aspergées ;

Le tableau 3 rend compte de l'importance des traces de rouille selon les cotations suivantes :

0 : absence de rouille

++ : entre 20 et 50% de la surface de la tôle touchée par la rouille

+++ : plus de 50% de la surface de la tôle touchée par la rouille

TABLEAU 3

	0g/l de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 g/l de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 g/l de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>MA11</b>	0	0	0
<b>Composition A *</b>	0	0	0
<b>Composition B*</b>	0	0	0
<b>Composition C</b>	0	0	+++
<b>Composition D</b>	0	0	+++
<b>Composition E</b>	0	0	++
<b>Composition F</b>	0	0	++

15 \*selon l'invention

De ces résultats, il ressort que la composition aqueuse selon l'invention permet de répondre de façon satisfaisante à la protection contre le tâchage.

### 20 **3- Emaillage**

Cet essai a pour but de montrer qu'une tôle en acier revêtue d'un film mince de la composition aqueuse selon l'invention est apte à être directement

revêtue d'une couche d'émail présentant une bonne adhésion et un bon aspect de surface, sans qu'il soit nécessaire de procéder à un nettoyage préalable de la tôle.

5 A cet effet, on a appliqué une couche d'émail M12148 de la société PEMCO, à raison de 330 g/m<sup>2</sup>, par enduction sur les éprouvettes de tôle en acier revêtues par un film de la composition A, B ou par un film d'huile Quaker Ferrocoat 6130.

10 On a soumis les éprouvettes revêtues de la couche d'émail à un recuit dans un four tunnel, en les portant à une température de 830°C pendant 3,5 minutes.

Les éprouvettes traitées par la composition aqueuse selon l'invention, après refroidissement présentent un bel aspect de surface, lisse, sans points noirs et sans cratères.

15 En revanche, les éprouvettes traitées avec un film d'huile Quaker Ferrocoat 6130 ou avec un film d'une des compositions conformes à l'invention mais avec un grammage supérieur à 1 g/m<sup>2</sup>, présentent un aspect de surface granuleux, avec de nombreux cratères et des points noirs.

20 Le test d'adhérence de l'émail sur l'acier traité selon l'invention permet d'évaluer de manière visuelle la quantité d'émail solidaire du métal support, après un choc violent réalisé à l'aide d'une bille.

25 Pour cela, une masse de 1,5 kg tombe sur une bille de diamètre 22 mm, posée sur l'éprouvette émaillée à tester, elle-même emprisonnée entre deux mâchoires. La hauteur de chute de la masse est de 300 mm. La chute de la bille sur l'éprouvette a pour but de provoquer une déformation quasi constante de l'éprouvette.

L'appréciation de la qualité de l'adhérence de l'émail sur la tôle en acier s'effectue visuellement par comparaison avec des images types déterminant cinq grandes classes d'adhérence. La cotation s'effectue lorsque les sautes d'émail ne se produisent plus.

30 Le tableau 4 rend compte de l'adhérence de l'émail selon les cotations suivantes :

- 1 : adhérence excellente
- 2 : adhérence très bonne

- 3 : adhérence moyenne
- 4 : adhérence mauvaise
- 5 : adhérence très mauvaise

TABLEAU 4

	Niveau d'adhérence de l'émail
Composition A * (300 à 500 mg/m <sup>2</sup> )	1
Composition B * (300 à 500 mg/m <sup>2</sup> )	1
Composition A (1,5 g/m <sup>2</sup> )	3
Composition B (1,5 g/m <sup>2</sup> )	4
Huile Quaker 6130 (1,5 g/m <sup>2</sup> )	5

5

\*selon l'invention

## REVENDEICATIONS

- 1- Composition aqueuse comprenant :
- 1 à 10 g/l d'un sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque,
  - 5 – 1 à 10 g/l d'un agent oxydant,
  - 50 à 800 g/l d'au moins un triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et/ou au moins un ester dérivant de la condensation d'au moins un alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> comprenant de 1 à 4 fonctions hydroxy, avec au moins un mono- di- ou tri- acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, et
  - 10 – éventuellement un agent tensioactif non ionique.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque est un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux.
- 15
- 3- Composition selon la revendication 2, caractérisé en ce que le sel de métal alcalin est un sel de sodium.
- 4- Composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi les nitrites ou les perborates
- 20
- 5- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> est soit une huile végétale naturelle, soit une huile synthétique obtenue par la réaction d'une mole de glycérol avec trois moles d'acide gras ou d'un mélange d'acides gras.
- 25
- 6- Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> est choisi parmi les triglycérides d'acide oléique, d'acide sébacique, d'acide ricinoléique, d'acide laurique, d'acide myristique, d'acide palmitique et d'acide stéarique.
- 30

