



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



① Numéro de publication : **0 447 323 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91400698.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23D 5/02**

㉑ Date de dépôt : **14.03.91**

③⑩ Priorité : **15.03.90 FR 9003337**

④③ Date de publication de la demande :
18.09.91 Bulletin 91/38

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **FERRO CORPORATION**
1000 Lakeside Avenue
Cleveland Ohio 44114-1183 (US)

⑦② Inventeur : **Bonnal, Jean**
Grande Bréda, Villa Sur Saulx
F-55000 Bar Le Duc (FR)
Inventeur : **Aronica, Alain**
1 Rue Paul Cézanne
F-52100 Saint Dizier (FR)
Inventeur : **Souchard, Thierry**
Cantaloupenburg 62
NL-25014 KM Den Haag (NL)

⑦④ Mandataire : **Boulinguez, Didier et al**
Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

⑤④ Procédé d'émaillage sans dégraissage sur métaux, notamment sur tôle d'acier et composition d'émaillage sans dégraissage.

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé d'émaillage sur un article métallique, notamment sur tôle d'acier, tôle d'aluminium ou tôle revêtue d'aluminium, consistant à appliquer par voie liquide au moins une couche de masse, ou d'émail de couverture dans le cas des supports aluminés, caractérisé en ce qu'on ajoute à une composition d'émaillage par voie liquide au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant lipophile, en ce qu'on applique directement cette composition d'émaillage, à laquelle a été ajouté le produit tensio-actif, sur l'article, sans réaliser préalablement sur celui-ci de traitement de dégraissage et/ou de décapage acide, et en ce qu'on procède ensuite à la vitrification, par cuisson, de l'émail déposé sur l'article ainsi traité, les graisses présentes sur l'article et les agents tensio-actifs disparaissant lors de la cuisson, ce qui évite les défauts d'émaillage après la cuisson. Le produit tensio-actif est constitué de préférence par le diéthanolamide d'acide gras de coprah et dans ce cas sa teneur est de l'ordre de 0,5 %. L'invention a également pour objet une composition d'émaillage sur métaux, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant lipophile, en particulier du diéthanolamide d'acide gras de coprah en une teneur de 0,5 %.

EP 0 447 323 A1

PROCEDE D'EMAILLAGE SANS DEGRAISSAGE SUR METAUX, NOTAMMENT SUR TOLE D'ACIER, ET COMPOSITION D'EMAILLAGE SANS DEGRAISSAGE

L'invention a pour objet un procédé d'émaillage sans dégraissage sur métaux. Elle vise également une composition d'émaillage permettant l'émaillage sur métaux sans dégraissage préalable.

La demande de brevet français n° 2.633.312 a pour objet un procédé d'émaillage sur un article métallique, notamment sur tôle d'acier, consistant à appliquer par voie liquide au moins une couche de masse, caractérisé en ce qu'on ajoute, à une composition d'émaillage par voie liquide, au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant hydrophile, en ce qu'on applique directement cette composition d'émaillage, à laquelle a été ajouté le produit tensio-actif, sur l'article, sans réaliser préalablement sur celui-ci de traitement de dégraissage et/ou de décapage acide, et en ce qu'on procède ensuite à la vitrification, par cuisson, de l'émail déposé sur l'article ainsi traité, les graisses présentes sur l'article et les agents tensio-actifs disparaissant lors de la cuisson, ce qui évite les défauts d'émaillage après cuisson.

Eventuellement, entre l'application de ladite composition d'émaillage qui constitue la couche de masse et le chauffage, on applique une couche d'aspect.

La demande de brevet précitée a également pour objet une composition d'émaillage, permettant l'émaillage sur métaux, notamment sur tôle d'acier, sans dégraissage ni décapage acide avant l'application de la composition d'émaillage, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant hydrophile.

Avantageusement selon cette demande de brevet, le produit tensio-actif est constitué par le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné, de préférence en une teneur de l'ordre de 0,5 %.

