



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication:

**0 367 653
A1**



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN



Numéro de dépôt: 89402897.6



Int. Cl.⁵: **B05D 1/24 , B05D 1/38 ,
B05D 7/14**



Date de dépôt: 20.10.89



Priorité: 03.11.88 FR 8814332



Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)



Date de publication de la demande:
09.05.90 Bulletin 90/19



Inventeur: **Dutheil, Jean-Yves**
Le Tilleul Othon
F-27170 Beaumont-Le-Roger(FR)
Inventeur: **Perraud, Eric**
Les Arcades Rue Guillaume de la Tremblaye
F-27300 Bernay(FR)



Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE



Procédé pour revêtir des substrats métalliques à l'aide d'un primaire en poudre et d'un revêtement superficiel appliqué par trempage, compositions de primaire en poudre utilisées et matériaux composites obtenus.



La présente invention se situe dans le domaine des revêtements de substrats métalliques appliqués par trempage.

Elle concerne un procédé pour revêtir un substrat métallique à l'aide d'un revêtement superficiel appliqué par trempage après enduction dudit substrat avec un primaire en poudre.

Elle a également pour objet des compositions en poudre utilisables en tant que primaire d'adhérence, ainsi que les matériaux composites : substrats métalliques; primaire d'adhérence; revêtement superficiel.

EP 0 367 653 A1

PROCEDE POUR REVETIR DES SUBSTRATS METALLIQUES A L' AIDE D'UN PRIMAIRE EN POUDRE ET D'UN REVETEMENT SUPERFICIEL APPLIQUE PAR TREMPAGE, COMPOSITIONS DE PRIMAIRE EN POUDRE UTILISEES ET MATERIAUX COMPOSITES OBTENUS.

La présente invention concerne un procédé pour revêtir un substrat métallique à l'aide d'un revêtement superficiel appliqué par trempage après enduction dudit substrat avec un primaire en poudre.

Le procédé de trempage en lit fluidisé nécessite un préchauffage préalable de la pièce métallique à revêtir avant son immersion dans la cuve à fond poreux dans laquelle la poudre du revêtement en suspension est maintenue en suspension par une circulation d'air : la poudre fond alors au contact des surfaces métalliques chaudes et forme un dépôt dont l'épaisseur est fonction de la température du substrat et de sa durée d'immersion dans la poudre.

Le préchauffage de la pièce s'effectue dans un four à une température déterminée suivant la nature et l'épaisseur de la pièce à revêtir.

Mais pour une pièce donnée, il existe une température minimale au-dessous de laquelle il n'est pas possible d'obtenir un revêtement de bonne qualité du point de vue de son aspect et de son adhérence au substrat.

Mais, d'autre part, une température de préchauffage trop élevée peut être nuisible, plus particulièrement dans le cas où on a préalablement revêtu la pièce métallique d'un primaire d'adhérence qui peut se dégrader lors du passage de la pièce dans le four et/ou ne plus assurer d'adhérence avec le revêtement superficiel et le substrat métallique.

A l'heure actuelle, les primaires d'adhérence pour revêtements superficiels appliqués par trempage se présentent exclusivement sous forme liquide, c'est-à-dire les résines du primaire se trouvent soit en suspension, soit en solution dans un ou plusieurs solvants. L'enduction des substrats métalliques avec ces primaires liquides se fait par exemple à l'aide d'un pistolet pneumatique.

Ces solvants, souvent toxiques pour l'environnement, obligent à prévoir des systèmes de récupération et/ou de recyclage, entraînant ainsi un surcoût de l'installation.

Les primaires d'adhérence mis au point par la demanderesse se présentent sous forme de compositions en poudre, applicables telles quelles sur les substrats métalliques.

Le procédé de revêtement de substrats métalliques mis au point par la demanderesse met en oeuvre :
 - un primaire d'adhérence en poudre à base de résine(s) époxyde(s) et de durcisseurs de résine(s) époxyde(s),
 - et un revêtement superficiel appliqué par trempage en lit fluidisé.