- 7- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'huile végétale est choisie parmi l'huile de coprah, l'huile de carthame, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de palme, l'huile d'olive, seules ou un de leurs mélanges.
- 8- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> dont dérive l'huile synthétique et l'acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> dont dérive l'ester sont choisis parmi l'acide sébacique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique.
- 9- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> dont dérive l'ester est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylhexanol, et le pentaérythritol.
- 10- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'ester est le sébaçate de dioctyle.
- 11- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la concentration en poids de l'agent tensioactif non ionique est inférieure ou égale à 15% en poids de l'au moins un triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et/ou de l'au moins un ester.
- 12- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 2 à 6 g/l d'un sel hydrosoluble de l'acide heptanoïque,
  - 5 à 7 g/l d'un agent oxydant, et
  - 80 à 500 g/l d'au moins un triglycéride d'acide gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et/ou de l'au moins un ester dérivant de la condensation d'au moins un alcool aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> comprenant de 1 à 4 fonctions hydroxy, avec au moins un mono- di- ou tri- acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, et

- éventuellement un agent tensioactif non ionique.

5 13- Utilisation d'une composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour traiter la surface d'une bande ou d'une tôle en acier sur au moins une de ses faces, en vue d'améliorer la protection contre la corrosion et la lubrification de la bande ou de la tôle ainsi traitée.

10 14- Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que la composition aqueuse est appliquée sur au moins une des faces de la bande ou de la tôle en acier avec un grammage, mesuré après séchage, compris entre 0,1 à 1 g/m<sup>2</sup> par face.

15 15- Procédé d'écrouissage ou de mise en forme d'une bande ou d'une tôle en acier comprenant les étapes consistant à :

- appliquer sur les faces de ladite bande ou tôle en acier une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, puis
- procéder à l'écrouissage ou à la mise en forme proprement dit(e).

20 16- Procédé d'émaillage ou de mise en peinture d'une bande ou d'une tôle en acier comprenant les étapes consistant à :

- appliquer sur au moins une face de ladite bande ou tôle en acier une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, puis
- 25 – procéder à l'émaillage ou à la mise en peinture proprement dite sans qu'il soit nécessaire de dégraisser la bande avant émaillage ou mise en peinture.