La présente demande a pour objet des perfectionnements aux compositions d'émaillage du type de celles mentionnées dans cette demande de brevet et vise un procédé d'émaillage sur un article métallique, notamment sur tôle d'acier, sur tôle d'aluminium ou sur tôle d'acier revêtue d'aluminium, ainsi qu'une composition d'émaillage.

Dans la demande de brevet FR 2.633.312, le produit tensio-actif était avantageusement constitué par le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné (qui est l'ester résultant de la saponification de l'acide laurique par le sorbitol), vendu en particulier sous le nom commercial "TWEEN 20", ce produit ayant un indice HLB de 16,7.

On sait que l'indice HLB est le 1/5ème du pourcentage en poids de la portion hydrophile dans la composition totale d'un produit tensio-actif ou émulsifiant; ainsi un produit tensio-actif complètement hydrophile a un indice HLB égal à $100/5=20$; par contre un émulsifiant ayant un indice HLB de 16,7 comporte une proportion en poids de portions hydrophiles de $16,7 \times 5 = 83,5$ %; il est donc bien fortement hydrophile.

Conformément à cette demande de brevet, la teneur en produit tensio-actif ou émulsifiant hydrophile ajouté était en général de l'ordre de 0,2 à 5 %, notamment de l'ordre de 0,5 % dans le cas du monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné, et le composé tensio-actif ou émulsifiant en question présentait un indice HLB (moyen dans le cas de plusieurs composés) supérieur à 10, valeur qui correspond à la solubilisation de l'huile dans l'eau.

Bien que les compositions d'émaillage élaborées à partir de tensio-actifs hydrophiles (indice HLB supérieur à 10) permettent de réaliser un émaillage liquide mono ou multicouches sans dégraissage préalable et avec de très bons résultats, l'utilisation de ces compositions s'est avérée un peu délicate.

En effet, deux jours après délitage dans l'eau, ces compositions d'émaillage perdent de leur efficacité. Ceci est dû apparemment à une dégradation chimique du monolaurate de sorbitan polyéthoxylé en milieu alcalin. De plus, dans le cas particulier d'utilisation du monolaurate de sorbitan polyéthoxylé (TWEEN 20), on a constaté qu'un séchage de l'émail liquide à des températures supérieures à 140°C conduisait à des défauts après cuisson. On a également constaté que le biscuit d'émail sec était fragile et rendait donc la manipulation des pièces après émaillage délicate.

C'est dans le but de remédier à ces inconvénients et d'augmenter la plage d'utilisation des émaux sans dégraissage que de nouvelles investigations ont été menées, et la Société demanderesse a découvert que, de façon surprenante et inattendue, l'utilisation de tensio-actifs lipophiles, c'est-à-dire présentant un indice HLB inférieur à 10, permettait d'obtenir des résultats tout à fait satisfaisants tout en éliminant les difficultés précitées.

Et l'invention vise donc un procédé d'émaillage sur un article métallique, notamment sur tôle d'acier, mais également sur tôle d'aluminium ou sur tôle d'acier revêtue d'aluminium, consistant à appliquer par voie liquide au moins une couche de masse (ou d'émail de couverture dans le cas des supports non ferreux), caractérisé en ce qu'on ajoute, à une composition d'émaillage par voie liquide, au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant lipophile, en ce qu'on applique directement cette composition d'émaillage, à laquelle a été ajouté le produit tensio-actif, sur l'article, sans réaliser préalablement sur celui-ci de traitement de surface de dégraissage et/ou de décapage acide, et en ce qu'on procède ensuite à la vitrification, par cuisson, de l'émail déposé sur l'article ainsi traité, les graisses présentes sur l'article et les agents tensio-actifs disparaissant lors de la cuisson,

ce qui évite les défauts d'émaillage après cuisson.

Elle a également pour objet une composition d'émaillage, permettant l'émaillage sur métaux, notamment sur tôle d'acier, sur tôle d'aluminium ou sur tôle d'acier revêtue d'aluminium, sans dégraissage, ni décapage acide avant l'application de la composition d'émaillage, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un produit

5 tensio-actif ou émulsifiant lipophile.

