



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93400213.0**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C23C 22/80**

㉔ Date de dépôt : **28.01.93**

③① Priorité : **29.01.92 FR 9200945**

④③ Date de publication de la demande :  
**04.08.93 Bulletin 93/31**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE ES GB IT LI NL SE**

⑦① Demandeur : **C F P I**  
**28 Boulevard Camélinat, Boîte Postale 75**  
**F-92233 Gennevilliers Cédex (FR)**

⑦② Inventeur : **Schapira, Joseph**  
**32 Rue Miollis**  
**F-75015 Paris (FR)**  
Inventeur : **Droniou, Patrick**  
**5 Ter rue Tilly**  
**F-92700 Colombes (FR)**  
Inventeur : **Sudour, Michel**  
**5 Allée Pablo Picasso, St Martin du Tertre**  
**F-95270 Luzarches (FR)**  
Inventeur : **Lerouge née Bouaffre, Véronique**  
**20 Avenue Le Mignon**  
**F-92270 Colombes (FR)**

⑦④ Mandataire : **Koch, Gustave**  
**Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam**  
**F-75009 Paris (FR)**

⑤④ **Concentré pour bain d'activation et d'affinage et bain obtenu à partir de ce concentré.**

⑤⑦ Concentré pour bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre dans les procédés de phosphatation au zinc, caractérisé par le fait qu'il est à base d'une dispersion aqueuse ayant une teneur de 2 à 20% en poids de sel de Jernstedt, la teneur de la dispersion en titane étant par conséquent de 140 à 10000 ppm de Ti, cette dispersion comprenant de plus :  
— une proportion de 0,2 à 8% en poids d'au moins un agent dispersant ou séquestrant et  
— une proportion de 0,05 à 7% en poids d'au moins un agent épaississant à base de polysaccharide.

L'invention a pour objet un concentré liquide propre à fournir, par dilution avec une quantité appropriée d'eau, un bain d'activation et d'affinage au titane destiné à être mis en oeuvre dans un procédé de phosphatation cristalline au zinc.

Elle vise également le bain d'activation et d'affinage obtenu à l'aide du susdit concentré.

5 Les procédés de phosphatation cristalline au zinc sur des substrats en acier, aluminium, acier zingué ou zingué allié de nickel, de cobalt, d'aluminium ou de fer sont largement répandus et utilisés pour protéger lesdits substrats contre la corrosion ou pour abaisser les coefficients de friction lorsque ces substrats sont soumis à des déformations à froid.

Ils comprennent en général:

- 10 - une ou plusieurs étapes de dégraissage alcalin,
- une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau de ville courante,
- une étape d'activation et d'affinage,
- une étape de phosphatation au zinc proprement dite,
- une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau,
- 15 - de préférence, une étape de rinçage final passivant, notamment à l'aide de sels de chrome hexavalent ou de mélanges de chrome hexavalent et de chrome trivalent.

Avant le traitement de phosphatation proprement dit, l'étape d'activation permet de créer sur la surface métallique, qui a été nettoyée, des hétérogénéités chimiques qui favorisent par la suite la germination de la couche de phosphates cristallins et permettent ainsi la formation d'un revêtement fin et dense. Un tel revêtement est recherché

- soit pour permettre un meilleur accrochage d'une couche éventuelle ultérieure de peinture et une meilleure résistance à la corrosion en cas de blessure de la couche ou feuillet de peinture,
- soit pour disposer, dans le cadre d'un traitement de déformation à froid, de cristaux fortement accrochés sur leur substrat métallique.

25 Les étapes notamment d'activation et de phosphatation sont généralement effectuées par pulvérisation du bain approprié sur le substrat, par trempe du substrat dans le bain ou par pulvérisation et trempe successives.

