



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93401533.0**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25D 11/16**

㉔ Date de dépôt : **15.06.93**

③① Priorité : **17.06.92 FR 9207352**

④③ Date de publication de la demande :
22.12.93 Bulletin 93/51

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE DE ES GB IT NL PT 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 : **Pelletier, Patrice**
Résidence le Val Tiaré 55 Rue Haute
F-95170 Deuil la Barre (FR)
Inventeur : **Ganepain, Stéphane**
46 Boulevard Jean Jaurès
F-93400 Saint Ouen (FR)

⑦④ Mandataire : **Koch, Gustave**
Cabinet Plasseraud 84, rue d'Amsterdam
F-75440 Paris Cédex 09 (FR)

⑤④ **Procédé de traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation, bain mis en oeuvre dans ce procédé et concentré pour préparer le bain.**

⑤⑦ Procédé de traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de traitement de surface ou satinage mettant en oeuvre un bain acide comprenant au moins un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium ainsi qu'au moins un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

L'invention a pour objet un procédé de traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation.

Elle vise également un bain mis en oeuvre dans ce procédé ainsi qu'un concentré pour la préparation du bain.

5 Les substrats, c'est-à-dire les pièces et profilés à base d'aluminium, autrement dit en aluminium ou en l'un de ses alliages, sont utilisés dans l'industrie et notamment en application architecturale, en particulier pour la fabrication des huisseries.

Pour les protéger pendant leur utilisation, les susdites pièces et profilés peuvent être peints ou être soumis à un traitement d'anodisation électrolytique de l'aluminium en milieu acide.

10 A l'issue de ce traitement, lesdites pièces et profilés se trouvent protégés par une couche d'oxyde Al_2O_3 formée artificiellement; selon le degré de protection souhaité qui est fonction de l'utilisation des pièces à l'intérieur ou à l'extérieur, la couche d'alumine peut être plus ou moins épaisse; son épaisseur est généralement comprise entre 2 et 30 microns.

L'oxydation anodique ou anodisation constitue l'une des étapes d'une séquence comprenant généralement:

- une étape de dégraissage généralement en milieu alcalin pour éliminer les souillures organiques, étant toutefois noté que des dégraissages faisant intervenir l'acide phosphorique sont parfois utilisés,
- une étape de rinçage à l'eau courante froide,
- une étape de traitement chimique de surface ou satinage pour gommer les défauts de surface des pièces et pour conférer à l'aluminium un aspect généralement non brillant,
- une ou plusieurs étapes de rinçage en eau froide,
- une étape de blanchiment acide généralement à l'aide d'acide nitrique,
- une ou plusieurs étapes de rinçage en eau froide,
- l'oxydation anodique proprement dite, souvent réalisée dans le cas des applications architecturales à l'aide d'une solution à base d'acide sulfurique,
- une ou plusieurs étapes de rinçage d'abord en eau courante puis en eau déminéralisée,
- une étape dite de colmatage servant à fermer les pores créés par l'oxydation anodique.

Les caractéristiques de la protection conférées aux substrats en aluminium dépendent essentiellement de l'oxydation anodique et des étapes suivantes; par contre, l'apparence du substrat dépend des étapes précédant l'oxydation anodique, ces étapes visant à réaliser:

- la suppression des traits de filage liés au passage des profilés dans des filières plus ou moins âgées,
- la suppression des zones de ségrégation cristalline, notamment dans le cas de profilés creux,
- un aspect uniforme mat et reproductible en fin de traitement.

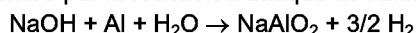
Pour ce faire, les étapes précédant l'oxydation anodique comprennent l'étape dite de satinage produisant un décapage qui consiste en l'élimination de la couche superficielle des substrats; dans la pratique, les pièces ou profilés traités sont décapés sur une épaisseur d'environ 30 microns, ce qui correspond à une perte de poids d'environ 90 g/m².

Pour réaliser l'étape de satinage, on a déjà eu recours à des bains alcalins contenant une base forte, NaOH ou KOH; on confère ainsi au substrat l'aspect mat recherché. La brillance du substrat qui traduit l'état de "matité" obtenu et qui est mesurée selon la norme ISO 7668, à 60°C, est comprise entre 35 et 70 après l'étape de satinage et se situe entre 5 et 13 après l'oxydation anodique; plus le chiffre obtenu lors de la mesure de la brillance est faible, plus la matité de la surface est élevée.

