(1) Numéro de publication:

**0 175 606** 

(12)

#### DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(1) Numéro de dépôt: 85401650.8

(5) Int. Cl.4: C 23 C 22/12

22 Date de dépôt: 14.08.85

30 Priorité: 16.08.84 FR 8412878

- ① Demandeur: COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS, 28, Boulevard Camélinat, F-92233 Gennevilliers (FR)
- Date de publication de la demande: 26.03.86 Bulletin 86/13
- (7) Inventeur: Schapira, Joseph, 32, rue Miollis, F-75015 Paris (FR) Inventeur: Ken, Victor, 1 bis avenue Centrale, F-92700 Bois-Colombes (FR) Inventeur: Duboys, François, 1, Allée des Tamaris, F-92350 Le Plessis Robinson (FR) Inventeur: Regnard, Patrick, 6, rue Gambetta, F-92600 Asnieres (FR)
- Etats contractants désignés: AT BE DE FR GB IT NL SE
- Mandataire: Koch, Gustave et al, Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam, F-75009 Paris (FR)
- Procédé de traitement par conversion chimique de substrats en zinc ou en l'un de ses alliages, concentré et bain utilisés pour la mise en oeuvre de ce procédé.
- © Procédé de traitement par conversion chimique de substrats en zinc ou en l'un de ses alliages, caractérisé par le fait que le bain mis en œuvre lors de l'étape de phosphatation proprement dite comporte, outre les constituants classiques, une proportion de 0,3 à 2 g/l d'ions Fe<sup>2+</sup>, ce bain contenant en outre de 0,2 à 1,5 g/l, de préférence de 0,2 à 1,2 g/l d'ions Zn<sup>2+</sup> et de 0,3 à 2 g/l, de préférence de 0,3 à 1,2 g/l, d'ions Ni<sup>2+</sup>, les rapports pondéraux

$$\frac{Zn}{Ni}$$
 et  $\frac{Zn}{Fe}$ 

étant compris en ce qui concerne le premier entre 0,1 et 5, de préférence 0,4 et 2, et en ce qui concerne le second entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,25 et 4.

Procédé de traitement par conversion chimique de substrats en zinc ou en l'un de ses alliages, concentré et bain utilisés pour la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention a pour objet un procédé de traitement par conversion chimique, en des temps très courts, notamment inférieurs à 30 secondes, de substrats en zinc ou en l'un de ses alliages.

Elle vise également un concentré et un bain utili-10 sés pour la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention s'applique essentiellement mais non exclusivement à la phosphatation des bandes d'acier zingué en continu; elle permet en effet, comme déjà indiqué, des temps de traitement très courts inférieurs même à 10 secondes, précisément exigés par l'industrie des bandes zinguées en continu.

Les traitements de substrats, c'est-à-dire d'articles en zinc ou en l'un de ses alliages, par conversion chimique, c'est-à-dire par phosphatation au zinc, visent à améliorer la résistance à la corrosion de ces substrats ainsi que l'adhérence des peintures.

- Il est connu que ces traitements comprennent, de façon classique, plusieurs étapes successives, à savoir :
  - 1°) une étape de dégraissage alcalin,
  - 2°) un ou plusieurs rinçages à l'eau,
  - 3°) une étape de préactivation à l'aide de sels de titane,
  - 4°) l'étape de phosphatation proprement dite,
  - 5°) un ou plusieurs rinçages à l'eau,
  - 6°) un rinçage passivant chromique,
  - 7°) une étape de séchage,

15

20

25

30

chacune des six premières étapes du traitement pouvant être réalisée au jet ou au trempé.

Les étapes de dégraissage alcalin et rinçage à 35 l'eau peuvent être omises dans le cas où il s'agit de traiter des bandes d'acier zingué sortant du zingage et qui sont donc propres.

5

15

20

Il est également connu que, classiquement, les bains de phosphatation au zinc comprennent :

- de 0,3 à 10 g/l de  $Zn^{2+}$
- de 5 à 50 g/l de  $PO_{\lambda}^{3}$
- de 1 à 40 g/l de NO
- de 0,1 à 4 g/l de Ni $^{2+}$
- de 0,1 à 3 g/1 de F.