L'étape d'activation peut éventuellement être réalisée en même temps que l'étape de dégraissage en mélangeant à la solution aqueuse de dégraissage un produit concentré d'activation, ou en préparant un bain de dégraissage-activation à partir d'un composé concentré de dégraissage comprenant un concentré d'activation. Une telle simultanéité des deux étapes se rencontre sur des installations de traitement de surfaces n'utilisant que l'aspersion au moment de l'étape de phosphatation. Cependant, si l'étape de phosphatation comporte également une phase d'immersion, seule une étape indépendante d'activation permet d'obtenir ultérieurement une phosphatation fine et dense.

35 Le titane, mis en oeuvre au moment de l'étape d'activation et d'affinage, constitue l'agent affineur; les bains d'activation et d'affinage sont généralement à base de sels de titane et contiennent des phosphates alcalins.

Il est connu de les préparer à partir de concentrés solides pulvérulents constitués généralement par des mélanges de phosphates alcalins et de sels de titane colloïdaux, connus sous le nom de sels de Jernstedt, décrits par exemple dans le brevet US 2.456.947.

40 Un tel sel de Jernstedt peut être obtenu en mélangeant 95 parties de phosphate disodique avec 5 parties de fluotitanate de potassium dans une quantité suffisante d'eau pour les dissoudre; on peut également ajouter à ce mélange des polyphosphates de sodium et de potassium, notamment en une proportion de 1 à 300 parties en poids de  $P_2O_7^{4-}$ . L'eau est ensuite éliminée du mélange par évaporation jusqu'à l'obtention d'un produit pulvérulent.

45 Au lieu du fluotitanate de potassium comme source de titane, on peut utiliser le sulfate, l'oxyde ou l'oxy-sulfate de titane.

Un exemple de sel de Jernstedt communément employé et commercialisé par la Demanderesse sous la marque FIXODINE 5 est constitué de:

- 50 - de 0,7 à 5 % en poids de titane exprimé en titane (IV) sous forme de phosphate de titane,
- de 85 à 99,3% en poids de phosphate de sodium,
- de 0 à 10 % en poids de polyphosphate de sodium.

Comme indiqué plus haut, les concentrés connus, à partir desquels sont préparés les bains d'activation et d'affinage, sont des produits pulvérulents.

55 Ils présentent les inconvénients suivants:

- ils contiennent de l'eau dans la mesure où, lors de leur fabrication, il n'est guère envisageable du point de vue économique de les chauffer à plus de 110°C pour éliminer l'eau totalement, une partie de celle-ci demeurant donc dans la poudre obtenue, ce qui conduit fréquemment à la formation d'agglomérats

qui sont difficilement solubles; la formation de ces agglomérats est par ailleurs favorisée par l'humidité régnant dans les ateliers de traitement de surface et par l'hygroscopicité de la poudre;

- ils comportent une proportion non négligeable de fines particules susceptibles de polluer l'atmosphère du local de mise en oeuvre; de plus, l'utilisateur est obligé de réaliser, pour préparer le bain d'activation, une solution-mère aqueuse à partir du concentré; cette solution-mère doit être préparée sous forte agitation, dans la mesure où les sels de Jernstedt sont fortement insolubles dans de telles conditions de préparation;
- ils doivent être introduits de manière régulière, donc de préférence automatique, dans l'eau de dilution au moment de la préparation du bain d'activation étant donné que l'étape d'activation induit la nucléation de la phase ultérieure de phosphatation; or, les appareillages d'introduction automatique de poudre sont souvent constitués par des vis sans fin placées sous des trémies d'alimentation de poudre et de telles vis compriment la poudre et occasionnent fréquemment l'apparition d'agglomérats qui bloquent le fonctionnement des dites vis.

Cette présentation en poudre était jusqu'à présent rendue nécessaire par le fait que le sel de Jernstedt, une fois introduit dans l'eau, forme après quelques heures une suspension de cristaux insolubles susceptibles de grossir dans le temps. Or, il est connu que seuls les fins cristaux (taille < 3 µm) conduisent à l'effet d'activation recherché.

Il a bien été proposé d'avoir recours à des concentrés liquides (EP-A-454 212) toujours à base de sels de Jernstedt et qui, du fait précisément de leur nature liquide, ne présentent plus les inconvénients dus à la nature pulvérulente des concentrés solides antérieurement décrits.