L'introduction dans l'émail de composés tensio-actifs lipophiles, possédant un indice HLB inférieur à 10, s'est avérée très performante dans l'émail pour l'émaillage de métaux non dégraissés. La stabilité des barbotines d'émail a ainsi été accrue, de même que la solidité du biscuit d'émail sec.

10 L'utilisation de tensio-actifs lipophiles, et préférentiellement de diéthanolamide d'acide gras de coprah d'indice HLB voisin de 2.4, a permis de faire passer la durée d'utilisation des barbotines d'émail liquide de 2 jours à plus de 21 jours, de sécher ces émaux à des températures supérieures à 140°C, ce qui était impossible auparavant, et de diminuer d'une façon significative la fragilité du biscuit d'émail sec.

Ces résultats apparaissent très surprenants compte-tenu de la différence de nature et d'action des agents tensio-actifs lipophiles, comparativement aux agents tensio-actifs hydrophiles.

15 La teneur en produit tensio-actif lipophile ajoutée est de l'ordre de 0,1 à 5 %, de préférence de l'ordre de 0,2 % à 3 %, et notamment de l'ordre de 0,5 % dans le cas du diéthanolamide d'acide gras de coprah.

La composition d'émaillage selon l'invention comporte de l'ordre de 0,1 à 5 %, et de préférence de l'ordre de 0,2 % à 3 %, d'au moins un composé tensio-actif lipophile ayant un indice HLB (moyen, dans le cas de plusieurs composés) inférieur à 10.

20 En particulier elle a pour objet une telle composition comportant de l'ordre de 0,5 % de diéthanolamide d'acide gras de coprah.

D'autres tensio-actifs lipophiles peuvent également être utilisés. Ceux à base de composés d'amides gras de coprah ont été testés avec de bons résultats. On peut citer parmi ceux-ci le diéthanolamide d'huile de coprah et le condensat de monoalkylolamide de coprah et d'oxyde éthoxylé.

25 Eventuellement, on peut ajouter dans la composition d'émaillage conforme à l'invention un tensio-actif hydrophile et/ou un agent solubilisant du type toluène sulfonate de sodium afin d'augmenter la mouillabilité de la composition et/ou d'augmenter la solubilisation de l'huile dans l'eau.

30 En ce qui concerne l'émaillage sur métaux aluminés, c'est-à-dire sur des tôles d'acier revêtues d'aluminium ou sur des tôles d'aluminium, on signale que quoique de nombreuses compositions d'émaillage soient présentes sur le marché, il n'y en a que très peu qui soient émaillables. La qualité type la plus propice à l'émaillage correspond à une analyse proche des caractéristiques suivantes :

- Mg 0,007 %
- Si 0,25 %
- Mn 1,2 %
- 35 - Cu 0,15 %
- Zn 0,03 %
- Fe 0,5 %
- Al le reste

40 On la trouve commercialisée sous les références 3003 (norme US), 35 (norme anglaise), 4006 (norme française).

L'invention sera plus particulièrement décrite à titre de compléments d'information sans caractères limitatifs.

EXEMPLE 1

45 Réalisation par voie liquide (ou humide) d'une couche de masse d'aspect coloré ou blanc, sans dépôt d'une couche de couverte (technique monocouche).

Sur une tôle d'acier encore revêtue d'huiles de laminage et/ou d'emboutissage, on applique une composition d'émaillage obtenue comme suit :

- 50 - SiO₂ 64,7 %
- B₂O₃ 11,7 %
- R₂O 16,2 % (R = métal alcalin)
- R'O 0,8 % (R' = métal alcalino-terreux)
- CoO 0,96 %
- 55 - CuO 0,43 %
- NiO 1 %
- TiO₂ 2,55 %
- Sb₂O₃ 0,3 %

EP 0 447 323 A1

- MnO₂ 1,38 %
- F 3,26 %

On broie ensuite à sec, dans un moulin à boules, jusqu'à une finesse de 6 à 7 % au tamis de 200 Mesh (ouverture de 75 microns, diamètre des fils de 0,05 mm), cette masse avec les additifs suivants :