Dans le but d'uniformiser l'aspect mat de l'aluminium, il a été proposé d'utiliser pour application architecturale des bains de satinage dits permanents (sans aucune vidange des cuves) qui s'équilibrent à de fortes teneurs en soude libre (comprises entre 80 et 120 g/l) et en aluminium (comprises entre 120 et 180 g/l). Ces bains sont à une température comprise entre 50 et 70°C; les substrats y sont immergés pendant une durée d'environ 15 à environ 25 minutes selon la matité recherchée.

Pour maintenir en solution les sels concentrés d'aluminium, on ajoute aux susdits bains des complexants tels que le gluconate.

50 Pour augmenter la matité des pièces traitées sans augmenter l'épaisseur de décapage, on a proposé d'ajouter dans le bain de satinage des dérivés azotés tels que par exemple des nitrates; il se trouve toutefois que le dégagement d'hydrogène généré par la réaction d'attaque de l'aluminium

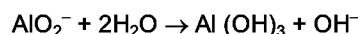


rend le milieu très réducteur et entraîne la génération d'ammoniac à partir des nitrates, d'où une pollution aérienne ainsi qu'une corrosion des installations. Cette technique a donc été généralement abandonnée.

La protection de l'environnement impose, sur le plan mondial, que les rejets d'effluents aussi bien aqueux que solides soient de plus en plus faibles; on essaie donc de recycler les produits usés et de les régénérer ainsi que de valoriser les déchets non régénérables.

Pour ce qui concerne les rejets solides, les mises en décharge deviennent de plus en plus difficiles du fait du remplissage de ces dernières et il s'avère donc nécessaire de minimiser, dans le cadre de la préparation de surface de l'aluminium avant oxydation anodique, les attaques chimiques liées au satinage afin de minimiser par la suite les boues d'hydroxyde d'aluminium provenant de la neutralisation des effluents des bains.

Pour réduire les quantités de boues, il a été proposé d'utiliser des bains sans ajout de complexants organiques; l'avantage de ces bains est de faciliter la précipitation d'hydroxyde d'aluminium et donc la régénération de la soude selon l'équation



la soude régénérée étant recyclée dans le bain de satinage.

Mais il est alors nécessaire de travailler avec des bains de satinage dilués (environ 10 g/l de soude libre et 12 g/l d'aluminium dissous), la réaction de précipitation pouvant se faire dans une installation annexe; cependant, le risque de précipitation d' $\text{Al}(\text{HO})_3$ dans la cuve de travail reste grand, avec comme conséquence l'arrêt de la production et le nettoyage de la cuve.

Il a également été proposé (demande de brevet européen N° 0 104 821) de réaliser l'étape de satinage en ayant recours à un bain constitué par une solution aqueuse diluée d'acide hexafluorophosphorique pouvant contenir de l'acide nitrique.

Toutefois, la matité des substrats ainsi traités est médiocre.

L'invention a donc pour but de fournir un procédé et un bain du genre en question qui ne présentent pas les inconvénients inhérents à l'art antérieur et grâce auxquels il est possible de conférer une excellente matité aux substrats traités.

Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que, d'une façon inattendue et surprenante, il devenait possible d'obtenir des substrats présentant une matité et un aspect excellents sans risque d'exploitation et tout en diminuant la quantité de rejets alcalins (soude et aluminate) ainsi que l'épaisseur de décapage dès lors que l'on a recours, pour l'étape de satinage, à un bain acide comprenant au moins un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium ainsi qu'au moins un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

Il s'ensuit que le procédé conforme à l'invention de traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation est caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de traitement de surface ou satinage mettant en oeuvre un bain acide comprenant au moins un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium ainsi qu'au moins un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

Selon un mode de réalisation avantageux du susdit procédé, l'étape de satinage mettant en oeuvre le bain acide est suivie d'une étape de satinage léger complémentaire mettant en oeuvre un bain alcalin, les conditions de ce satinage étant telles qu'il conduit à un décapage d'au plus 40 g/m² d'aluminium.