Ces bains peuvent contenir des agents destinés à 10 diminuer les poids de couche, tels que l'acide lactique, l'acide tartrique ou le phosphate d'amidon à des concentrations pouvant aller jusqu'à 5 g/l.

Ils peuvent également contenir des agents accélérateurs tels que les ions  ${\rm ClO}_3$ , dont la teneur peut atteindre 5 g/l.

Lorsque, par mise en oeuvre de ces procédés et bains connus, on obtient

- des poids de couche supérieurs à 1,5 g/m<sup>2</sup>, le revêtement déposé est à cristaux denses, mais possède de mauvaises propriétés pour ce qui est de l'adhérence de la peinture ultérieurement appliquée, un écaillage de la peinture se produisant si les articles revêtus et peints sont soumis à des déformations,
- des poids de couche inférieurs à 1,5 g/m², les
   25 cristaux deviennent peu denses, et la conversion chimique obtenue conduit à des revêtements hétérogènes, laissant par endroit le métal à nu, d'où une résistance à la corrosion diminuée.

L'invention a pour but, surtout, de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et de fournir un procédé permettant d'obtenir, sur des substrats en zinc ou en l'un de ses alliages, notamment sur des bandes d'acier zingué, en des temps très courts, notamment inférieurs à environ 10 secondes, un revêtement de cristaux fins et denses, avec des poids de couche, de phosphates déposés, inférieurs ou égaux à 1 g/m<sup>2</sup>, lesdits revêtements favorisant

l'adhérence des peintures.

15

20

Or, la Société Demanderesse a trouvé que ce but pouvait être atteint en ajoutant, dans un bain de phosphatation de composition classique, des ions  $Fe^{2+}$ , en une quantité 0,3 à 2 g/l, ce bain contenant en outre de 0,2 à 1,5 g/l, de préférence de 0,2 à 1,2 g/l d'ions  $Zn^{2+}$  et de 0,3 à 2 g/l, de préférence de 0,3 à 1,2 g/l, d'ions  $Ni^{2+}$ , les rapports pondéraux

 $\frac{Zn}{Ni}$  et  $\frac{Zn}{Ni}$  10 étant compris entre 0,1 et 5, ces rapports étant de préférence compris respectivement entre 0,4 et 2 et entre 0,25 et 4.

Il s'ensuit que le procédé conforme à l'invention est caractérisé par le fait que le bain mis en oeuvre lors de l'étape de phosphatation proprement dite, comporte outre les constituants classiques, une proportion de 0,3 à 2 g/l d'ions Fe<sup>2+</sup>, ce bain contenant en outre de 0,2 à 1,5 g/l, de préférence de 0,2 à 1,2 g/l d'ions Zn<sup>2+</sup> et de 0,3 à 2 g/l, de préférence de 0,3 à 1,2 g/l, d'ions Ni<sup>2+</sup>, les rapports pondéraux

#### Zn et Zn

étant compris en ce qui concerne le premier entre 0,1 et 5, de préférence 0,4 et 2, et en ce qui concerne le second entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,25 et 4.

Le bain de phosphatation conforme à l'invention est caractérisé par le fait qu'il comporte outre les constituants classiques, une proportion de 0,3 à 2 g/l d'ions Fe<sup>2+</sup>, ce bain contenant en outre de 0,2 à 1,5 g/l, de préférence de 0,2 à 1,2 g/l d'ions Zn<sup>2+</sup> et de 0,3 à 2 g/l, de préférence de 0,3 à 1,2 g/l, d'ions Ni<sup>2+</sup>, les rapports pondéraux

## Zn et Zn

étant compris en ce qui concerne le premier entre 0,1 et 5, de préférence 0,4 et 2, et en ce qui concerne le second 35 entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,25 et 4.