5

- Fritte 100 %
- Inerte 10 % (feldspath)
- 10 - K 26 0,15 % (sel de lithium: défloculant)
- Ethylène glycol 0,1 % (accélérateur de broyage)
- Nitrite de sodium 0,08 % (anti-oxydant du métal)
- Argile 6 % (suspensif)
- 15 - diéthanolamide d'acide gras de coprah, vendu sous la
marque EMPILAN CDE 0,5 % (émulsifiant)

20 On délite la poudre ainsi obtenue, en milieu aqueux, et on obtient une barbotine ayant une densité d'environ 1,68.

On applique la barbotine ainsi obtenue en une quantité comprise entre 300 et 450 g/m² de tôle sur une face ou sur les deux faces de celle-ci au moyen d'un pistolet, électrostatique ou non.

On sèche puis on cuit dans un four en continu dont les zones de chauffe sont maintenues à une température comprise entre 800 et 850°C pendant 4 à 8 minutes.

25

EXEMPLES 2 ET 2 BIS

Application de deux couches (couche de masse et couche de finition) par la technique liquide/poudre, avec une seule cuisson.

30 On prépare une masse ayant la composition suivante:

- SiO₂ 41,4 %
- Al₂O₃ 4,9 %
- B₂O₃ 18,7 %
- R₂O 22,7 % (R = métal alcalin)
- 35 - R'O 5,9 % (R' = métal alcalino-terreux)
- P₂O₅ 1 %
- NiO 3 %
- CoO 1,5 %
- F 2 %

40 ou bien la composition suivante (exemple 2 bis) :

- SiO₂ 32,3 %
- R₂O 16,2 %
- CaO 6,7 %
- BaO 13,5 %
- 45 - ZnO 3,1 %
- B₂O₃ 14,2 %
- Al₂O₃ 4,7 %
- P₂O₅ 1,2 %
- F 6,5 %

50 On broie à sec, dans un moulin à boules, jusqu'à une finesse de 1 % au tamis de 325 Mesh (ouverture de 45 microns, diamètre des fils de 0,035 mm), cette masse selon la première (exemple 2) ou la seconde (exemple 2 bis) des compositions précitées avec les additifs supplémentaires suivants :

- Fritte 100 %
- Inerte 10 % (feldspath)
- 55 - K 26 0,15 % (sel de lithium : défloculant)
- Ethylène glycol 0,1 % (accélérateur de broyage)
- Nitrite de sodium 0,08 % (Anti-oxydant du métal)
- Carboxyméthylcellulose 0,3 % (suspensif organique)

EP 0 447 323 A1

- EMPILAN CDE 0,5 % (émulsifiant)

On délite la poudre ainsi obtenue en milieu aqueux et on obtient une barbotine ayant une densité comprise entre 1,53 et 1,60.

5 On applique cette barbotine au moyen d'un pistolet, par voie électrostatique par exemple, sur une tôle non dégraissée mais fraîchement emboutie, et ceci en une quantité de 50 à 150 g d'émail sec par m² de tôle.

On effectue un séchage très rapide.

On applique une seconde couche d'émail, soit blanche, soit colorée, par voie électrostatique sur la couche de masse sèche.

Dans le cas d'une couche blanche, l'émail blanc en poudre peut avoir la composition ci-après :

10 - B₂O₃ 17,1 %
- R₂O 16,4 %
- P₂O₅ 1,2 %
- SiO₂ 44,3 %
- TiO₂ 19,1 %
15 - ZrO₂ 1,2 %
- F 1,3 %

préparé comme indiqué dans le brevet US 3 928 668.

On réalise la cuisson dans un four en continu dont les zones de chauffe sont maintenues à des températures comprises entre 800 et 850°C pendant 4 à 8 minutes.

20

EXEMPLE 3

Application de deux couches (couche de masse et couche de finition) par la technique liquide/liquide.

25 On utilise pour appliquer la couche de masse (première couche) la même barbotine que celle de l'exemple 2.

Puis on applique une seconde couche d'émail (couverte) sans avoir séché la couche de masse, en une quantité comprise entre 300 et 450 grammes par m² de tôle.

