

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.02.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.08.02 Bulletin 02/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *COVENTYA Société par actions sim-
plifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : THIERY LIONEL, SCHIAVON GIAN
LUIGI et POMMIER NICOLAS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET FLECHNER.

⑤④ **BAIN ACIDE POUR L'ELECTRODEPOSITION D'UN ALLIAGE ZINC-MANGANESE.**

⑤⑦ Bain constitué d'une solution aqueuse acide, exempte
d'ion ammonium et d'ion citrate et comprenant par litre

- de 10 à 60 g d'ions Zn^{2+}
- de 20 à 100 g d'ions Mn^{2+}

caractérisé en ce qu'il comprend un agent tampon main-
tenant le pH à une valeur comprise entre 3, 0 et 7 et, de pré-
férence, entre 4, 5 et 6 et mieux encore entre 4, 8 et 5, 5 et
un autre agent, distinct de l'agent tampon, permettant de
rapprocher les potentiels de déposition du couple Zn/Zn^{2+}
et du couple Mn/Mn^{2+} . Ce bain est utile pour déposer un al-
liage de Zn et de Mn par électrolyse.



BAIN ACIDE POUR L'ELECTRODEPOSITION D'UN ALLIAGE ZINC – MANGANESE

La présente invention concerne un bain d'électrolyse constitué d'une
5 solution aqueuse acide permettant de déposer un alliage de zinc et de
manganèse notamment sur de l'acier.

Les dépôts de zinc et de zinc alliés sont de plus en plus utilisés pour
retarder l'apparition de rouille rouge correspondant à l'attaque de l'acier. Les
dépôts de zinc protègent donc l'acier par protection sacrificielle. Cette
10 protection est due au faible potentiel électrochimique du zinc ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$
V /ENH) par rapport à celui de l'acier ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44$ V /ENH).

Des efforts considérables ont été réalisés afin de créer de nouveaux
systèmes à base de zinc avec des résistances corrosion égales ou
supérieures à celles obtenues avec du zinc pur. Des dépôts de zinc alliés
15 comme Zn/Fe, Zn/Co, Zn/Ni et Zn/Mn ont ainsi été développés.

Les dépôts de zinc-manganèse ont montré leur supériorité par rapport
aux autres zinc alliés par leur résistance corrosion supérieure en atmosphère
naturelle. Des analyses de surface après exposition en corrosion naturelle ont
mis en évidence la présence d'un oxyde de manganèse du type $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ qui
20 agirait en tant que couche de passivation. Ce type d'oxyde bloquerait la
réduction de l'oxygène et diminuerait par conséquent la corrosion du
revêtement. (*Des alliages de zinc et de manganèse aptes au revêtement
protecteur de plaques d'acier* – Jacqueline CROUSIER – Matériaux &
Techniques 1999 – n° 3-4)

Les procédés connus de dépôts électrolytiques de zinc-manganèse sont composés d'une solution aqueuse acide soit à base de citrate de sodium, soit à base de chlorure d'ammonium.

Dans le brevet WO 911 7884, il est décrit un procédé permettant de
5 codéposer du zinc et du manganèse en utilisant un bain acide à base de citrate de sodium. Ce composé (citrate de sodium) est ajouté dans la solution électrolytique afin de déplacer le potentiel électrochimique de déposition du zinc vers celui du manganèse (métal le moins noble). Ce bain électrolytique travaille à une température de 50°C et à un pH de 5,4.

10 Selon les travaux de Madame CROUSIER l'utilisation du composé citrate présente des inconvénients, puisque avec ce type de bain il est impossible d'obtenir des alliages contenant plus de 12% de manganèse en conservant un rendement convenable. De plus ce type de bain est très sensible aux variations de pH et sa stabilité dans le temps est limitée
15 puisqu'on constate l'apparition de champignons et de produits cristallins.