Le bain conforme à l'invention pour le traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation est caractérisé par le fait qu'il comprend au moins un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium ainsi qu'au moins un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

Le concentré conforme à l'invention qui est propre à fournir par dilution avec de l'eau le bain conforme à l'invention peut contenir le dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium en une concentration de produit commercial de 50 à 99,5% et l'acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique à une concentration de produit commercial de 0,5 à 50%.

Les acides nitrique, sulfurique et phosphorique présentent l'avantage d'être présents sur les lignes d'oxydation anodique dans les bains de dégraissage acide (H_3PO_4), de blanchiment (HNO_3) et d'oxydation anodique (H_2SO_4); ils peuvent de plus être régénérés à partir de ces bains par des procédés déjà connus (résines échangeuses d'ions par exemple); on peut également les utiliser directement dans le bain de décapage acide si leur taux de pollution le permet, ce qui est le cas dans le cadre de la présente invention.

Tenant compte de cette possibilité de recyclage des acides nitrique, sulfurique ou phosphorique, un concentré conforme à l'invention propre à fournir le bain conforme à l'invention après dilution avec de l'eau et de l'acide recyclé peut comporter, outre de l'eau, un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium à une concentration en produit commercial comprise entre 50 et 99,5%.

Un tel concentré peut être dilué dans l'eau à une concentration comprise entre 1 pour mille et 10% pour constituer le bain prêt à l'emploi.

Selon un mode de réalisation du bain de satinage conforme à l'invention utilisé dans le procédé conforme à l'invention, le dérivé fluoré du titane, du zirconium ou du silicium est choisi dans le groupe comprenant les acides fluométalliques H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2SiF_6 , ainsi que leurs sels alcalins ou d'ammonium.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le bain de décapage selon l'invention comprend le dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium à une concentration d'au moins 1 g/l, et l'acide nitrique et/ou sulfurique et/ou phosphorique à une concentration comprise entre 0,5 et 100 ml par litre de bain, exprimée en acide concentré du commerce.

Les susdites concentrations ainsi que la durée et la température de l'étape de satinage sont ajustés de façon à obtenir un taux de décapage d'au moins 5 g/m² du substrat.

5 Pour optimiser l'étape de dégraissage ou éventuellement la supprimer, on peut ajouter au bain de satinage ou au concentré des agents tensio-actifs non ioniques, anioniques ou cationiques et des "tiers solvants".

Les agents tensio-actifs en question peuvent être choisis dans le groupe comprenant les alkylphénols, les alcools et les amines polyalcoxylés, les alkyl-, alkylaryl- et arylsulfates, les sulfonates, les phosphates et les ammoniums quaternaires.

Les tiers solvants peuvent par exemple être des glycols.

10 La température du bain de satinage est comprise entre 15°C et 80°C et, de préférence, entre 20 et 60°C.

La durée pendant laquelle est maintenue l'action du bain, durée qui dépend de la concentration et de la température et qui doit être suffisante pour aboutir à un décapage d'au moins 5 g/m², est comprise entre 1 minute et 1 heure. Pour des raisons de productivité, le temps de traitement en industrie n'excédera pas, de préférence, environ trente minutes.

15 Il est avantageux de prévoir, à la suite du décapage acide conforme à l'invention, un décapage complémentaire alcalin léger réalisé selon un procédé en lui-même connu et tel qu'il conduit à un décapage d'au plus 40 g/m² d'aluminium; on peut, par exemple, avoir recours à un bain ayant une température comprise entre 40 et 70°C et contenant, d'une part, entre 10 et 180 g/l d'aluminium (soit entre 30 et 550 g/l d'aluminate de sodium), d'autre part, entre 10 et 150 g/l de soude libre et, d'autre part encore, éventuellement des additifs ayant pour but de maintenir l'aluminium en solution dans le cas des fortes teneurs, comme par exemple des complexants organiques tels que le gluconate et le sorbitol.

Un tel additif qui est à base de gluconate peut être celui commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque PROGAL G 313 TA.

25 Le bain de décapage alcalin ainsi constitué est mis en oeuvre pendant un temps de 2 à 20 minutes sur les pièces sortant du bain de décapage acide.