Le procédé mis au point par la demanderesse est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) enduction du substrat avec une ou plusieurs couches de primaire d'adhérence selon une technique d'application en poudre.

b) chauffage du substrat et immédiatement après :

c) application par trempage en lit fluidisé du revêtement superficiel en poudre.

Le substrat métallique qui a préalablement pu subir un ou plusieurs traitements de surface tels que dégraissage alcalin, brossage, grenailage phosphatation, ringage à chaud..., est revêtu d'une ou plusieurs couches de primaire d'adhérence en poudre.

Le substrat métallique peut être choisi dans une large gamme de produits. Il peut s'agir de pièces d'acier ordinaire ou galvanisé, de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, les pièces en acier étant plus particulièrement visées pour l'invention.

Bien que l'épaisseur du substrat métallique ne soit pas critique en elle-même, elle se situera le plus souvent entre 1 et 50 mm.

L'application de la composition de primaire en poudre selon l'invention peut s'effectuer selon les techniques d'application de poudre habituellement mises en oeuvre. Parmi les techniques d'application de poudre, on peut citer la projection électrostatique, technique particulièrement préférée pour l'application de primaire selon l'invention, le trempage en lit fluidisé.

En projection électrostatique la poudre est introduite dans un pistolet où elle est véhiculée par de l'air comprimé et passe dans une buse portée à un potentiel élevé, en général compris entre une dizaine et une centaine de kilovolts.

La tension appliquée peut être de polarité positive ou négative, la polarité négative étant en général préférée.

Le débit de la poudre dans le pistolet est généralement compris entre 10 et 200 g/mn.

En général, on peut utiliser des poudres de granulométrie moyenne comprise entre 5 et 100 μ m, et de

préférence entre 5 et 80 μm .

L'épaisseur moyenne du primaire peut être comprise entre 5 et 60 μm , et de préférence entre 10 et 20 μm .

Les compositions en poudre qui constituent le primaire d'adhérence conforme à l'invention sont à base de résines thermodurcissables solides et de préférence à base de résines époxydes et de durcisseur(s) de résine(s) époxyde(s).

Par résine thermodurcissable, on entend dans la présente description les résines époxydes, les résines phénoliques, les précondensats époxyphénoliques, seuls ou en mélange.

A titre d'exemple de résines époxydes avantageusement préférées, on peut citer les produits obtenus par réaction du bisphénol-A et de l'épichlorhydrine et dont le degré de polymérisation est supérieur à deux ainsi que les polycondensats de haut poids moléculaire de type phénoxy sans groupement réactif libre.

A titre d'exemple de résines phénoliques avantageusement préférées, on peut citer les résines obtenues par polycondensation du formaldéhyde et d'un phénol.

Parmi les différents durcisseurs solides de résine(s) époxyde(s), on utilise de préférence les composés de type amine, anhydride d'acide ou isocyanate.

Par composé de type amine, on entend les amines aliphatiques ou aromatiques et leurs dérivés, tels que la dicyandiamide, la benzyldiméthylamine, le trifluorure de bore monoéthylamine.

A titre d'exemple d'anhydride d'acide, on peut citer les anhydrides, aromatiques tels que l'anhydride phtalique ou cycloaliphtaliques tels que l'anhydride hexahydrophthalique.

Par composé de type isocyanate, on entend un composé monomère, prépolymère ou polymère contenant au moins deux groupements isocyanates libres ou bloqués. Les composés polyisocyanates à structure aromatique ou aliphatique dont les groupements isocyanates sont bloqués par condensation avec le phénol ou le caprolactame sont particulièrement préférés.

La proportion de résine(s) époxyde(s) et de durcisseur(s) de type amine, anhydride d'acide ou isocyanate doit être telle que le nombre de fonctions époxydes soit égal au nombre de fonctions réactives de l'amine de l'anhydride d'acide ou du composé isocyanate.

Cependant, pour des raisons de qualité du revêtement, on peut préférer faire varier la proportion stoechiométrique indiquée ci-dessus entre 0,1 et 1,5 fonctions réactives amines anhydrides ou isocyanates pour une fonction époxyde.