Dans le brevet FR 2 762 331, il est décrit une méthode permettant de codéposer du zinc et du manganèse avec des exigences moins contraignantes que celles évoquées ci-dessus pour le bain à base de citrate. Un bain à base de chlorure d'ammonium a donc été choisi. Une quantité
20 importante de chlorure d'ammonium est utilisée pour augmenter la conductivité électrique du milieu électrolytique et pour rapprocher les potentiels électrochimiques du zinc et du manganèse et permettre ainsi leur codéposition. L'ion ammonium est nécessaire pour obtenir un dépôt de zinc et de manganèse (Thèse de l'Université libre de Bruxelles – 1990 – Lenge
25 Masangu Mpoyo). Ce type de bain ne permet pas non plus, si l'on veut conserver un rendement convenable de préparer des alliages comportant plus de 12% de manganèse. Cependant, l'utilisation des ions ammonium induit des coûts supplémentaires liés au traitement des eaux de rejets. En effet, lors du traitement d'un tel bain, l'utilisation d'un agent alcalin seul ne suffit pas à
30 précipiter les hydroxydes métalliques car le complexe métal-ammonium est très stable. Par conséquent, le traitement des bains contenant des ions ammonium nécessite la mise en place d'un traitement spécifique afin de séparer les ions métalliques des ions ammonium. Ce traitement induit donc un surcoût.

La présente invention vise un bain d'électrolyse stable, constitué d'une solution aqueuse acide, permettant d'obtenir un dépôt de zinc et de manganèse ayant une bonne teneur en manganèse et un bon rendement, sans avoir à effectuer un traitement particulier des eaux de rejet.

5 L'invention a pour objet un bain constitué d'une solution aqueuse acide exempte d'ion ammonium et d'ion citrate et comprenant par litre

- de 10 à 60 g d'ions Zn^{2+}
- de 20 à 100 g d'ions Mn^{2+}

10 caractérisé en ce qu'il comprend un agent tampon maintenant le pH à une valeur comprise entre 3,0 et 7 et, de préférence, entre 4,5 et 6 et un autre agent, distinct de l'agent tampon, permettant de rapprocher les potentiels de déposition du zinc et du manganèse.

L'invention vise aussi un procédé de dépôt électrolytique d'un alliage de zinc et de manganèse en utilisant le bain suivant l'invention.

15 Dans l'invention, on utilise une solution aqueuse acide, exempte d'ion ammonium et d'ion citrate, contenant :

- Des ions zinc à une concentration d'environ 10 à 60 g/L. L'ion zinc peut-être présent sous la forme d'un sel soluble comme le sulfate de zinc ou le chlorure de zinc.

20 - Des ions manganèse à une concentration d'environ 20 à 100 g/L. L'ion manganèse peut-être présent sous la forme d'un sel soluble comme le sulfate de manganèse ou l'acétate de manganèse ou le chlorure de manganèse.

25 - Un sel conducteur notamment de métal alcalin comme le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de sodium ou le sulfate de potassium. Sa concentration dans le bain électrolytique est de préférence de 100 à 270 g/L.

30 - Un agent tampon afin de contrôler le pH. En effet, dans les bains antérieurs l'effet tampon était obtenu par les ions citrates et les ions ammonium. Cet agent tampon peut être de l'acide borique et sa concentration est de l'ordre de 5 à 40 g/L. D'autres tampons peuvent être utilisés comme les tampons hydrogénéphthalate, formiate et acétate. On recherche une quantité suffisante d'ions hydronium afin d'avoir un pH compris entre 4,8 et 5,5.