30

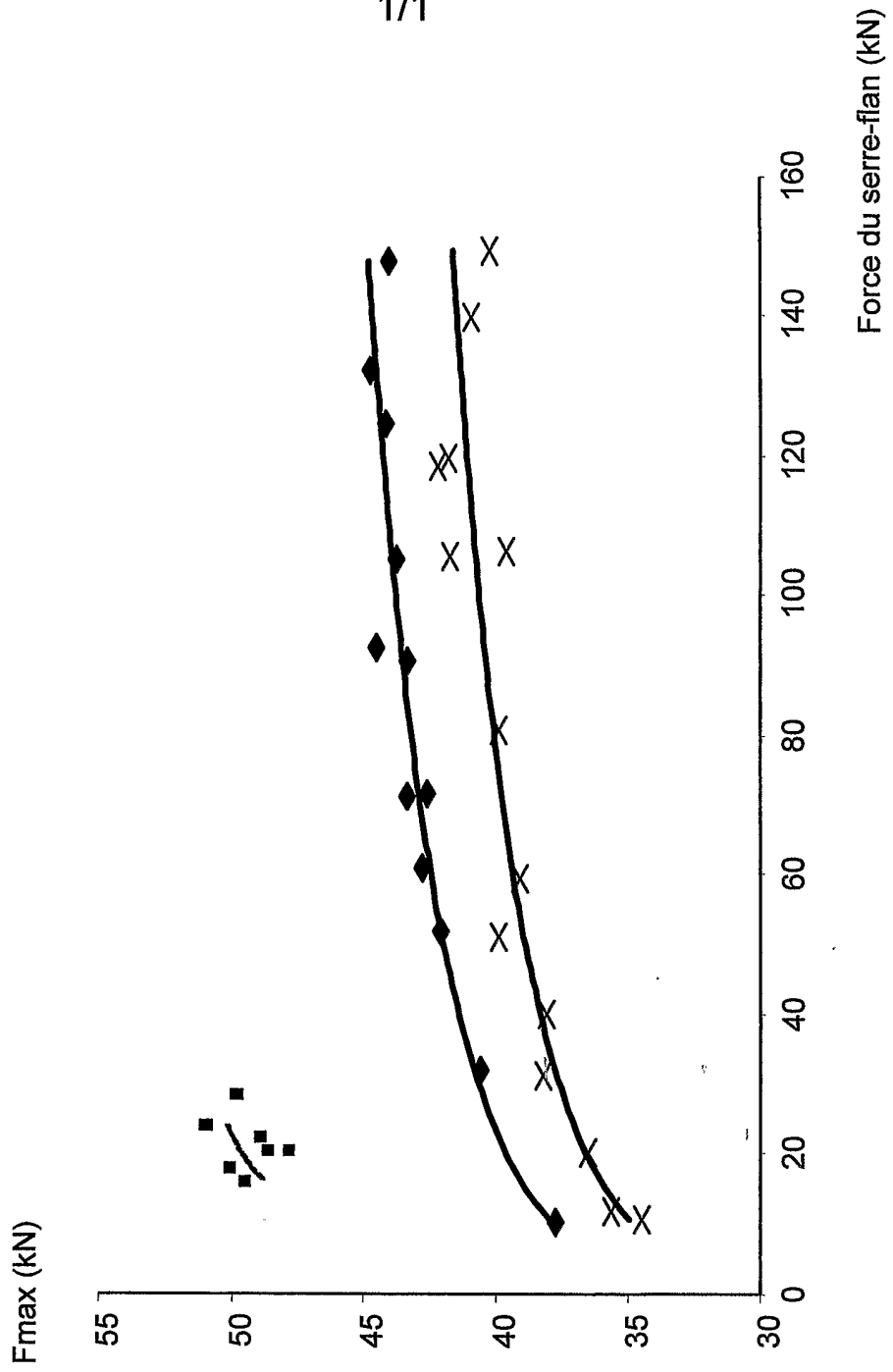


Figure unique

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2005/002846

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C10M173/00 C10M173/02 C10N10/02 C10N30/12 C10N40/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 507 861 A (CAUPIN ET AL) 16 April 1996 (1996-04-16) claims 1-3	1-16
Y	FR 1 306 917 A (UNITED STATES STEEL CORPORATION) 19 October 1962 (1962-10-19) the whole document	1-16
Y	US 4 362 634 A (BERENS ET AL) 7 December 1982 (1982-12-07) claim 1	1-16
Y	FR 2 742 080 A (SOLLAC) 13 June 1997 (1997-06-13) claims	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>23 February 2006</b>	Date of mailing of the international search report  <b>03/03/2006</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Bertrand, S</b>
---	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/002846

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5507861	A	16-04-1996	AT 182927 T 15-08-1999
			AU 654613 B2 10-11-1994
			AU 3301293 A 19-08-1993
			CA 2089445 A1 15-08-1993
			DE 69325828 D1 09-09-1999
			EP 0556087 A1 18-08-1993
			FI 930637 A 15-08-1993
			JP 2043778 C 09-04-1996
			JP 6080963 A 22-03-1994
			JP 7037614 B 26-04-1995
			KR 9607699 B1 08-06-1996
			NO 930506 A 16-08-1993
			<hr/>
FR 1306917	A	19-10-1962	BE 610700 A
			DE 1257335 B
			NL 271689 A
<hr/>			
US 4362634	A	07-12-1982	NONE
<hr/>			
FR 2742080	A	13-06-1997	AT 188895 T 15-02-2000
			CA 2191938 A1 08-06-1997
			DE 69606270 D1 24-02-2000
			DE 69606270 T2 31-08-2000
			EP 0778091 A1 11-06-1997
			ES 2143162 T3 01-05-2000
			JP 9194873 A 29-07-1997
			PT 778091 T 30-06-2000
			US 5814247 A 29-09-1998
			<hr/>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2005/002846

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 C10M173/00    C10M173/02    C10N10/02    C10N30/12    C10N40/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
**C10M**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 507 861 A (CAUPIN ET AL) 16 avril 1996 (1996-04-16) revendications 1-3 -----	1-16
Y	FR 1 306 917 A (UNITED STATES STEEL CORPORATION) 19 octobre 1962 (1962-10-19) le document en entier -----	1-16
Y	US 4 362 634 A (BERENS ET AL) 7 décembre 1982 (1982-12-07) revendication 1 -----	1-16
Y	FR 2 742 080 A (SOLLAC) 13 juin 1997 (1997-06-13) revendications -----	1-16

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents     
  Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
--	---

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 février 2006	03/03/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bertrand, S</p>
---	--

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/002846

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5507861	A	16-04-1996	AT 182927 T	15-08-1999
			AU 654613 B2	10-11-1994
			AU 3301293 A	19-08-1993
			CA 2089445 A1	15-08-1993
			DE 69325828 D1	09-09-1999
			EP 0556087 A1	18-08-1993
			FI 930637 A	15-08-1993
			JP 2043778 C	09-04-1996
			JP 6080963 A	22-03-1994
			JP 7037614 B	26-04-1995
			KR 9607699 B1	08-06-1996
			NO 930506 A	16-08-1993
			<hr/>	
FR 1306917	A	19-10-1962	BE 610700 A	
			DE 1257335 B	
			NL 271689 A	
<hr/>				
US 4362634	A	07-12-1982	AUCUN	
<hr/>				
FR 2742080	A	13-06-1997	AT 188895 T	15-02-2000
			CA 2191938 A1	08-06-1997
			DE 69606270 D1	24-02-2000
			DE 69606270 T2	31-08-2000
			EP 0778091 A1	11-06-1997
			ES 2143162 T3	01-05-2000
			JP 9194873 A	29-07-1997
			PT 778091 T	30-06-2000
			US 5814247 A	29-09-1998
			<hr/>	