Toutefois et quoique susceptibles d'être stockés pendant trois mois sans sédimentation grâce à l'adjonction d'épaississants, notamment de polysaccharides bien connus pour leurs multiples propriétés épaississantes, ces concentrés liquides présentent l'inconvénient majeur de devoir comporter une teneur en titane suffisamment élevée pour fournir, par dilution avec la quantité normale d'eau, après un stockage de plusieurs mois, un bain d'activation efficace, c'est-à-dire présentant une teneur en titane, toujours finement cristallisé, propre à conférer au bain les qualités d'activation recherchées; et une telle teneur élevée en titane au niveau du concentré fait qu'un bain d'activation préparé à partir de ce concentré immédiatement après sa préparation ou peu de temps après cette préparation, et donc avant tout grossissement des cristaux, aura à son tour une concentration en titane telle que le traitement d'un substrat à l'aide d'un tel bain d'activation se traduirait par une surface beaucoup trop activée, ce qui conduirait, au moment de la phosphatation proprement dite, à une couche d'épaisseur quasiment nulle; il s'agirait alors plus d'une couche de passivation que de phosphatation.

L'invention a donc pour but, surtout, de fournir un concentré propre à la préparation des bains d'activation et d'affinage du genre en question et ne présentant plus les inconvénients des concentrés de l'art antérieur.

Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que ce but était atteint dès lors que ledit concentré se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse ayant une teneur de 2 à 20% en poids de sel de Jernstedt, la teneur de la dispersion en titane étant par conséquent de 140 à 10000 ppm de Ti, cette dispersion comprenant de plus:

- une proportion de 0, 2 à 8% en poids d'au moins un agent dispersant ou séquestrant précisé ci-après et
- une proportion de 0,05 à 7% en poids d'au moins un agent épaississant à base de polysaccharide également précisé ci-après.

Le concentré ainsi constitué est stable pendant au moins trois mois tant du point de vue physique que du point de vue activité et est propre à fournir à tout moment --c'est-à-dire aussi bien juste après sa préparation qu'après un stockage de plusieurs mois--, et par dilution avec la même quantité d'eau, un bain d'activation et d'affinage présentant une teneur en Ti de 1 à 75 ppm et donnant des résultats satisfaisants du point de vue de l'activation du substrat traité.

Il s'ensuit que l'invention a pour objet, à titre de concentré propre à la préparation des bains d'activation et d'affinage mis en oeuvre dans les procédés de phosphatation au zinc, une dispersion aqueuse de sels de Jernstedt d'une teneur en ces sels de 2 à 20% en poids, ce qui correspond à une concentration en Ti de 140 à 10000 ppm, ladite dispersion contenant de plus:

- une proportion de 0,2 à 8% en poids d'au moins un agent dispersant ou séquestrant choisi dans le groupe comprenant les phosphonates des métaux alcalins ou de l'ammoniaque, les sels alcalins ou de l'ammoniaque d'acides carboxyliques séquestrants, et toutes les combinaisons de plusieurs de ces dérivés, étant entendu
- que les phosphonates sont choisis de préférence dans le groupe comprenant ceux des acides
  - hydroxyméthyl-phosphonique,
  - hydroxypropyl-phosphonique,
  - 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique,

- amino-tri(méthylène-phosphonique),
  - éthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphonique),
  - 2-phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylique et
  - que, parmi les acides carboxyliques séquestrants, l'acide nitrilotriacétique ou NTA est préféré,
- 5 - une proportion de 0,05 à 7% en poids d'au moins un agent épaississant à base de polysaccharide obtenu par fermentation d'un milieu nutritif à base d'un hydrate de carbone constitué notamment par un sucre comme le glucose, le saccharose, le fructose, le maltose, le lactose ou le galactose, et/ou d'une source d'azote organique et/ou minérale constituée notamment par un nitrate alcalin, un sel minéral d'ammonium, le caséinate de sodium et l'extrait soluble de maïs, sous l'action d'un microorganisme choisi dans
- 10 la classe des Xanthomonas ou des Sclerotia, le Xanthomonas campestris ou le Sclerotium rolfsii étant préférés.