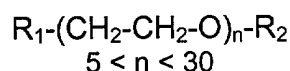
35 - Au moins un agent de rapprochement des potentiels ou agent d'addition, afin de déplacer le potentiel électrochimique du zinc vers celui du

manganèse et permettre ainsi la codéposition du zinc et du manganèse. Ce rôle était joué par les ions ammonium et les ions citrate dans les autres bains. En effet, la déposition simultanée de deux métaux est difficile, voire impossible, à partir d'électrolytes contenant les ions simples des métaux à déposer. Les potentiels électrochimiques des couples étant différents ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V/ENH}$ et $E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ V/ENH}$), les courbes de polarisation éloignées montrent qu'il est difficile de trouver une zone de potentiel où la codéposition aura lieu.

Les potentiels des deux systèmes redox peuvent être rapprochés en complexant les ions métalliques. La complexation modifie le potentiel électrochimique de chacun des couples et permet de rapprocher les courbes de polarisation.

Par complexation, il est alors possible de codéposer le zinc et le manganèse par électrolyse.

Ces agents d'addition sont les composés ayant la formule générale suivante :



20

$\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{OH},$ groupe aryle, notamment phényle et alkylphényle, comme : $-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5,$ groupe alkyle comme : $\text{CH}_3, \text{CH}_3-\text{CH}_2-, (\text{CH}_3)_2-\text{CH}-$

$\text{R}_2 = -\text{H}, -\text{CH}_2-\text{COOH}, -(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_3^- \text{M}^+, -(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_4^- \text{M}^+,$ où $m = 0$ à 5 et $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$

25

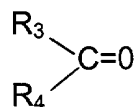
(les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone).

On les utilise de préférence à une concentration comprise entre 0,5 et 15 g/L.

Ces agents d'addition permettent également de solubiliser les composés brillanturs qui sont aussi présents dans le bain.

Il est aussi ajouté dans le bain d'électrolyse un agent brillantur pour obtenir un dépôt brillant et pour améliorer la codéposition du métal allié, le manganèse. Ces agents brillanturs sont des composés qui ont pour formule générale :

35



5

$\text{R}_3 = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$, groupe aryle, notamment phényle, alkylphényle ou alkenylphényle comme : $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, ou groupe naphthyle.

10

$\text{R}_4 = -\text{H}$ ou alkyle comme $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$

(les groupes alkyle et alkényle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone).

On les utilise à une concentration d'environ 0,5 à 12 g/L et de préférence de 2 à 10 g/L.

15

On s'est rendu compte maintenant que les ions citrate ou ammonium jouaient antérieurement deux rôles différents. En confiant, suivant l'invention, le rôle d'agent tampon et le rôle d'agent de rapprochement des potentiels à des composés différents, on se libère d'une contrainte pour le choix de l'agent de rapprochement des potentiels et on peut utiliser maintenant à ce titre un agent complexant moins gênant dans les rejets que ceux auxquels l'on était

20

contraint de recourir.
La constitution d'un bain de dépôt de zinc et de manganèse se fait de la façon suivante :

Pour 1 litre de bain :

25

Dissoudre les composés suivants dans l'ordre indiqué et sous agitation. Lors du montage du bain la température doit être d'environ 35°C pour favoriser la dissolution des sels.

30

- Eau
- Sel conducteur (NaCl , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4)
- Agent tampon (H_3BO_3)
- ZnCl_2 , ZnSO_4
- MnCl_2 , MnSO_4 ou $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- Agents d'addition
- Agents brillanters

35

Le tableau suivant résume la composition du bain ainsi que les paramètres opératoires :

	Large	Préférée	Recommandée
Composition du bain*			
Zn	10 - 60	20 - 50	30 - 35
Mn	20 - 100	30 - 80	50 - 60
Sel conducteur	100 - 300	150 - 270	200 - 260
Agent tampon	5 - 40	15 - 35	20 - 30
Agents d'addition*			
$R_1-(CH_2-CH_2-O)_n-R_2$	0,4-25	0,5-15	4-10
Agents brillanters*			
$R_3-(C=O)-R_4$	0,5 - 12	2 - 10	2 - 5
Conditions opératoires			
pH	3,0 - 7,0	4,5 - 6,0	4,8 - 5,5
Température (°C)	15 - 40	18 - 32	20 - 25
Densité de courant (A/dm ²)	0,05 - 10	0,1 - 5	0,3 - 2

* Toutes les compositions données sont en g/L

Exemples

Les exemples suivants ont été réalisés dans une cellule électrochimique constituée d'une cuve parallélépipédique en verre de 5 litres dans laquelle plonge une cathode en acier et de part et d'autre de celle-ci deux anodes en zinc.