Les primaires conformes à l'invention peuvent également contenir des additifs et agents divers, seuls ou en mélange, tels que des pigments, des charges, des agents inhibiteurs de corrosion... Parmi les composés habituellement rencontrés, on peut citer le chromate de strontium, le phosphate de zinc, le dioxyde de titane, la silice.

Une fois l'application du primaire sur le substrat terminée, on place le substrat dans un four où il est chauffé à une température déterminée suivant notamment la nature dudit substrat, sa forme et l'épaisseur de revêtement désirée. L'énergie stockée lors du passage dans le four du substrat revêtu de primaire permet, outre la réticulation du primaire, la fusion et l'adhérence du revêtement superficiel appliqué par trempage sur le substrat dès sa sortie du four.

Les primaires d'adhérence en poudre mis au point par la demanderesse résistent particulièrement bien aux températures élevées qui peuvent être nécessaires pour assurer un préchauffage efficace du substrat à revêtir.

Tel n'est pas le cas des primaires liquides pour lesquels une température trop élevée nuit aux résultats d'adhérence du revêtement final ; c'est pourquoi les conditions normales d'utilisation des primaires liquides sont limitées aux revêtements de pièces métalliques de configuration géométrique telle que la température du préchauffage avant trempage qui est nécessaire est inférieure à 270-320 °C.

Les primaires en poudre selon l'invention peuvent non seulement être chauffés à 270-320 °C, mais ils peuvent, sans dommage pour la qualité du revêtement final, subir un chauffage à des températures plus élevées, telles que par exemple, entre 320 et 380 °C, lorsque c'est nécessaire.

Le temps de séjour moyen du substrat dans le four est en général compris entre 1 et 30 mn et de préférence entre 3 et 10 mn.

Dès sa sortie du four, le substrat est plongé dans une cuve de trempage contenant le revêtement superficiel tel que défini précédemment.

Les revêtements superficiels en poudre, appliqués par trempage et conformes à l'invention sont de préférence à base de polyamide et/ou de polyétherestéramide.

Par polyamide entrant dans le revêtement superficiel en poudre selon l'invention, on entend les polyamides aliphatiques obtenus à partir de lactames ou d'acides aminés dont la chaîne hydrocarbonée possède un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 20 comme, par exemple, le caprolactame, l'océanolactame, le dodécalactame, l'undécanolactame, l'acide amino 11-undécanoïque, l'acide amino 12-

dodécanoïque, les produits de condensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine comme, par exemple, les polyamides 6.6, 6.10, 6.12, 9.6, (produits de la condensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque-1,12 et de la nonaméthylène diamine avec l'acide adipique), les copolyamides résultant de la polymérisation des divers monomères cités

5 ci-dessus ou les mélanges de plusieurs polyamides cités ci-dessus.

Parmi ces polyamides on citera tout particulièrement :

- le polyamide 11, obtenu par polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque,
- le polyamide 12, obtenu par polycondensation de l'acide amino-12 dodécanoïque ou du dodécanolactame

10 et, - les copolyamides obtenus par la polymérisation des monomères cités ci-dessus.

D'une manière générale, la viscosité inhérente (mesurée à 20 ° C pour une solution à 0,5 g pour 100 g de métacrésol) des polyamides peut être comprise entre 0,20 et 2,0, et de préférence entre 0,60 et 1,30 dl g^{-1} .

15 Par polyamides, on entend aussi les polyamides amorphes semi-aromatiques, et notamment tels que définis dans les brevets français FR 1 588 130, 2 324 672 et 2 575 756, dans le brevet européen EP 53 876, dans les brevets Japonais 59 015 447 et 60 217 237.

Par polyétherestéramides, on entend aussi bien les polyétherestéramides statistiques (c'est-à-dire formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants monomères) que les polyétherestéramides séquencés c'est-à-dire formés de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers

20 constituants.

Les polyétherestéramides sont des produits de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives telles que :

- séquences polyamides à fins de chaîne dicarboxyliques avec des séquences polyétherdiols.