La teneur en sel de Jernstedt est comprise de préférence entre 4 et 15% en poids du concentré liquide.

La proportion en séquestrant ou dispersant est, de préférence, comprise entre 0,5 et 5% en poids du concentré liquide.

- 15 La proportion en polysaccharide est comprise de préférence entre 0,1 et 2% en poids du concentré liquide.

Le concentré liquide conforme à l'invention peut comporter des composés anti-gel pour le rendre stockable à des températures inférieures à 0°C; le composé anti-gel peut être choisi parmi les dérivés glycoliques tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou des glycols à poids moléculaire supérieur ou encore des dérivés azotés tels que l'urée.

- 20 Le pH du concentré liquide est ajusté de préférence entre 7 et 10 et plus préférentiellement encore entre 7 et 9; pour ce faire, on peut avoir recours à un dérivé alcalin tel que la soude, la potasse, les carbonates de métaux alcalins ou d'ammoniaque, les phosphates tels que le phosphate trisodique ou tripotassique, les pyro- ou tripolyphosphates de sodium ou de potassium, et les sels alcalins ou d'ammoniaque d'acides carboxyliques tels que les citrates.

- 25 Le bain d'activation et d'affinage conforme à l'invention, obtenu par dilution du susdit concentré à raison de 3 à 30 g/l d'eau, comprend:

- de 60 à 6000 mg/l de sel de Jernstedt, soit entre 1 et 75 mg/l de titane sous forme de phosphate de titane dans une matrice de phosphates alcalins,
  - de 15 à 1500 mg/l de dérivé d'acide carboxylique séquestrant et/ou d'un acide phosphonique dispersant,
  - de 3 à 600 mg/l d'un polysaccharide obtenu par fermentation d'un milieu nutritif par un microorganisme,
- 30 le complément à 1 litre étant apporté par de l'eau.

- Pour montrer l'aptitude des concentrés conformes à l'invention à fournir, par une dilution constante, soit juste après leur préparation, soit à tout moment et au moins pendant trois mois après leur préparation, des bains d'activation et d'affinage donnant toute satisfaction dans les procédés de phosphatation au zinc, on a effectué des essais comportant une mesure de l'efficacité des bains obtenus par dilution des concentrés selon
- 35 l'invention dans un procédé de traitement de surface comprenant une phosphatation, d'une part, immédiatement après dilution et, d'autre part, après un stockage à température variable.

Le procédé de traitement de surface, qui est le même pour tous les essais d'efficacité, comprend les étapes suivantes:

- 40 - dégraissage alcalin par immersion à 60°C pendant 3 minutes dans une solution aqueuse à 2% d'un dégraissant alcalin silicaté commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque de fabrique RI-DOLINE 1550 CF/2, additionné de 0,2% d'un composé tensio-actif également commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque RIDOSOL 550 CF,
- rinçage à l'eau de ville courante à température ambiante,
- 45 - activation par immersion à température ambiante pendant 1 minute dans un bain dilué réalisé à partir d'eau et du concentré liquide conforme à l'invention,
- phosphatation au zinc dans une solution aqueuse à base de phosphates acides de zinc, commercialisée par la Société Demanderesse sous la marque GRANODINE 958 CF, pendant 3 minutes à 53°C,
- rinçage à l'eau de ville courante,
- 50 - séchage pendant 5 minutes sous courant d'air chaud à 80°C.

S'attachant ici à étudier l'influence des différents bains d'activation sur la morphologie et la quantité de cristaux de phosphate de zinc déposés dans l'étape d'activation, on a omis les étapes ultérieures classiques de passivation et de mise en peinture.

- Les études de morphologie peuvent être réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage réglé
- 55 pour permettre un grossissement de 1500 fois.

Les études de consistance peuvent être réalisées par pesée de la quantité de phosphate de zinc déposé après dissolution du dépôt en milieu décapant.