Le dépôt est réalisé à 1.5 A/dm² pendant 30 minutes.

Le dépôt est ensuite analysé par Fluorescence X ou par dissolution du dépôt dans de l'acide chlorhydrique dilué et dosage par Spectrométrie d'Absorption Atomique pour vérifier la présence de manganèse dans le dépôt.

Exemple 1 comparatif

Exemple 1.1

Chlorure de zinc	60 g/L
Chlorure de manganèse monohydraté	60 g/L
Chlorure d'ammonium	250 g/L
Acide borique	25 g/L

Cette composition permet de codéposer du zinc et du manganèse, mais elle présente l'inconvénient d'utiliser les ions ammonium.

En effet, le traitement des effluents de bains formulés à partir de l'exemple 1.1 (bain contenant 250 g/L de chlorure d'ammonium soit 84 g/L d'ions NH_4^+) nécessite une attention particulière.

5 L'ion ammonium complexe fortement les ions métalliques comme les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} (ions qui peuvent être présents dans une chaîne de traitement de surfaces) et ne sont donc pas précipités sous forme d'hydroxyde métallique lors du processus de neutralisation/précipitation.

10 Il faut donc procéder à des dilutions très importantes pour se situer dans les normes de rejet de ces ions métalliques voir dans le cas de la présence d'ions métalliques traiter l'effluent sur une résine spécifique afin de séparer l'ion métallique de l'ion ammonium. Ainsi, l'ion ammonium présente une double toxicité liée d'une part au rejet de l'ion ammonium et d'autre part au rejet de l'ion métallique associé.

15 Pour toutes ces raisons, les bains contenant des ions ammonium sont indésirables.

Outre le risque lié à un rejet contenant de trop fortes concentrations en ions métalliques, le rejet de l'ion ammonium en lui-même constitue une nuisance environnementale.

Exemple 1.2.

20	Chlorure de zinc	60 g/L
	Chlorure de manganèse monohydraté	x
	Chlorure de potassium	240 g/L
	Acide borique	25 g/L

25 Dans cet exemple, nous avons fait varier la concentration en chlorure de manganèse x de 60 g/L à 150 g/L.

Dans tous les cas :

- on ne retrouve pas par analyse l'élément manganèse, c'est à dire que l'on ne dépose que du zinc,

30 - le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

Exemple 1.3.

	Chlorure de zinc	60 g/L
	Chlorure de manganèse monohydraté	60 g/L
35	Chlorure de potassium	y g/L

Acide borique 25 g/L

Dans cet exemple, nous avons fait varier la concentration en chlorure de potassium y de 75 g/L à 150 g/L.

Dans tous les cas :

5 - on ne retrouve pas par analyse l'élément manganèse, c'est à dire que l'on ne dépose que du zinc,

- le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

10 Exemple 2

Exemple 2.1

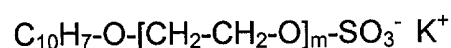
Chlorure de zinc 60 g/L

Chlorure de manganèse monohydraté 60 g/L

Chlorure de potassium 240 g/L

15 Acide borique 25 g/L

Dans cet exemple, nous avons ajouté l'agent d'addition défini par la formule suivante :



20 où m = 16

Nous avons fait varier sa concentration dans le bain de 0,5g/L à 10 g/L.