Pour des concentrations en  $Fe^{2+}$  du bain de phosphatation conforme à l'invention, inférieures à 0,3 g/l, il n'y a plus d'effet bénéfique et, dans le cas où la concentration est supérieure à 2 g/l, le revêtement devient poudreux et non adhérent.

Les proportions des autres constituants, classiques, du bain de phosphatation sont les suivantes :

- de 5 à 20 g/l de  $PO_4^{3}$
- de 2 à 12 g/l de  $NO_3^-$ .

25

30

Le pH du bain de phosphatation est ajusté à une valeur comprise entre 2 et 3 à l'aide d'un alcali, comme par exemple la soude caustique.

Lorsque le rapport pondéral Zn/Ni est supérieur à 5, le recouvrement de la phosphatation devient insuffi15 sant ; pour les temps très courts inférieurs à 10 secondes, il est préférable de maintenir ce rapport inférieures à
0,1, on ne note plus d'amélioration et il n'est pas justifié économiquement d'utiliser ces taux en nickel propor20 tionnellement trop élevés ; dans la pratique, l'amélioration notée pour des valeurs dudit rapport inférieures à
0,4 n'est assez sensible pour justifier un surcroit en
nickel.

Lorsque le rapport pondéral Zn/Fe est supérieur à 5, les effets bénéfiques du fer disparaissent et le bain se comporte comme un bain classique exempt de fer ; pour des temps de traitement très courts, inférieurs à 10 secondes, il est préférable de travailler à un rapport maximum de 4 pour éviter les aléas et assurer la meilleure constance possible du traitement. Pour des valeurs inférieures à 0,1 du rapport Zn/Fe, le revêtement devient poudreux et non adhérent ; la constance des résultats pour des temps inférieurs à 10 secondes implique de travailler de préférence à un rapport Zn/Fe supérieur à 0,25.

35 Etant donné le caractère très oxydable des ions Fe<sup>2+</sup> qui, au contact de l'air, peuvent se transformer en

ions  ${\rm Fe}^{3+}$ , conduisant à la formation de boues insolubles de phosphates ferriques, on ajoute de préférence une quantité suffisante d'un agent réducteur des ions  ${\rm Fe}^{3+}$  tel que l'acide ascorbique, l'acide oxalique ou tout autre réducteur connu des ions  ${\rm Fe}^{3+}$ , notamment dans des proportions stoechiométriques, ce qui, dans le cas de l'acide ascorbique, correspond à une concentration de 0.5 à 3 g/l.

Le concentré, conforme à l'invention, comporte à l'état concentré, dans deux récipients séparés mais réunis de préférence sous la forme de ce qu'on appelle généralement un "kit" de traitement.

- en ce qui concerne le premier récipient, les constituants classiques,
- en ce qui concerne le second récipient, le fer 15 ferreux, par exemple sous forme de phosphate dans de l'acide phosphorique, éventuellement en présence d'un agent réducteur en raison du caractère très oxydable du fer ferreux indiqué plus haut.

Le zinc est apporté sous la forme, par exemple, 20 d'oxyde ou de carbonate, par exemple en solution dans l'acide phosphorique concentré.

Le nickel (ou le cobalt qui peut le remplacer) peut être apporté sous forme d'oxyde ou de nitrate, le nitrate lui-même provenant, par exemple, de l'acide nitrique ou d'un nitrate alcalin tel que le NaNO<sub>2</sub>.

A titre d'exemple de concentré, on peut retenir la composition suivante :

#### - premier récipient :

10

25

```
ZnO
                                      : 2 % (en poids/poids)
              H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (75 %)
                                   : 30
30
                                               7. (
              Ni<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
                                      : 7
              HNO<sub>3</sub> (38°B)
                                      : 38,4 % (
              acide gluconique
               (à 50 %)
                                      : 10 % ( " "
35
              eau
                                      : q. s. p. 100 %
```

- deuxième récipient :

10

25

30

35

fer métallique

(limaille) : 7,6 % (en poids/poids)

H<sub>2</sub>PO<sub>1</sub> (à 75 %) : 47,5 % ( " " )

5 eau : q. s. p. 100 χ.