25 La masse moléculaire moyenne en nombre de ces séquences polyamides est généralement comprise entre 500 et 10 000 et plus particulièrement entre 600 et 5 000. Les séquences polyamides des polyétherestéramides sont formées de préférence de polyamide 6, 6.6, 6.12, 11 ou 12 ou de copolyamides résultant de la polycondensation de leurs monomères.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyéthers est comprise généralement entre 200 et 6 000 et plus particulièrement entre 600 et 3 000.

30 Les séquences polyéthers consistent de préférence en polytétraméthylène glycol (PTMG), polypropylène glycol (PPG), ou polyéthylène glycol (PEG).

La viscosité inhérente des polyétherestéramides est avantageusement comprise entre 0,8 et 2,05, et de préférence entre 0,80 et 1,20.

35 La viscosité inhérente est mesurée dans le métacrésol à 25 ° C avec une concentration initiale de 0,5 g pour 100 g de métacrésol. Elle est exprimée en dl g^{-1} .

Les polyétherestéramides selon l'invention peuvent être formés de 5 à 85 % en poids de polyéther et de 95 à 15 % en poids de polyamide, et de préférence de 30 à 80 % en poids de polyéther et de 70 à 20 % en poids de polyamide.

40 La granulométrie des poudres de revêtement superficiel peut être comprise entre 20 et 300 μm , et de préférence entre 40 et 200 μm .

La technique de trempage selon l'invention est menée dans un lit fluidisé non électrostatique, les lits fluidisés électrostatiques étant peu adaptés et de mise en oeuvre difficile pour le trempage dans des poudres à base de polyamide et/ou de polyétherestéramide particulièrement préférées par la demanderesse.

45 En général, l'épaisseur du revêtement superficiel peut être comprise entre 150 et 600 μm , et de préférence entre 200 et 400 μm .

Une fois l'opération de trempage terminée, le substrat est refroidi, par exemple à l'air ambiant, par immersion dans l'eau ou dans tout autre solvant approprié, après avoir éventuellement subi une post-fusion.

Les exemples suivant illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

50

EXEMPLE 1

55 A) CONSTITUANTS

1 °) Le substrat métallique est constitué par une plaque d'acier de 1 mm d'épaisseur. Cette plaque a préalablement subi un dégraissage puis un grenailage.

2°) La composition de primaire en poudre comprend (en grammes) :

5	- résine époxyde obtenue par réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A. (masse moléculaire : 1400 g ; poids d'équivalent époxyde : 850-950 ; point de ramollissement : 90 ° C)	90
	- composé d'isocyanate (polyisocyanate aromatique bloqué à teneur en -N = C = O égale à 14 % ; densité : 1,27)	10

10

La granulométrie de la composition de primaire est inférieure à 80 µm.

3°) Le revêtement superficiel est constitué par du PA-11, sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 40 et 200 µm.

15

La viscosité inhérente du PA-11, mesurée à 20 ° C pour une solution de 0,5 g de polymère dans 100 g de m-crésol, est égale à 1.

B) MISE EN OEUVRE

20

La composition de primaire en poudre telle que décrite en A. 2°) est déposée à température ambiante sur la plaque d'acier par projection électrostatique sous charge électrostatique négative de 40 kV, la surface métallique étant à potentiel 0.

Le substrat ainsi revêtu passe dans un four maintenu à 380 ° C où il séjourne pendant 3 mn.

25 Immédiatement après, il est immergé dans une cuve de trempage en lit fluidisé contenant de la poudre de PA-11 tel que définie en A.3°).

Après environ 4 secondes d'immersion, le substrat ainsi revêtu est retiré de la cuve de trempage puis refroidi à l'air après post-fusion.

C) CARACTERISTIQUES DU MATERIAU

1°) Le matériau est un composite comprenant successivement :

- une plaque d'acier sablée (épaisseur 1 mm)
- une couche de primaire d'épaisseur moyenne égale à 20 µm.
- 35 - une couche de revêtement superficiel d'épaisseur comprise entre 200 et 250 µm.

2°) Le matériau décrit en C.1°) subit un test d'adhérence réalisé selon la norme NF T 58-112.

On obtient le résultat d'adhérence suivant :

Classe 4 (très bonne adhérence).