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

EXEMPLE 1

30

Des profilés en aluminium, référence 6063 selon la norme ISO 209, sont traités comme suit:

Etape 1 : Dégraissage sodique aqueux dans une solution aqueuse à 100 g/l d'IPRO 77 AP commercialisé par la Société Demanderesse,

Etape 2 : Rinçage froid à l'eau courante,

35 Etape 3 : Décapage (satinage) acide (voir les 8 expériences comparatives dont les caractéristiques résultent du Tableau I),

Etape 4 : Rinçage froid à l'eau courante,

Etape 5 : Décapage (satinage) alcalin avec un bain ayant les caractéristiques indiquées plus loin,

Etape 6 : Rinçage froid à l'eau courante,

40 Etape 7 : Blanchiment nitrique dans un bain à 180 g/l d'acide nitrique concentré dans l'eau,

Etape 8 : Rinçage froid à l'eau courante,

Etape 9 : Oxydation anodique sulfurique dans un bain à 180 g/l d'acide sulfurique concentré (température 18°C),

Etape 10: Rinçage froid à l'eau courante,

45 Etape 11: Rinçage dans de l'eau déminéralisée,

Etape 12: Colmatage à l'eau déminéralisée chaude (98°C).

50

55

TABLEAU I

Bain N°	Composition chimique des bains de décapage	
	Produit fluoré	Acide complémentaire
b1	H ₂ TiF ₆ à 60% : 40 g/l	H ₂ SO ₄ à 98% = 3 ml
b2	H ₂ ZrF ₆ à 45% : 68 g/l	"
b3	H ₂ SiF ₆ à 34% : 63 g/l	"
b4	HF à 50% : 35,5 g/l	"
b5	HPF ₆ à 60% : 36 g/l	"
b6	HBF ₄ à 50% : 26 g/l	"
b7 et b8	Eau pure	-

La température du bain de décapage acide est de 30°C.

Le temps de traitement est choisi pour avoir un décapage d'environ 25 g/m².

On a donc procédé à 8 expériences comparatives en utilisant successivement les bains b1 et b8.

L'étape 5 met en oeuvre un bain de satinage permanent dont les caractéristiques sont:

soude libre environ 100 g/l

aluminium environ 140 g/l

température 60°C.

Le temps de traitement dans ce bain et lorsque les bains de décapage acide sont ceux appelés b1 à b6, est celui nécessaire pour avoir un taux de décapage d'environ 25 g/m².

Ce temps n'est pas respecté pour les expériences témoin mettant en oeuvre les bains b1 et b8:

. ainsi dans l'expérience mettant en oeuvre le bain b7, on maintient l'action du bain alcalin de l'étape 5 pendant un temps suffisant pour obtenir un décapage d'environ 50 g/m², comparable au cumul des décapages acide et alcalin des expériences 1 à 6, et

. dans l'expérience mettant en oeuvre le bain b8, on procède selon la pratique actuelle sur les lignes d'oxydation anodique de l'aluminium, à savoir un satinage alcalin classique d'environ 18 à 20 minutes qui se traduit par un décapage d'environ 80 à 90 g/m² d'aluminium.

Les résultats enregistrés sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU II

Exp. No.	Taux de décapage acid	Taux de satinage alcalin	Taux de décapage global	Brillance après étape 8	Observation
1	24 g/m ²	16 g/m ²	40 g/m ²	18	Aspect correct de l'aluminium
2	30 g/m ²	17 g/m ²	47 g/m ²	28	Formation d'un dépôt noirâtre après présatinage qui s'élimine dans l'étape alcaline
3	19 g/m ²	23 g/m ²	42 g/m ²	36	Aspect correct de l'aluminium
4	26 g/m ²	20 g/m ²	46 g/m ²	68	Aspect correct de l'aluminium
5	22 g/m ²	21 g/m ²	43 g/m ²	56	Formation d'un dépôt noirâtre après présatinage qui s'élimine dans l'étape alcaline
6	20 g/m ²	21 g/m ²	41 g/m ²	30	Aspect correct de l'aluminium
7	-	51 g/m ²	59 g/m ²	53	Référence à taux de décapage comparable
8	-	86 g/m ²	86 g/m ²	40	Référence pratique actuelle

On sait, et ce point est confirmé par les expériences mettant en oeuvre les bains b7 et b8, qu'il suffit d'augmenter le taux de décapage dans le bain de satinage alcalin pour diminuer la brillance.