La composition contenue dans le premier récipient, diluée à une concentration de 23 g/l, donne le bain suivant :

Zn<sup>2+</sup> : 0,36 g/l
PO<sub>4</sub> : 5,00 g/l
NO<sub>3</sub> : 5,00 g/l
Ni<sup>2+</sup> : 0,7 g/l
acide gluconique : 1,2 g/l

ce qui correspond à un rapport pondéral Zn/Ni de 8,51.

Pour obtenir, dans ce bain, une concentration en fer ferreux de 1 g/l, on y ajoute une quantité du contenu du second récipient correspondant à 13 g/l de bain, ce qui fait passer, par ailleurs, la concentration du bain final à  $PO_{\chi}^{3-}$  à 10 g/l.

20 Le rapport pondéral Zn/Fe est de 0,36.

Le réducteur constitué, par exemple, par l'acide ascorbique, est ajouté à part.

Comme déjà indiqué plus haut, ce bain de phosphatation est applicable au jet ou au trempé; les temps de contact varient de 1 à 10 secondes et les températures de 40 à 70°C.

Pour obtenir un revêtement cristallin de finesse maximum, on ajoute des agents affineurs tels que les acides lactique, tartrique, citrique ou gluconique dans des proportions variant de 0.5 à 5 g/l.

Dans les exemples qui suivent et qui illustrent des modes de réalisation avantageux de l'invention, on soumet des pièces zinguées, notamment des plaquettes, à la séquence de traitements indiquée ci-après dans laquelle toutes les étapes, sauf l'étape de phosphatation proprement dite, sont constantes.

La séquence de traitements en question comporte les étapes suivantes :

- a) une étape de dégraissage alcalin par aspersion sous une pression de 1,5 kg/cm<sup>2</sup> et à une température de 60°C pendant 8 secondes, à l'aide d'un produit dégraissant alcalin usuel ; on peut avoir recours à celui qui est commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque de fabrique "RIDOLINE 1089" ; il est amené à une concentration de 8 g/l ;
- 10 b) une étape d'un ou plusieurs rinçages à l'eau tiède par aspersion ;
  - c) une étape de préactivation à l'aide de sels de titane colloidaux tels que ceux commercialisés par la Société Demanderesse sous la marque "FIXODINE 5"; on travaille à la concentration de 1 g/l, à la température ambiante, par aspersion, maintenue pendant 3 secondes;
  - d) l'étape de phosphatation proprement dite, au jet ou au trempé, avec différents bains décrits ci-après;
- e) une étape d'un ou plusieurs rinçages à l'eau à 20 température ambiante ;
- f) une étape de rinçage final passivant à l'aide d'un mélange de sels de chrome hexavalent et de chrome trivalent ; on peut utiliser le produit commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque "DEOXYLYTE 41" qui 25 est utilisé à 0,3 % en volume, à 40°C;
  - g) une étape de séchage.

15

30

35

Les plaquettes ainsi traitées sont ensuite examinées au microscope à balayage électronique (grossissement 1500) ; puis il est procédé à une mesure du poids de couche.

Cette mesure est effectuée de la manière exposée ci-après.

Les plaquettes traitées sont séchées et pesées, ce qui donne un poids  $\mathsf{P_4}$  (en grammes).

Elles sont ensuite décapées.

Pour ce faire, on peut les plonger pendant 5 minutes dans un bain, à température ambiante, comportant 10g/l de bichromate d'ammonium dans une solution d'ammoniaque à 28° Baumé (33,3 % de NH<sub>3</sub>).

5 On rince les plaquettes décapées, on les sèche et on les pèse, ce qui donne un poids  $P_2$  (en grammes).

Le poids de couche, en g/m<sup>2</sup>, est alors donné par la formule

 $\frac{P_1-P_2}{S}$  S'étant la surface des plaquettes exprimé en m<sup>2</sup>. 10

En rapport avec les exemples, on montre, sur les figures 1 à 6 ci-annexées, les images des surfaces traitées telles qu'obtenues au microscope à balayage au grossissement 1500.