40 Le matériau décrit ci-dessus subit un test de vieillissement au brouillard salin réalisé selon la norme NF X 41-002.

Après 2000 heures d'essai, on obtient les résultats suivants :

- adhérence mesurée selon la norme NF T 58-112 :
Classe 3,5-4 (très bonne adhérence).
- cheminement à partir d'une entaille en croix : 11 mm.
- 45 - cloquage mesuré selon la norme ASTM D 56(81) :
Classe 10 (pas de cloquage).

EXEMPLE 2

50

On renouvelle l'essai de l'EXEMPLE 1 en utilisant différents primaires en poudre dont la composition comprend (en grammes) :

55

EXEMPLE 2.A

- résine époxyde obtenue par réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A. (masse moléculaire : 1400 g ; poids d'équivalent époxyde : 850-950 ; point de ramollissement : 90 ° C)	90
- résine dicyandiamide catalysée ou micronisée	10

EXEMPLE 2.B

- résine époxyde de mêmes caractéristiques qu'en 2.A	92,5
- anhydride phtalique	7,5

EXEMPLE 2.C

- résine époxyde de mêmes caractéristiques qu'en 2.A	92
- diamino diphénylsulfone	8

EXEMPLE 2.D

- résine époxyde de mêmes caractéristiques qu'en 2.A	50
- résine polyester saturée (indice d'acide : 70-85 ; Tg = 55 ° C)	50

EXEMPLE 2.E

- résine époxyde de mêmes caractéristiques qu'en 2.A	50
- résine phénol.aldéhyde (point de fusion : 100 ° C ; aldéhyde.phénol : 1.2 (en M) ; $\overline{M_w}$ = 2000 - 3000)	50

Le substrat métallique est une plaque d'acier sablé et le revêtement superficiel a les mêmes caractéristiques que celles de l'EXEMPLE 1.

Le substrat est revêtu du primaire par projection électrostatique dans les mêmes conditions qu'en 1.B.

Il passe ensuite dans un four maintenu à 330 ° C où il séjourne pendant 10 mn.

Immédiatement après, il est immergé dans une cuve de trempage en lit fluidisé dans les mêmes conditions que celles décrites en 1.B.

Le matériau obtenu est un composite comprenant successivement :

- une plaque d'acier sablé (épaisseur 3 mm)
- une couche de primaire d'épaisseur moyenne égale à 20 μ m
- une couche de revêtement superficiel d'épaisseur comprise entre 200 et 250 μ m.

Les matériaux subissent un test d'adhérence réalisé selon la norme NF T 58-112 et un test de vieillissement au brouillard salin réalisé selon la norme NF X 41-002.

Les résultats sont réunis dans le Tableau I.

EXEMPLE 3

On renouvelle l'essai de l'EXEMPLE 1 en utilisant un primaire en poudre qui comprend (en g).

5	A) - résine époxyde modifiée novolaque (poids d'équivalent époxyde : 500-575 ; point de ramollissement compris entre 90 et 98 ° C ; d = 1,19)	92
	- dicyandiamide micronisée	8
	B) - poly p. vinylphénol de $\overline{M_w}$ compris entre 2000 et 30000, de poids d'équivalent époxyde = 120 et possédant un poids de ramollissement compris entre 140 et 210 ° C.	100

10 Le substrat métallique et le revêtement superficiel ont les mêmes caractéristiques que dans l'EXEMPLE 2 et les conditions de mise en oeuvre et d'évaluation des matériaux obtenus sont identiques à celles décrites dans l'EXEMPLE 2.

Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau I.

15

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

On renouvelle l'essai de l'EXEMPLE 1 en utilisant un primaire liquide qui comprend les résines suivantes :

- 20 - résine époxyde obtenue par réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénoI A dont la masse moléculaire est comprise entre 3000 et 3800 g et le poids d'équivalent époxyde entre 1600 et 4000.
 - résine formo-phénolique de type résol
 - résine aminoplaste mélamine-formol

en solution dans un mélange d'éthylèneglycol, solvant naphta, butanol, isobutanol et méthylisobutyl-cétone.