Dans tous les cas :

25 - le dépôt contient du manganèse, c'est à dire que nous avons réalisé un dépôt de zinc et de manganèse. De plus, la quantité de manganèse dans le dépôt augmente avec la concentration en agent d'addition,

- le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

30 Exemple 2.2

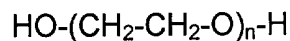
Chlorure de zinc 60 g/L

Chlorure de manganèse monohydraté 60 g/L

Chlorure de potassium 240 g/L

Acide borique 25 g/L

Dans cet exemple, nous avons ajouté l'agent d'addition défini par la formule suivante :



où $n = 12$

Nous avons fait varier sa concentration dans le bain de 0,5g/L à 5 g/L.

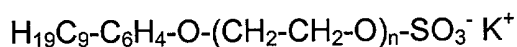
Dans tous les cas :

- le dépôt contient du manganèse, c'est à dire que nous avons réalisé un dépôt de zinc et de manganèse. De plus, la quantité de manganèse dans le dépôt augmente avec la concentration en agent d'addition,
- le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

Exemple 2.3

Chlorure de zinc	60 g/L
Chlorure de manganèse monohydraté	60 g/L
Chlorure de potassium	240 g/L
Acide borique	25 g/L

Dans cet exemple, nous avons ajouté l'agent d'addition défini par la formule suivante :



où $n = 9$

Nous avons fait varier sa concentration dans le bain de 0,1g/L à 3 g/L.

Dans tous les cas :

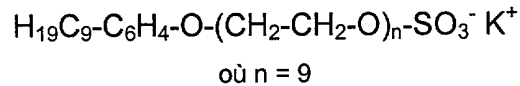
- le dépôt contient du manganèse, c'est à dire que nous avons réalisé un dépôt de zinc et de manganèse. De plus, la quantité de manganèse dans le dépôt augmente avec la concentration en agent d'addition,
- le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

Exemple 2.4

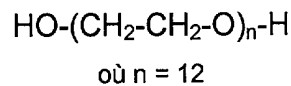
Chlorure de zinc	60 g/L
------------------	--------

Chlorure de manganèse monohydraté 60 g/L
 Chlorure de potassium 240 g/L
 Acide borique 25 g/L

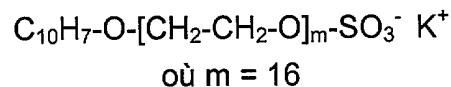
Dans cet exemple, nous avons ajouté les agents d'addition définis par
 5 la formule suivante :



10 Sa concentration dans le bain est de 0,2 g/L.



15 Sa concentration dans le bain est de 3 g/L.



20 Sa concentration dans le bain est de 8 g/L.

Dans tous les cas :

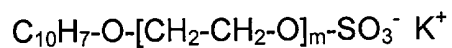
- le dépôt contient du manganèse, c'est à dire que nous avons réalisé un dépôt de zinc et de manganèse,
 - le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne
- 25 constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

Exemple 3

Chlorure de zinc 60 g/L
 Chlorure de manganèse monohydraté 60 g/L
 30 Chlorure de potassium 240 g/L
 Acide borique 25 g/L

Dans cet exemple, nous avons ajouté :

- un agent d'addition défini par la formule suivante :

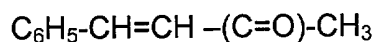


où $m = 16$

La concentration dans le bain est de 8 g/L

5

- et un agent brillanteur défini par la formule suivante :



10 Nous avons fait varier sa concentration dans le bain de 0,1g/L à 0,5 g/L.

Dans tous les cas :

- le dépôt contient du manganèse, c'est à dire que nous avons réalisé un dépôt de zinc et de manganèse,

15

- le dépôt est très brillant,

- le bain est stable pendant plusieurs mois, c'est à dire que l'on ne constate pas de prolifération bactérienne dans le bain, ni de précipitation cristalline.