Cette seconde couche est avantageusement un émail coloré brun obtenu de la façon suivante :

On prépare tout d'abord un émail blanc de composition suivante :

30 - B₂O₃ 17,1 %
- R₂O 16,4 %
- P₂O₅ 1,2 %
- SiO₂ 44,3 %
- TiO₂ 19,1 %
35 - ZrO₂ 1,2 %
- F 1,3 %

On broie à sec, dans un moulin à boules, jusqu'à une finesse de 10 % au tamis de 325 Mesh précité, cet émail blanc avec les produits suivants :

| | | | |
|----|---|------|---|
| 40 | - Fritte | 100 | % |
| | - K 26 (sel de lithium comme défloculant) | 0,15 | % |
| | - Ethylène glycol (accélérateur de broyage) | 0,1 | % |
| 45 | - Argile (suspensif) | 6 | % |
| | - EMPILAN CDE | 0,5 | % |
| | - CPT 1131 (colorant) | 3 | % |

50 La composition précédente est appliquée sur la couche de masse encore humide, au moyen d'un pistolet, pour former la couche de finition, et on réalise la cuisson dans un four en continu dont les zones de chauffage sont maintenues à une température comprise entre 800 et 850°C pendant 4 à 8 minutes.

EXEMPLE 4

55

Réalisation par voie liquide d'une couche d'émail de couverture sur un article en aluminium.

Sur un article aluminé (tôle d'acier revêtue d'aluminium ou tôle d'aluminium) encore recouvert d'huile de laminage et/ou d'emboutissage, on applique une composition d'émaillage de couverture.

Cette couverture est, par exemple, un émail blanc pour aluminium de formulation en oxyde comme suit :

- SiO₂ 30-35 %
- Na₂O 17-20 %
- K₂O 10-13 %
- 5 - Li₂O 2-4 %
- TiO₂ 20-25 %
- BaO 0-3 %
- P₂O₅ 1-2 %
- V₂O₅ 7-10 %
- 10 - NO₂ 1-3 %

On broie, dans un broyeur à boules, jusqu'à une finesse de 0,1 à 0,2 cc de refus (pour une prise de 50 cc de barbotine) au tamis 325 mesh (ouverture de 45 microns, diamètre des fils de 0,035 mm), cet émail blanc avec les produits suivants :

- Fritte 100 %
- 15 - Acide borique 4 à 4,5 %
- Métasilicate de soude 1 %
- Potasse caustique 0,6 à 1 %
- Oxyde de titane (opacifiant) 10 à 15 %
- Eau 50 à 60 %

20 On obtient ainsi une barbotine d'émail d'une densité d'environ 1,70-1,75.

On mélange cette barbotine avec 0,5 % de diéthanolamide d'acide gras de coprah.

On applique sur la pièce aluminée la barbotine d'émail ainsi obtenue, en une épaisseur comprise entre 50 et 80 microns.

25 On cuit ensuite la pièce ainsi revêtue dans un four (box ou continu), dont les zones de chauffe sont maintenues à des températures comprises entre 500 et 580°C pendant 5 à 10 minutes.

EXEMPLE 5

30 On répète le mode de mise en oeuvre de l'exemple 1, à part qu'on mélange la barbotine non pas uniquement avec 0,5 % de diéthanolamide d'acide gras de coprah, mais avec 0,5 % d'un mélange de nonyphénol éthoxylé à 8 groupes éthoxy par molécule et de toluène sulfonate de sodium dans les proportions suivantes :

- Nonyphénol éthoxylé 50 %
- Toluène sulfonate de sodium 50 %

35 EXEMPLE 6

Réalisation par voie liquide d'une couche d'émail auto-nettoyant catalytique sur un article aluminé (tôle d'acier revêtue d'aluminium ou tôle d'aluminium).