Il résulte du Tableau II qu'avec un taux de décapage global compris entre 40 et 50 g/m² obtenu par mise en oeuvre d'un bain conforme à l'invention suivi par un bain de satinage alcalin classique, la brillance mesurée selon la norme ISO 7668 (à 60°) sur les profilés après blanchiment est inférieure à celle obtenue dans l'expérience mettant en oeuvre le bain b8 (art antérieur) pour des taux de décapage classiques de l'ordre de 80-90 g/m². L'aspect des pièces obtenues avec le procédé conforme à l'invention est comparable, voire meilleur que celui des pièces obtenues avec le procédé alcalin seul, et ceci pour un taux de décapage global inférieur de moitié. L'expérience mettant en jeu le bain à base de HBF₄ (b6) qui donne également une meilleure brillance doit être écartée car nécessitant un temps d'action incompatible avec une utilisation industrielle, ce temps étant supérieur à 1 heure 10 minutes alors que l'ensemble des expériences effectuées avec les bains b1 à b5 a été réalisé avec un trempage d'au plus 40 minutes des pièces dans le bain de décapage acide.

Les bains à base de HF (b4) et de HPF₆ (b5) donnent des résultats médiocres.

EXEMPLE 2

Des profilés en aluminium série 6063 sont traités comme indiqué à l'exemple 1.
Pour l'étape 3, on utilise les bains b1 et b9 à b14 définis dans le Tableau III.

TABLEAU III

Bain N°	Composition chimique des bains de décapage	
	Produit fluoré	Acide complémentaire
b1	H ₂ TiF ₆ à 60%=25 ml/l	H ₂ SO ₄ à 98% = 5,4 g/l
b9	"	HCl à 35% =11,5 g/l
b10	"	HNO ₃ à 60% =11,5 g/l
b11	"	H ₃ PO ₄ à 75% = 7,2 g/l
b12	"	acide oxalique = 7,1 g/l
b13	"	acide sulfamique = 10,7 g/l
b14	"	acide citrique =10,5 g/l

Les bains b1 et b9 à b14 sont mis en oeuvre à 30°C et pendant le temps nécessaire pour provoquer sur les pièces traitées une perte de poids de l'ordre de 25 g/m². Ces bains sont utilisés respectivement pour réaliser les expériences 1 et 9 à 14 dont les résultats sont réunis dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

Exp. No.	Taux de décapage acide	Taux de satinage alcalin	Taux de décapage global	Brillance après étape 8	Observation
1	24 g/m ²	16 g/m ²	40 g/m ²	18	
9	27 g/m ²	23 g/m ²	50 g/m ²	24	Aspect piqué de la surface de l'aluminium
10	17 g/m ²	27 g/m ²	44 g/m ²	12	
11	22 g/m ²	26 g/m ²	48 g/m ²	26	
12	30 g/m ²	27 g/m ²	57 g/m ²	47	
13	25 g/m ²	26 g/m ²	51 g/m ²	58	
14	25 g/m ²	25 g/m ²	50 g/m ²	51	

La plus grande efficacité est obtenue avec les bains à base des acides sulfurique, nitrique et phosphorique. L'acide chlorhydrique induit des défauts d'aspect.

Les acides organiques n'apportent pas, dans les conditions décrites ci-dessus, une amélioration sensible de la matité.

EXEMPLE 3

On traite des profilés en aluminium série 6063 en procédant comme à l'exemple 1, mais en faisant varier dans l'étape 3 la concentration en fluorotitanate de potassium K₂TiF₆ ainsi que la température et en examinant l'influence de ces variations sur la vitesse de décapage des pièces en aluminium.

On a déterminé le temps nécessaire pour obtenir un taux de décapage d'environ 24 g/m² pour chacune des concentrations en K₂TiF₆ et pour chacune des températures retenues, la concentration en acide sulfurique à 98% étant de 3 ml/l.

Les résultats sont réunis dans le Tableau V.