REVENDICATIONS

1. Bain constitué d'une solution aqueuse acide, exempte d'ion ammonium et d'ion citrate et comprenant par litre

- 5 - de 10 à 60 g d'ions Zn^{2+}
 - de 20 à 100 g d'ions Mn^{2+}

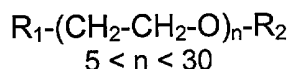
caractérisé en ce qu'il comprend un agent tampon maintenant le pH à une valeur comprise entre 3,0 et 7 et, de préférence, entre 4,5 et 6 et mieux encore entre 4,8 et 5,5 et un autre agent, distinct de l'agent tampon, permettant de rapprocher les potentiels de déposition du couple Zn/Zn^{2+} et du couple Mn/Mn^{2+} .

10

2. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tampon est de l'acide borique en une concentration de 5 à 40 g/L.

3. Bain suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent de rapprochement des potentiels est un composé de formule

15



20 dans lequel

$\text{R}_1 = -\text{H}$, $-\text{OH}$, groupe aryle, notamment phényle et alkylphényle, ou groupe alkyle

$\text{R}_2 = -\text{H}$, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_3^- \text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_4^- \text{M}^+$, où $m = 0$ à 5 et $\text{M}^+ = \text{Na}^+$, K^+

25 présent de préférence en une concentration de 0,5 à 15 g/L et, mieux encore, entre 4 et 10 g/L.

4. Bain suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient un agent brillanteur de formule



$\text{R}_3 = -\text{H}, -\text{CH}_3$, groupe aryle notamment phényle, alkylphényle ou alkenylphényle ou groupe naphthyle.

10 $\text{R}_4 = -\text{H}, -\text{OH}, -\text{CH}_2\text{OH}$ ou alkyle qui est présent à raison de 0,5 à 12 g/L et de préférence de 2 à 10 g/L.

5. Bain suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend, de préférence à une concentration de 100 à 270 g/L, un sel conducteur de métal alcalin.

15 6. Procédé de dépôt électrolytique d'un alliage de zinc et de manganèse, caractérisé en ce que qu'il consiste à utiliser un bain d'électrolyse suivant l'une des revendications 1 à 5 et à effectuer l'électrolyse à une température de 15 à 40°C et à une densité de courant de 0,05 à 10 A/dm².

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 598951
FR 0101555

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199316 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1993-129339 XP002178999 & JP 05 065674 A (MITSUBISHI ALUMINIUM), 19 mars 1993 (1993-03-19) * abrégé *	1-3	C25D3/56
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 263 (C-0847), 4 juillet 1991 (1991-07-04) & JP 03 090591 A (NKK CORP), 16 avril 1991 (1991-04-16) * abrégé *	1-3	
X	GB 2 351 503 A (ENTHONE OMI ; ENTHONE OMI INC (US)) 3 janvier 2001 (2001-01-03) * page 12; revendications 11-10; exemples 15,16 *	1,2,4,5	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198229 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1982-60441E XP002179000 & JP 57 094590 A (WATANABE T), 12 juin 1982 (1982-06-12) * abrégé *	6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C25D
A	US 4 898 652 A (BAMMEL BRIAN D ET AL) 6 février 1990 (1990-02-06) * exemple 17 *	4	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 octobre 2001		Van Leeuwen, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0101555 FA 598951**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-10-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 5065674	A	19-03-1993	AUCUN		
JP 03090591	A	16-04-1991	JP	2100118 C	22-10-1996
			JP	8026474 B	13-03-1996
GB 2351503	A	03-01-2001	AU	4768100 A	21-11-2000
			WO	0068464 A2	16-11-2000
JP 57094590	A	12-06-1982	AUCUN		
US 4898652	A	06-02-1990	CA	1314512 A1	16-03-1993
			DE	3705949 A1	10-09-1987
			ES	2002580 A6	16-08-1988
			FR	2595102 A1	04-09-1987
			GB	2188334 A , B	30-09-1987
			IT	1206252 B	14-04-1989
			SE	8700716 A	04-09-1987