40 Sur un article en aluminium encore revêtu d'huile de laminage et/ou d'emboutissage, on applique une composition d'émail auto-nettoyant catalytique pour aluminium de formulation en oxyde comme suit :

- SiO₂ 23-27 %
- Al₂O₃ 20-23 %
- B₂O₃ 2-5 %
- Na₂O 8-12 %
- 45 - K₂O 5-7 %
- Li₂O 0-2 %
- BaO 0-2 %
- P₂O₅ 0-2 %
- Cr₂O₃ 0-2 %
- 50 - TiO₂ 8-12 %
- Fe₂O₃ 8-12 %
- MnO₂ 8-12 %

55 On broie, dans un broyeur à boules, jusqu'à une finesse de 5 à 6 cc de refus (pour une prise de 50 cc de barbotine), au tamis 200 mesh (ouverture de 75 microns, diamètre des fils de 0,05 mm), cet émail auto-nettoyant avec les produits suivants :

- Fritte 100 %
- Urée 0,5 à 1 %
- Argile 6 à 8 %

Eau 50 % à 60 %

On obtient ainsi une barbotine d'émail d'une densité d'environ 1,70-1,75.

On mélange cette barbotine avec 0,2 %, 0,5 % et 1 % d'un mélange de composition :

- | | | |
|----|---|-----|
| 5 | - Diéthanolamide d'acide gras de coprah | 1/3 |
| | - Nonylphénol éthoxylé à au moins 6 groupes éthoxy par molécule | 1/3 |
| 10 | - Toluène sulfonate de sodium | 1/3 |

On applique sur la pièce aluminée la barbotine d'émail ainsi obtenue en une épaisseur comprise entre 100 et 150 microns.

On cuit ensuite la pièce ainsi revêtue dans un four (box ou continu), dont les zones de chauffe sont maintenues à des températures comprises entre 500 et 580°C pendant 5 à 10 minutes.

Les pièces ainsi traitées sont identiques aux pièces élaborées avec un dégraissage préalable, tant au niveau de l'adhérence que de l'aspect de surface.

Comme il va de soi, l'invention ne se limite nullement aux modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

20

Revendications

- 25 1. Procédé d'émaillage sur un article métallique, notamment sur tôle d'acier, sur tôle d'aluminium ou sur tôle revêtue d'aluminium, consistant à appliquer par voie liquide au moins une couche de masse, ou d'émail de couverture dans le cas des supports aluminés, caractérisé en ce qu'on ajoute à une composition d'émaillage par voie liquide au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant lipophile, en ce qu'on applique directement cette composition d'émaillage, à laquelle a été ajouté le produit tensio-actif, sur l'article, sans réaliser préalablement sur celui-ci de traitement de surface de dégraissage et/ou de décapage acide, et en ce qu'on procède ensuite à la vitrification, par cuisson, de l'émail déposé sur l'article ainsi traité.
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, entre l'application de ladite composition d'émaillage qui constitue la couche de masse et le chauffage, on applique une couche d'aspect, soit par voie sèche, soit par voie humide.
- 35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le produit tensio-actif est constitué par le diéthanolamide d'acide gras de coprah.
- 40 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en produit tensio-actif ou émulsifiant ajouté est de l'ordre de 0,1 % à 5 %, et de préférence de l'ordre de 0,2 % à 3 %.
- 45 5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la teneur en diéthanolamide d'acide gras de coprah est de l'ordre de 0,5 %.
- 50 6. Composition d'émaillage, permettant l'émaillage sur métaux, notamment sur tôle d'acier, tôle d'aluminium ou tôle revêtue d'aluminium, sans dégraissage, ni décapage acide avant l'application de la composition d'émaillage, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un produit tensio-actif ou émulsifiant lipophile.
7. Composition d'émaillage selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comporte de l'ordre de 0,1 à 5 %, et de préférence de 0,2 % à 3 %, d'un composé tensioactif ayant un indice HLB inférieur à 10.
8. Composition selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisée en ce qu'elle comporte de l'ordre de 0,5 % de diéthanolamide d'acide gras de coprah.

55

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0698

| 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) |
| A, D | EP-A-0 348 291 (FERRO CORP) & FR-A-2 633 312 ----- | | C 23 D 5/02 |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| | | | C 23 D 5/02 C 23 D 5/00 |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 27-05-1991 | Examineur VAN LEEUWEN R.H. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | | |

EPO FORM 1503 (11.82) (P.4/02)