#### 15 EXEMPLE 1

20

Des plaquettes d'acier galvanisé à fleurage minimisé Skin passé (acier galvanisé répondant aux normes de l'industrie automobile et ayant été traité par les voies mécanique et chimique pour présenter une surface lisse à cristaux de zinc de taille réduite), sont soumises à la séquence de traitements susindiquée, le bain de phosphatation selon l'invention ayant la composition suivante :

-  $2n^{2+}$  : 0,35 g/l, -  $Ni^{2+}$  : 0,7 g/l, -  $Fe^{2+}$  : 1 g/l, -  $P0_4^{3-}$  : 10 g/l, -  $N0_3^{3-}$  : 5 g/l, 25

- acide ascorbique : 1,5 g/l,
- acide gluconique: 1,5 g/l,

les rapports pondéraux Zn/Ni et Zn/Fe étant respectivement 30 de 0,5 et 0,35. Le pH est ajusté avec de la soude à 2,3. La température est de 58°C et la durée d'application est de 6 secondes par immersion.

Le poids de couche obtenu est de  $0.85 \text{ g/m}^2$  et la structure cristallographique de cette couche, illustrée 35 par la figure 1, montre que les cristaux sont fins et denses, avec un taux de recouvrement de 90 %.

#### EXEMPLE 2

Les mêmes plaquettes que celles utilisées dans l'exemple 1 sont soumises à une séquence de traitement comportant une étape de phosphatation proprement dite avec mise en oeuvre d'un bain de phosphatation selon l'invention ayant la composition suivante :

$$-2n^{2+} : 0,5 g/1,$$

$$-Ni^{2+} : 1 g/1,$$

$$-Fe^{2+} : 1,5 g/1,$$

$$-P0_4^{3-} : 10 g/1,$$

$$-N0_3^{-} : 5 g/1,$$

$$-acide ascorbique : 2 g/1,$$

$$-acide gluconique : 2 g/1,$$

15 les rapports pondéraux Zn/Ni et Zn/Fe étant respectivement de 0,5 et 0,33. Le pH est ajusté à 2,3 avec de la soude. La température du bain est de 55°C, la durée d'application, par immersion, de 6 secondes.

Le poids de couche obtenu est de 1 g/m<sup>2</sup>. La struc-20 ture cristallographique, examinée comme indiqué plus haut et illustrée par la figure 2, montre que le revêtement est à cristaux très fins et denses, avec un taux de recouvrement de 90 à 95 %.

#### EXEMPLE 3

Des plaquettes d'acier électrozingué sont soumises à une séquence comportant le bain de phosphatation de l'exemple 1, les paramètres étant identiques, excepté la température qui est égale à 45°C.

Le poids de couche est, cette fois-ci, de 0,95 g/m<sup>2</sup>. La structure cristallographique, illustrée par la photographie de la figure 3, est à cristaux très fins et denses, avec un taux de recouvrement de 85 à 90 %.

#### EXEMPLE 4

30

Des plaquettes en alliage fer-zinc comportant en-35 viron 10 % de fer tel que, par exemple, l'alliage commercialisé sous la marque "MONOGAL" (USINOR), sont soumises à une séquence de traitement comportant le bain de phosphatation de l'exemple 1 ; les paramètres restent les mêmes, excepté la température fixée à 53°C et le temps de traitement qui, cette fois-ci, est égal à 10 secondes.

Le poids de couche est de 1,25  $g/m^2$ .

La structure cristallographique (figure 4) montre des cristaux fins et denses avec un taux de recouvrement de 90 %.

#### EXEMPLE 5

10 Il s'agit d'un exemple comparatif.

Des plaquettes d'acier galvanisé, identiques à celles utilisées dans l'exemple 1, sont soumises à un traitement de phosphatation classique dans le bain suivant, les autres étapes étant les mêmes qu'à l'exemple 1 :

15 - 
$$2n^{2+}$$
 : 0,55 g/l,  
-  $Ni^{2+}$  : 0,85 g/l,  
-  $PO_4^{3-}$  : 5,3 g/l,  
-  $NO_3^{-}$  : 2,1 g/l,  
-  $CIO_3^{-}$  : 1,35 g/l.