Les substrats utilisés pour les essais sont constitués de plaquettes en acier laminé à froid, en acier élec-

trozingué ou en acier galvanisé à chaud et dont les dimensions sont de 10 cm x 20 cm x 0,7 mm.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et dans lesquels sont décrits des modes de réalisation avantageux de l'invention.

## 5 EXEMPLE 1

On dilue sous forte agitation, dans 500 g d'eau déminéralisée à 60°C, 100 g de sel de Jernstedt (celui commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque FIXODINE 5), 4 g de polysaccharide (celui commercialisé par la Société KELCO sous la marque KELZAN S) et 10 g de sel tétrasodique de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique.

On ajuste la masse de la composition à 1000 g avec de l'eau déminéralisée.

Cette préparation est homogénéisée et est utilisée comme concentré liquide conforme à l'invention.

Elle est diluée à raison de 10 g par litre d'eau déminéralisée pour constituer une solution aqueuse diluée d'activation ou bain d'activation.

Le susdit concentré liquide est homogène et opalescent. On le sépare en trois fractions égales qui sont stockées pendant trois mois à respectivement 4°C, 20°C et 40°C.

Après ce stockage et après avoir amené à 20°C les fractions stockées à respectivement 4°C et 40°C, on vérifie qu'aucune des trois fractions ne présente ni de déphasage, ni de sédimentation, ni de cristallisation, ni d'épaississant appréciable.

Le bain d'activation obtenu à partir de ce concentré est étudié en comparaison avec un bain préparé à partir d'un sel de Jernstedt en poudre (toujours celui commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque FIXODINE 5).

On procède au traitement de surface décrit plus haut et on enregistre les résultats suivants:

TABLEAU I

Taille des cristaux (en micromètres)					
Bain d'activation obtenu à partir du	Stockage du concentré (jours)	Concentration du bain (g/l)	Taille des cristaux (en µm)		
			Substrat		
			Acier	Galvanisé	Electrozingué
Concentré conforme à l'invention	0	10	1,5	2,0	2,0
	90	10	2,0	4,0	2,0
Concentré classique (FIXODINE 5)	0	1	2,5	4,0	3,0
	90	1	2,5	4,0	3,0

TABLEAU II

5	Bain d'activation obtenu à partir du	Stockage du concentré (jours)	Concentration du bain (g/l)	Poids de couche (g/m <sup>2</sup> )		
				Substrat		
				Acier	Galvanisé	Electrozingué
10	Concentré conforme à l'invention	0	10	2,0	1,8	2,2
		90	10	2,2	3,1	2,4
15	Concentré classique (FIXODINE 5)	0	1	2,3	2,7	2,7
		90	1	2,3	2,7	2,7

20 Il résulte des Tableaux I et II que le concentré liquide conforme à l'invention est stable après trois mois de stockage et fournit des bains d'une activité équivalente à celle des bains obtenus au bout de trois mois à partir des concentrés solides pulvérulents de l'art antérieur.

#### 25 EXEMPLE 2

On prépare des concentrés liquides pour bains d'activation d'une manière identique à celle décrite dans l'exemple 1 en remplaçant le polysaccharide par différents agents épaississants couramment utilisés pour stabiliser les concentrés aqueux contenant des dispersions de solides.

Les autres ingrédients ne sont pas changés.

30 Des échantillons de ces concentrés sont respectivement stockés à 4°C, 20°C et 40°C et l'on note le temps nécessaire pour qu'apparaisse une décantation supérieure à 10% en volume du concentré, ce phénomène étant jugé inacceptable pour la stabilité d'un concentré liquide.

Les résultats sont réunis dans le tableau III.