TABLEAU V

	K_2TiF_6	Température	Temps nécessaire pour avoir un taux de décapage d'environ 24 g/m ²
5	0,9 g/l	30°C	400 minutes
		60°C	66 minutes
		80°C	26 minutes
10	22 g/l	20°C	29 minutes
		30°C	15 minutes
		40°C	8 minutes
15		60°C	3 minutes
		80°C	1 minute
20	57 g/l	20°C	18 minutes
		30°C	6 minutes
		60°C	1 minute
25	88 g/l	20°C	6 minutes
		30°C	1 minute

A l'examen du Tableau V, il apparaît que la vitesse de décapage de l'aluminium dépend à la fois de la concentration en K_2TiF_6 et de la température. Un bon compromis pour une utilisation industrielle du procédé conforme à l'invention est une concentration en K_2TiF_6 comprise entre 22 et 57 ml/l et une température comprise entre 20 et 40°C.

Le temps de traitement se trouve alors compris entre six minutes et environ trente minutes, temps facilement gérable sur une ligne de production.

EXEMPLE 4

On traite des profilés en aluminium en procédant comme à l'exemple 1, à l'exception des étapes 5, 6, 7 et 8 qui sont omises.

Le bain de décapage acide (étape 3) utilisé est constitué par le bain b1 décrit dans l'exemple 1. Sa température de travail est de 30°C et le temps de trempage est de 15 minutes.

La matité des profilés, mesurée après l'étape 4 suivant la norme ISO 7668 (à 60°) est de 22; cette matité est comparable à celle obtenue dans les expériences effectuées avec les bains b1 à b3 de l'exemple 1 et nettement améliorée par rapport à celle obtenue dans les expériences effectuées avec les bains b7 et b8 témoins de l'exemple 1.

De plus, la matité, mesurée suivant la même méthode à l'issue de l'étape 12, est de 5, c'est-à-dire nettement améliorée par rapport à la matité mesurée dans les mêmes conditions suivant l'expérience 8 de l'exemple 1 et qui se situe industriellement à 12-15.

Revendications

1. Procédé de traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de traitement de surface ou satinage mettant en oeuvre un bain acide comprenant au moins un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium ainsi qu'au moins un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique.
2. Bain de satinage pour le traitement de substrats à base d'aluminium en vue de leur anodisation, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium ainsi qu'au moins un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

3. Concentré propre à fournir par dilution avec de l'eau le bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il contient un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium en une concentration en produit commercial de 50 à 99,5% et un acide du groupe comprenant les acides nitrique, sulfurique et phosphorique à une concentration en produit commercial de 0,5 à 50%.
5
4. Concentré propre à fournir, par dilution avec de l'eau et l'un des acides nitrique, sulfurique et phosphorique, le bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il contient un dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium à une concentration en produit commercial comprise entre 50 et 99,5%.
10
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température du bain de satinage est comprise entre 15 et 80°C, de préférence entre 20 et 60°C et que la durée pendant laquelle est maintenue l'action du bain est comprise entre 1 minute et 1 heure, de préférence inférieure à environ trente minutes.
15
6. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5, caractérisé par le fait que l'étape de satinage mettant en oeuvre le bain acide est suivie d'une étape de satinage complémentaire alcalin léger mettant en oeuvre un bain alcalin peu concentré.
20
7. Bain de satinage selon la revendication 2 et destiné à être mis en oeuvre dans le procédé selon l'une des revendications 1, 5 ou 6, caractérisé par le fait que le dérivé fluoré du titane, du zirconium ou du silicium est choisi dans le groupe comprenant les acides fluométalliques H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2SiF_6 , ainsi que leurs sels alcalins ou d'ammonium.
25
8. Bain selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il comprend le dérivé fluoré du titane et/ou du zirconium et/ou du silicium à une concentration d'au moins 1 g/l, et l'acide nitrique et/ou sulfurique et/ou phosphorique à une concentration comprise entre 0,5 et 100 ml par litre de bain, exprimée en acide concentré du commerce.
30
9. Bain selon l'une des revendications 2, 7 ou 8, caractérisé par le fait qu'il comprend des agents tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques et des tiers solvants.
35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1533

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	US-A-4 502 925 (WALLS) -----		C25D11/16
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25D C23F B41N
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 AOUT 1993	Examinateur NGUYEN THE NGHIEP N.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (03.92) (P0402)