Le pH est ajusté à environ 2,3 avec de la soude caustique. La température est de 55 à 60°C.

Le temps d'application est de 6 secondes, par immersion.

Le poids de couche est de  $1,1 \text{ g/m}^2$ .

La structure cristallographique est caractérisée par des cristaux grossiers dont le taux de recouvrement est de 90 %.

#### EXEMPLE 6

Il s'agit d'un autre exemple comparatif.

On procède comme à l'exemple 5 mais en réalisant une phosphatation microcristalline à l'aide d'une composition utilisée pour sa compatibilité avec un laquage ultérieur :

- $HBF_{\perp} : 0,75 g/1,$
- acide lactique: 1,8 g/l,

Le pH est ajusté à environ 2,3 avec de la soude caustique.

La température est de 60°C et le temps d'application est

de 6 secondes, par immersion.

Le poids de couche est de  $1.3 \text{ g/m}^2$ .

La structure cristallographique est caractérisée par des cristaux grossiers dont le taux de recouvrement est de 60 %.

10 \*\*\*

En traitant, dans le cas des exemples 5 et 6, des tôles en "MONOGAL" ou en acier électrozingué, on réalise une phosphatation grossière, hétérogène et à des poids de couche très supérieurs à  $1.5~{\rm g/m}^2$ .

15 \*\*:

Pour faciliter la comparaison des résultats enregistrés dans les exemples 1 à 6, on a réuni ces résultats selon le tableau récapitulatif suivant :

#### TABLEAU RECAPITULATIF

20 Exemple Poids de Structure cristallographique par examen No. couche au microscope electronique a balayage  $(g/m^2)$ avec un grossissement de 1500 25 0,85 cristaux très fins et denses 1 taux de recouvrement : 90 % cristaux très fins et denses 2 1 taux de recouvrement : 90 à 95 % 3 0,95 cristaux très fins et denses taux de recouvrement : 85 à 90 % 30 1,25 4 cristaux fins taux de recouvrement : 90 % 1,1 cristaux grossiers 5 taux de recouvrement : 90 % 1,3 35 6 cristaux grossiers taux de recouvrement : 60 %

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus particulièrement envisagés ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes.

#### REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement par conversion chimique de substrats en zinc ou en l'un de ses alliages, caractérisé par le fait que le bain mis en oeuvre lors de l'étape de phosphatation proprement dite, comporte, outre les constituants classiques, une proportion de 0,3 à 2 g/l d'ions Fe<sup>2+</sup>, ce bain contenant en outre de 0,2 à 1,5 g/l, de préférence de 0,2 à 1,2 g/l d'ions Zn<sup>2+</sup> et de 0,3 à 2 g/l, de préférence de 0,3 à 1,2 g/l, d'ions Ni<sup>2+</sup>, les rapports pondéraux