35

40

45

50

55

TABLEAU III

5	Nature de l'épaississant	Quantité en g dans 1000 g de concentré	DECANTATION		
			Temps en jours nécessaire à la décantation de 10% du composé		
			Après stockage à		
			4°C	20°C	40°C
	Aucun		0	0	0
15	Alginate d'ammonium (marque CECAL-GUM A 500)	20	7	3	1
20	Cellulose (CMC) (marque BLANOSE 7 HC)	17	GEL NON POMPA-BLE en 2 jours		
25	Alumino-silicate (marque CLARSOL FB2)	30	15	15	8
	Magnésio-silicate (marque BENTONE 38)	100	0	0	0
30	Silicate Mg et Al (marque VEEGUM F)	40	30	30	7

35 On rappelle que

- le CECALGUM A 500 est commercialisé par la Société CECA
- le BLANOSE 7HC est commercialisé par la Société HOECHST
- le CLARSOL FB2 est commercialisé par la Société CECA
- le BENTONE 38 est commercialisé par la Société CECA
- le VEEGUM F est commercialisé par la Société VAN DER BILT.

40 Il apparaît clairement à l'examen du Tableau III qu'aucun des épaississants même issus de cellulose comme la carboxyméthylcellulose, et bien qu'utilisés à des concentrations régulièrement employées en vue de produire une viscosité mesurée au viscosimètre Brookfield à 20 tours/mn compris entre 800 et 2000 cps, ne conduit à une stabilité comparable à celle obtenue à l'exemple 1.

45 La nature de l'épaississant est donc déterminante.

### EXEMPLE 3

50 On prépare des concentrés liquides pour bains d'activation d'une manière identique à celle décrite dans l'exemple 1, en remplaçant l'acide 1-hydroxyéthylidène-1-,1-diphosphonique par différents autres agents dispersants.

Les autres ingrédients ne sont pas changés.

55 Des échantillons de ces concentrés sont stockés respectivement à 4°C, 20°C et 40°C et l'on note le temps nécessaire pour qu'apparaisse une cristallisation persistante après retour à 20°C, l'apparition de ce phénomène étant jugée inacceptable pour un concentré liquide.

Ensuite, on dilue les concentrés à 10 g/l dans de l'eau déminéralisée pour former des bains d'activation et l'on réalise le traitement de surface cité dans l'exemple 1 sur des plaquettes en acier.

On vérifie si le produit est toujours activant (cristaux comparables à ceux obtenus dans l'exemple 1).

Les résultats sont réunis dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

5	Nature de l'épaississant	Quantité en g dans 1000 g de concentré	Temps de stockage (jours) au bout desquels apparaissent des cristaux grossiers			Effet activant après dilution
			Après stockage			
			4°C	20°C	40°C	
10	Aucun	-	> 90	> 90	> 90	NEGATIF
15	Acide polyacrylique (COATEX TH-50-50)	20	> 90	> 90	> 90	NEGATIF
20	NTA	10	> 90	> 90	> 90	POSITIF
	NTA	120	4	4	> 90	POSITIF
	ATP	20	> 90	> 90	> 90	POSITIF
25	Pyrophosphate-tétrapotassique	100	> 90	> 90	> 90	NEGATIF
30	Tripolyphosphate de sodium	100	> 90	> 90	> 90	NEGATIF
35	Hexamétaphosphate de sodium	100	> 90	> 90	> 90	NEGATIF

40 Le COATEX TH 50-50 est commercialisé par la Société COATEX

NTA : sel de sodium de l'acide nitrilotriacétique

ATP : sel pentasodique de l'acide amino-tri(méthylène)phosphonique).

45 A l'examen des résultats réunis dans le Tableau IV, il apparaît clairement que seuls le NTA et l'ATP, utilisés en proportions convenables, présentent l'avantage non seulement de rendre le concentré conforme à l'invention stable à l'égard de la cristallisation mais également de fournir après stockage à différentes températures des bains utilisables car présentant des propriétés activantes.

Un tel résultat n'était pas évident dans la mesure où l'homme de l'art s'attendait à ce que tous les dispersants et/ou séquestrants agissent de la même manière.

50 La nécessité de la présence simultanée dans le concentré liquide conforme à l'invention d'une quantité efficace d'un agent séquestrant et/ou dispersant et d'un polysaccharide, choisis l'un et l'autre dans les groupes indiqués plus haut, est donc clairement établie.