25 Le substrat métallique et le revêtement superficiel ont les mêmes caractéristiques que ceux de l'EXEMPLE 1.

Les conditions de mise en oeuvre sont identiques à celles décrites en 1.B.

Le matériau obtenu est tel que l'adhérence initiale du revêtement est nulle (Classe O) et le cheminement à la corrosion est total en quelques heures.

30

EXEMPLE 5 (COMPARATIF)

35 On renouvelle l'essai de l'EXEMPLE 1 en utilisant le primaire décrit en 2A dans les conditions opératoires décrites dans la demande de brevet Français N° 2 340 140.

Soit la succession des étapes suivantes :

- Application au pistolet électrostatique (V = - 40 kV) du primaire (épaisseur = 100 μm) sur une plaque d'acier sablé d'épaisseur 1 mm.
 - Chauffage de la plaque recouverte de poudre à 200 ° C pendant 3 mn.
 40 - Application du polyamide-11 après refroidissement de la plaque par projection électrostatique (V = -40 kV) Epaisseur=140 μm.
 - Post-fusion du système à 300 ° C pendant 3 mn.

On obtient ainsi un revêtement bi-couche comprenant

- 45 - une sous-couche époxyde (42 % de l'épaisseur totale du revêtement)
 - une couche de polyamide, l'épaisseur totale du revêtement étant égale à 260 μm.

Les résultats obtenus aux tests d'adhérence et de vieillissement au brouillard salin sont donnés dans le tableau I.

L'aspect de surface du revêtement est assez mauvais avec en particulier un bullage sur les bords correspondant à une dégradation du primaire.

50

55

TABLEAU I

N° d'EX	EX 2A	EX 2B	EX 2C	EX 2D	EX 2E	EX 3A	EX 3B	EX 5
Adhérence t = 0	3-4	4	3	3	4	4	3-4	3
Adhérence après 1500 h B.S.	3-4	2	3	2	3-4	2	3	0
Cheminement B.S.	7	10	4	13	7	10	5	Décollement total dès 500h
Cloquage 1500 h	10	8M	10	8M	10	10	10	-
B.S. = brouillard salin								

15

Revendications

1. Procédé pour revêtir des substrats métalliques à l'aide d'un primaire d'adhérence et d'un revêtement superficiel, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- enduction du substrat avec une ou plusieurs couches de primaire d'adhérence en poudre à base de résines thermodurcissables selon une technique d'application en poudre,
 - chauffage du substrat ainsi revêtu et immédiatement après :
 - application par trempage en lit fluidisé du revêtement superficiel en poudre.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de chauffage du substrat de l'étape b) peut atteindre 380 ° C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le revêtement superficiel est à base de polyamide, de préférence de PA-11 et/ou de PA-12, et/ou à base de polyétherestéramide.
4. Composition de primaire d'adhérence en poudre à base de résine(s) époxydes et de durcisseur(s) de résine(s) époxyde(s) mise en oeuvre dans le procédé tel que défini dans la revendication 1, 2 ou 3.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les durcisseurs de résine(s) époxyde(s) sont choisis parmi les résines de type amine, anhydride d'acide ou isocyanate.
6. Matériaux composites constitués :
- d'un substrat métallique,
 - d'une ou plusieurs couches de primaire d'adhérence tel que défini dans les revendications 1 à 5, d'épaisseur moyenne de préférence comprise entre 10 et 20 µm,
 - d'un revêtement superficiel tel que défini dans les revendications 1 à 3, d'épaisseur moyenne de préférence comprise entre 200 et 400 µm.

40

45

50

55



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.5)
X	FR-A-2 340 140 (CANADA WIRE & CABLE LTD) * Revendications 1,13; page 3, ligne 20; page 6, lignes 25-26 *	1,3,4	B 05 D 1/24 B 05 D 1/38 B 05 D 7/14
A	* Page 11, lignes 18-23 * ---	6	
A	US-A-3 502 492 (SPILLER) * Colonne 1, ligne 39 - colonne 2, ligne 9 * ---	1,4,5	
A	US-A-2 303 822 (JUNKER et al.) * Revendication 1 * -----	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B 05 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-02-1990	Examineur MCCONNELL C.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			