### <u>Zn</u> et <u>Zn</u>

10

25

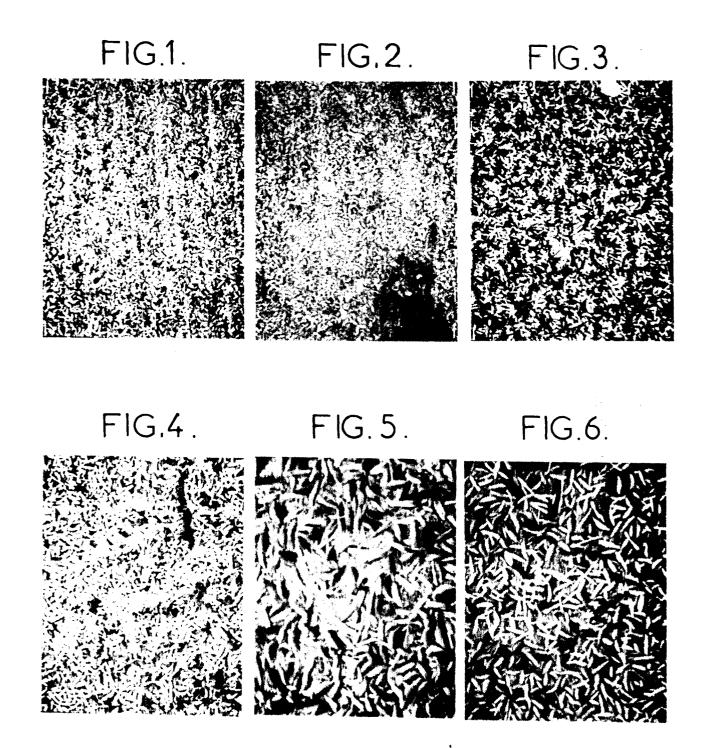
étant compris en ce qui concerne le premier entre 0,1 et 5, de préférence 0,4 et 2, et en ce qui concerne le second entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,25 et 4.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain mis en oeuvre contient une quantité suffisante d'agent réducteur des ions Fe<sup>3+</sup>.
- 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'agent réducteur est constitué par de l'acide ascorbique ou de l'acide oxalique.
  - 4. Bain de phosphatation par conversion chimique de substrats en zinc ou en l'un de ses alliages, caractérisé par le fait qu'il comporte, outre les constituants classiques, une proportion de 0,3 à 2 g/l d'ions Fe<sup>2+</sup>, ce bain contenant en outre de 0,2 à 1,5 g/l, de préférence de 0,2 à 1,2 g/l d'ions Zn<sup>2+</sup> et de 0,3 à 2 g/l, de préférence de 0,3 à 1,2 g/l, d'ions Ni<sup>2+</sup>, les rapports pondéraux

#### Zn et Zn

- otant compris en ce qui concerne le premier entre 0,1 et 5, de préférence 0,4 et 2, et en ce qui concerne le second entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,25 et 4.
- 5. Bain selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il contient une quantité suffisante d'agent 35 réducteur des ions Fe<sup>3+</sup>.

- 6. Bain selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'il contient de l'acide ascorbique ou de l'acide oxalique.
- 7. Concentré pour la préparation d'un bain selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il comporte, disposés dans deux récipients différents avantageusement réunis dans un "kit" :
  - pour ce qui est du premier récipient, les constituants classiques du bain,
- pour ce qui est du second récipient, le fer ferreux, notamment sous forme de phosphate dans de l'acide phosphorique et, éventuellement, un agent réducteur.





# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 85 40 1650

atégorie		ec indication, en cas de besoin, es pertinentes	Revendication concernee	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Ci. 4)
Y	US-A-3 181 976 (G.A. YAGER)  * Revendications 5,11,13,16; colonne 5, lignes 3-62; colonne 7, exemple 2 *			C 23 C 22/12
Y	EP-A-0 111 246 GmbH) * Revendication exemple 1 *	(G. COLLARDIN	1-7	
х	FR-A-1 092 299 CONTINENTALE PAR * Résumé 1c,2 2(avant-dernier	RKER) ; page 3, formula	4	
A	FR-A-1 362 202 PARKER) * Résumé point	·	4-6	DOMAINES TECHNIQUES
	* Resume point	1, 1,2,4,0 "		RECHERCHES (Int. CI.4)
A	US-A-2 394 065 (G.W. JERNSTEDT) * Revendications 1,3 *		1	C 23 C 22/00
A	FR-A-1 538 275 PARKER)	(SOC. CONT.		
A	GB-A- 487 851 CORP.)	 (THE PATENTS		
Le	présent rapport de recherche a été é	Pate d'al Revellent de la Cellent	che TORFS	F'ENMinio Giteur
Y : pai	CATEGORIE DES DOCUMEN rticulièrement pertinent à lui ser rticulièrement pertinent en com tre document de la même catég ière-plan technologique	E : docum date de binaison avec un D : cité da	ou principe à la ba ent de brevet antér dépôt ou après ce ns la demande ur d'autres raisons	rieur, mais publié à la ette date