## Revendications

55

1. Concentré pour bain d'activation et d'affinage mis en oeuvre dans les procédés de phosphatation au zinc, caractérisé par le fait qu'il est à base d'une dispersion aqueuse de sels de Jernstedt d'une teneur en ces



sels de 2 à 20% en poids, ce qui correspond à une concentration en Ti de 140 à 10000 ppm, ladite dispersion contenant de plus:

- 5       - une proportion de 0,2 à 8% en poids d'au moins un agent dispersant ou séquestrant choisi dans le groupe comprenant les phosphonates des métaux alcalins ou de l'ammoniaque, les sels alcalins ou de l'ammoniaque d'acides carboxyliques séquestrants, et toutes les combinaisons de plusieurs de ces dérivés, étant entendu
  - 10       - que les phosphonates sont choisis de préférence dans le groupe comprenant ceux des acides
    - hydroxyméthyl-phosphonique,
    - hydroxypropyl-phosphonique,
    - 10       - 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique,
    - amino-tri(méthylène-phosphonique),
    - éthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphonique),
    - 2-phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylique et
    - 15       - que, parmi les acides carboxyliques séquestrants, l'acide nitrilotriacétique ou NTA est préféré,
  - 20       - une proportion de 0,05 à 7% en poids d'au moins un agent épaississant à base de polysaccharide obtenu par fermentation d'un milieu nutritif à base d'un hydrate de carbone constitué notamment par un sucre comme le glucose, le saccharose, le fructose, le maltose, le lactose ou le galactose, et/ou d'une source d'azote organique et/ou minérale constituée notamment par un nitrate alcalin, un sel minéral d'ammonium, le caséinate de sodium et l'extrait soluble de maïs, sous l'action d'un microorganisme choisi dans la classe des Xanthomonas ou des Sclerotia, le Xanthomonas campestris ou le Sclerotium rolfsii étant préférés.
- 25       2. Concentré selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la teneur en sel de Jernstedt est comprise de préférence entre 4 et 15% en poids du concentré liquide.
- 30       3. Concentré selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la proportion en séquestrant ou dispersant est, de préférence, comprise entre 0,5 et 5% en poids du concentré liquide.
- 35       4. Concentré selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la proportion en polysaccharide est comprise de préférence entre 0,1 et 2% en poids du concentré liquide.
- 40       5. Bain d'activation et d'affinage caractérisé par le fait qu'il est obtenu par dilution du concentré selon l'une des revendications 1 à 4, à raison de 3 à 30 g/l d'eau et qu'il comprend:
  - de 60 à 6000 mg/l de sel de Jernstedt, soit entre 1 et 75 mg/l de titane sous forme de phosphate de titane dans une matrice de phosphates alcalins,
  - 45       - de 15 à 1500 mg/l de dérivé d'acide carboxylique séquestrant et/ou d'un acide phosphonique dispersant,
  - de 3 à 600 mg/l d'un polysaccharide obtenu par fermentation d'un milieu nutritif par un microorganisme,
  - 50       le complément à 1 litre étant apporté par de l'eau.

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0213

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,D	EP-A-0 454 212 (METALLGESELLSCHAFT) * page 4, ligne 31 - page 4, ligne 42; revendications 1,6,7,11; exemples 2,nr,5 *	1-5	C23C22/80
X	EP-A-0 454 211 (METALLGESELLSCHAFT) * page 3, ligne 52 - page 4, ligne 14; revendications 1,6,7 *	1-5	
A	EP-A-0 180 523 (COMPAGNIE FRANÇAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS) * revendications 1-4,8 *	1-5	
A	US-A-3 864 139 (F. P. HELLER) * colonne 4, ligne 55 - colonne 4, ligne 62; revendication 1 *	1,5	
A	US-A-3 663 284 (D. J. STANCIOFF) * colonne 3, ligne 10 - colonne 3, ligne 50; revendications 1,3,6 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04 MAI 1993	Examineur TORFS F.M.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>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</p> <p>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  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1500 (04/92) (P0402)